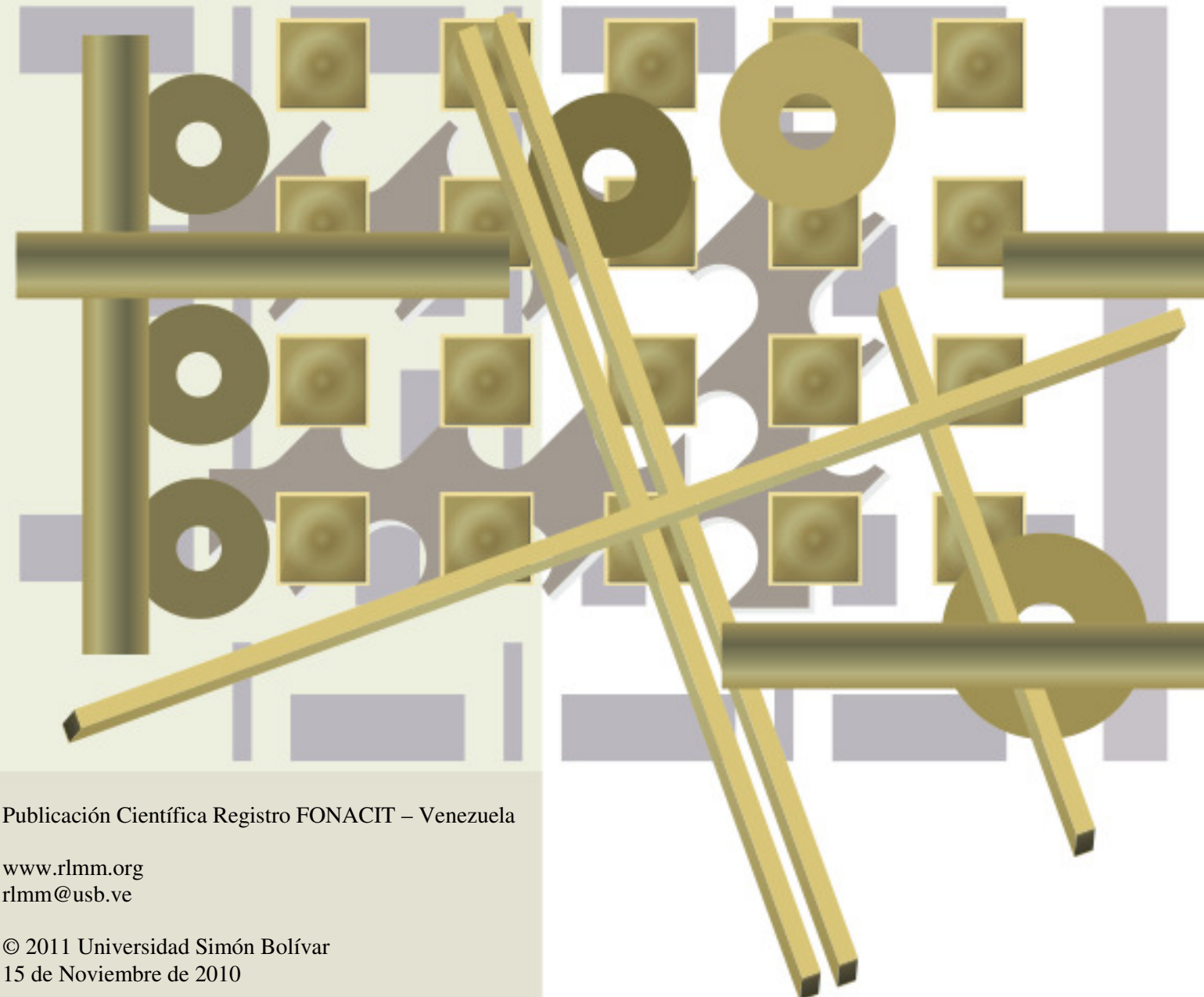


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

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

ISSN 0255-6952

Volumen 31, No. 1 (2011)

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 *Dr. Norberto Labrador*

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

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*

(Metals) Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*

(New Materials and Processes) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales *Dra. María Luisa Arnal*

(Polymers and Biomaterials) 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)

Castillo, Rudy (Venezuela)

Manero, Octavio (México)

Arenas, Freddy (Venezuela)

Codaro, Eduardo N. (Brasil)

Manrique, Milton (Venezuela)

Ballester Pérez, Antonio (España)

de Arenas, Irene (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)

Briceño, J. Mauro (Venezuela)

Gandini, Alessandro (Portugal)

Prieto, Pedro (Colombia)

Burgos Sola, José (Cuba)

González, Gema (Venezuela)

Rojas de Gáscue, Blanca (Venezuela)

Caballero, Armando (Venezuela)

Hidalgo, Benjamín (Venezuela)

Urbina de N., Caribay (Venezuela)

Camero, Sonia (Venezuela)

Hilders, Oswaldo (Venezuela)

Vallés, Enrique (Argentina)

Carda Castelló, Juan B. (España)

Lira Olivares, Joaquín (Venezuela)

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. Arnaldo T. Lorenzo*

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 31, No. 1 (2011)
CONTENTS: Volume 31 Nr. 1 (2011)

Editorial <i>RLMM</i>	1
-----------------------------	---

CONTRIBUCIONES ORIGINALES:

Kinetics Aspects of the Electrooxidation of Veratrole in Wet Acetonitrile <i>O.P. Márquez, J. Márquez, W. Cabrera, C. Borrás (Venezuela)</i>	2
Efecto de la Adición de Ferrosilicio - FeSi_2 en la Microestructura y Estabilidad del Titanato de Aluminio- Al_2TiO_5 . <i>I. Barrios de Arena y S. Cho (Venezuela)</i>	11
Mecanosíntesis de Manganitas de Lantano: Efecto de la Relación en Peso Bolas:Polvo <i>I.A Lira-Hernandez, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, L. Hernández-Cruz, F. Legorreta-García (México)</i>	20
Estimation of Thermodynamic and Kinetic Secondary Nucleation Parameters in Poly(Styrene-Co-Maleic Anhydride)/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends <i>V. Balsamo, L. Gouveia (Venezuela)</i>	26
Análisis Comparativo de Caolines de Diferentes Fuentes para la Producción de Metacaolín <i>J. Torres, R.M. de Gutiérrez, R. Castelló, C. Vizcayno (Colombia/España)</i>	35
Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos de CrN Depositados por PVD con UBM: Tecnología Eficiente y Ambientalmente Limpia <i>J.J. Olaya, U. Piratoba, S.E. Rodil (Colombia/México)</i>	44
Análise da Transmissão Óptica em Cerâmicas Ferroelétricas ($\text{PB}_{1-x}\text{LA}_x$) TiO_3 (PLT) em Função da Concentração de Lantânio <i>F.A. Londoño, J.A. Eiras, D. García (Brasil)</i>	52
Propiedades Fotoluminiscentes de Películas ZnO: A-SiO _x Obtenidas por la Técnica CVD Asistido por Filamento Caliente <i>R. López, T. Díaz, E. Rosendo, G. García, A. Copoyol, H. Juárez (México)</i>	59
Mechanical Alloying of FeCoCr <i>G. González, D. Oleszak, A. Sagarzazu, R. Villalba, L. D'Onofrio (Venezuela/Polonia)</i>	64

Characterization of Natural Rubber/Cassava Starch/Maleated Natural Rubber Formulations <i>M.N. Ichazo, C. Albano, M. Hernández, J. González, J. Peña (Venezuela)</i>	71
Implementación de la Prueba de Hartmann para el Estudio de Textura de Superficies Metálicas <i>A. Muñoz, L. Porras, S. Aquino, H. Molero (Venezuela)</i>	85
Determinación de Propiedades Mecánicas y Temperatura Máxima de Polimerización de Cementos Óseos Acrílicos Modificados con Micro y Nanopartículas de Hidroxiapatita <i>D.G. Bello, M. López Hernández, N. Brizuela Guerra (Cuba)</i>	91
Instrucciones para Autores	99
Información sobre la Revista	103



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(*Rev. LatinAm. Metal. Mater.*)

www.rlmm.org

ISSN 0255-6952

Volumen 31, No. 1 (2010)

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2010, **31** (1): 1

El presente editorial de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* corresponde al primer número publicado del volumen 31, año 2011 (primer semestre del año 2011), el cual estamos publicando por adelantado en el mes de Noviembre de 2010. En este número se presentan 12 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.

Los invitamos a visitar el sitio web de la *RLMM* en:

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

en donde encontrarán acceso gratuito a todos los artículos publicados por nuestra revista en los últimos 10 años.

Nos complace anunciar que a partir del año 2011 la *RLMM* será incluida en la base de datos EBSCO, lo cual redundará en una divulgación todavía más amplia de los artículos publicados.

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

KINETICS ASPECTS OF THE ELECTROOXIDATION OF VERATROLE IN WET ACETONITRILE

Olga P. Márquez^{1*}, Jairo Márquez¹, Wilmer Cabrera¹, Carlos Borrás²

1: Laboratorio de Electroquímica, Dpto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

2: Dpto. de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas-Venezuela

* E-mail: olgamq@ula.ve

Recibido: 12-Jun-2009; Revisado: 04-Ene-2010; Aceptado: 29-Ene-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Abstract

The electrooxidation of veratrole (1,2-dimethoxybenzene) at a platinum surface, was evaluated in dry and wet acetonitrile in tetrabutylammonium tetrafluoroborate, using in situ UV-Visible spectroelectrochemistry. As the content of water was increased, a competition between growth of polyveratrole and formation of soluble species (mainly 2,3-dimethoxybenzoacetamide) was observed. It was found that the decay rate of the cation radical formed during the electrooxidation in dry acetonitrile obeys a second order kinetics ($k_{f1} = 258 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), involving a chemical step coupled to the first electron transference with growth of polyveratrole on the electrode surface. Under wet conditions, the decay rate constant of the cation radical follows a pseudo first order kinetics ($k_{f2} = 2.40 \text{ s}^{-1}$ when measured by differential reflectance spectroscopy, DRS, and $k_{f2} = 3.25 \text{ s}^{-1}$ when measured by absorbance determinations, AD), leading to formation of soluble species diffusing to the bulk.

Keywords: Polyveratrole, Oxidation of veratrole, Electrooxidation, Conducting polymers, Electropolymerization

Resumen

Se evaluó la electrooxidación del veratrol (1,2-dimetoxibenceno) sobre una superficie de platino en acetonitrilo seco y húmedo en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, mediante espectroelectroquímica UV-Visible in situ. A medida que se aumenta el contenido de agua, se observa una competencia entre el crecimiento de poliveratrol y la formación de especies solubles (principalmente 2,3-dimetoxibenzoacetamida). Se encontró que la constante de velocidad de decaimiento del catión radical formado durante la electrooxidación en acetonitrilo seco, obedece a una cinética de segundo orden ($k_{f1} = 258 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), involucrando una etapa química acoplada a la primera transferencia electrónica, con el crecimiento de poliveratrol sobre la superficie electródica. En medio húmedo, la constante de velocidad de decaimiento del catión radical sigue una cinética de pseudo primer orden ($k_{f2} = 2.40 \text{ s}^{-1}$, cuando se midió usando espectroscopía diferencial de reflectancia, DRS, y $k_{f2} = 3.25 \text{ s}^{-1}$, cuando se midió mediante absorbancia, AD), generándose especies solubles que difunden al seno de la solución.

Palabras Claves: Poliveratrol, Oxidación de veratrol, Electrooxidación, Polímeros conductores, Electropolimerización.

1. INTRODUCCION

In the electrochemical polymerization of pyrrole in acetonitrile it has been reported that water addition increases the nucleation rate of the oxidation process and exerts a favourable action in morphology and conductivity of polypyrrole [1-5]. On contrary, in the formation of polythiophene deposited from acetonitrile solution, the presence of water is catastrophic, since it inhibits completely the electrodeposition process [6-11]. Polyveratrole is obtained when a platinum surface is immersed in a solution containing veratrole and submitted to an oxidation potential ($\sim 1.6 \text{ V}$ vs. Ag/Ag^+) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

[12-17]. It exhibits a stacking structure held by electrostatic or Van der Waals type forces that can capture supporting electrolyte counter ions. The influence of polymerization conditions (i.e. deposition potential, concentration of the monomer, nature of the supporting electrolyte) upon the mechanical and electrochemical properties of conducting polymers has been widely studied [18-27]. The effect of counter-ions, incorporated during the deposition process, has been discussed in terms of a rearrangement of the polymer, mobility of the ion during the redox reaction and conductivity of the deposits. Although some studies have been performed concerning the effect of the solvent upon

the electropolymerization process, little attention has been paid to its influence on the redox activity of the polymer itself.

Several authors have reported that films deposited from N-vinyl carbazole and other monomers [28-33] in acetonitrile, with water added, exhibit good adherence and smoothness; nevertheless, these films have lower conductivity than those grown in dry acetonitrile. The differences in conductivities have been attributed to structural transformations occurring during the polymerization process. Differences in conductive and mechanical properties of the polymeric materials can be also related to changes of the chain length. During the cycling process of the polymers, an interaction between ions and solvent occurs, and then, the presence of a nucleophilic solvents like water, could react with the cation radical or with the dication produced during the oxidation process, leading to a degradation of the material matrix.

The electrochemical formation of a trimer of veratrole (hexamethoxytriphenylene) was first reported by Beckgaard and Parker [34]. The use of a different medium (tetrabutylammonium tetrafluoroborate in anhydrous acetonitrile) and higher reaction potentials (over 1.6 V vs. Ag/Ag⁺) enabled us to observe a further reaction which is the electrodeposition of what we call polyveratrole (trimeric hexamethoxytriphenylene radical cation units that have laminar packing, as an ordered columnar phase system (similar to discotic liquid crystal). The radical cations would have parallel triphenylene rings and the BF_4^- counter ions packed compensating the positive charge of the cation radical [12].

Polyveratrole maintains its electronic/ionic conductivity in organic solution, which makes it an attractive material to be used as an electrode to follow some redox processes in these media, where metals could dissolve or react.

In this paper we are discussing, how low percentages of water (in acetonitrile, or in the supporting electrolyte) modifies both the mechanism and the kinetics of Polyveratrole formation, as well as the redox activity and stability of the material deposited under different conditions of humidity of the electrolytic medium, using electrochemical and in situ spectroelectrochemical methods.

2. EXPERIMENTAL

Solutions were prepared with acetonitrile HPLC

grade (from J. T. Baker) dried with molecular sieve (3Å). Highly pure Veratrole (Aldrich) was used without previous treatment and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) was synthesised and purified as previously reported [13]. The concentration of veratrole was always 5 mM and the experiments were performed under inert atmosphere and at room temperature (20°C). Cyclic voltammetry experiments were performed in a one compartment, three electrodes cell. The working electrode was a platinum disk (0.28 cm² geometrical area) facing a platinum coil as a counter electrode, while the reference electrode was silver/(0.01M) silver nitrate in the same electrolytic medium. The in situ UV-Vis. experiments were performed in a typical optical cell of one compartment equipped with two optical, spectroil glass windows (45° reflectivity angle). The working electrode was a platinum disc polished to mirror with alumina (from 0.3μ to 0.05μ), the counter electrode was a platinum ring held parallel to the working electrode and the reference electrode, was silver/silver nitrate. Voltammetric measurements were performed using a μ-Autolab Potentiostat from ECO CHEMIE coupled to a PC microcomputer. UV-Visible spectroelectrochemical experiments were performed using an OMA III optical system coupled to a PAR 273 Potentiostat/Galvanostat. Optical measurements were obtained using an Oriel 66184 halogen-tungsten lamp (45° incident beam angle), a detector interphase EG&G1461, a computerised optical multichannel analyser (OMA) fitted with a cooled Si diode array EG&G 1234. The IR spectra were taken with a Perkin Elmer 1725X FTIR spectrometer and Gel Permeation chromatograms with a Perkin Elmer 2600 HPLC. Micrographs were taken with an S-2500 Hitachi scanning electronic microscope coupled to an EDX Kevex Model Delta III accessory and a metallographic microscope Nikon 90577. Ultra pure water (18MΩ) from Millipore was always used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry was performed to evaluate the oxidation of veratrole in dry acetonitrile (Figure 1a) and after adding water (Figures 1b to 1d).

The first voltammetric peak corresponds to formation of the cation radical of veratrole, and it is present in both dry and wet solvent, the second one is attributable to formation of polyveratrole fibrils

(is at this potential that fibrils formation is observed by SEM) as shown in Figure 2. The third peak corresponds to a further oxidation of the species.

When adding 0.01M water (Figure 1b), only small changes are observed and abundant deposit is still formed on the platinum electrode. As the amount of water is increased to 0.1M (Figure 1c) second and third peaks are not observed and no deposit is formed under these conditions. At even higher concentration of water (1 M), only the first voltammetric peak is observed (Figure 1d) and no polyveratrole is formed. Instead, the intermediate species undergoes a chemical reaction in the bulk solution inhibiting the formation of polyveratrole and generating only soluble products. The remarkable difference observed, indicates that there is a competition between the formation of polyveratrole (nucleation and growth) and the formation of soluble species in the presence of water.

3.2 In situ UV-Visible Spectroelectrochemistry

In situ UV-Visible spectroelectrochemical measurements were performed to confirm that production of soluble species could occur simultaneously with the formation of the deposit on the electrode surface, as well as to define aspects of the reaction mechanism of veratrole in acetonitrile in the presence of water.

Figure 3 exhibits the UV-Visible spectra taken after 1.5 s of starting the experiment, showing all the absorbing species generated over each oxidation peak for several contents of water. At the first voltammetric peak, an intense signal at 520 nm is observed (scheme I), corresponding to formation of the cation radical of veratrole (reddish species). As the content of water is increased, the absorbing band at 520 nm is depressed and the signal at 640 nm, corresponding to the green material (indeed the hexamethoxytriphenylene cation radical) that grows on the electrode surface vanishes. For a content of water higher than 0.1M, the signal is not observed, suggesting that the cation radical veratrole is consumed to produce soluble species before the polyveratrole could be formed.

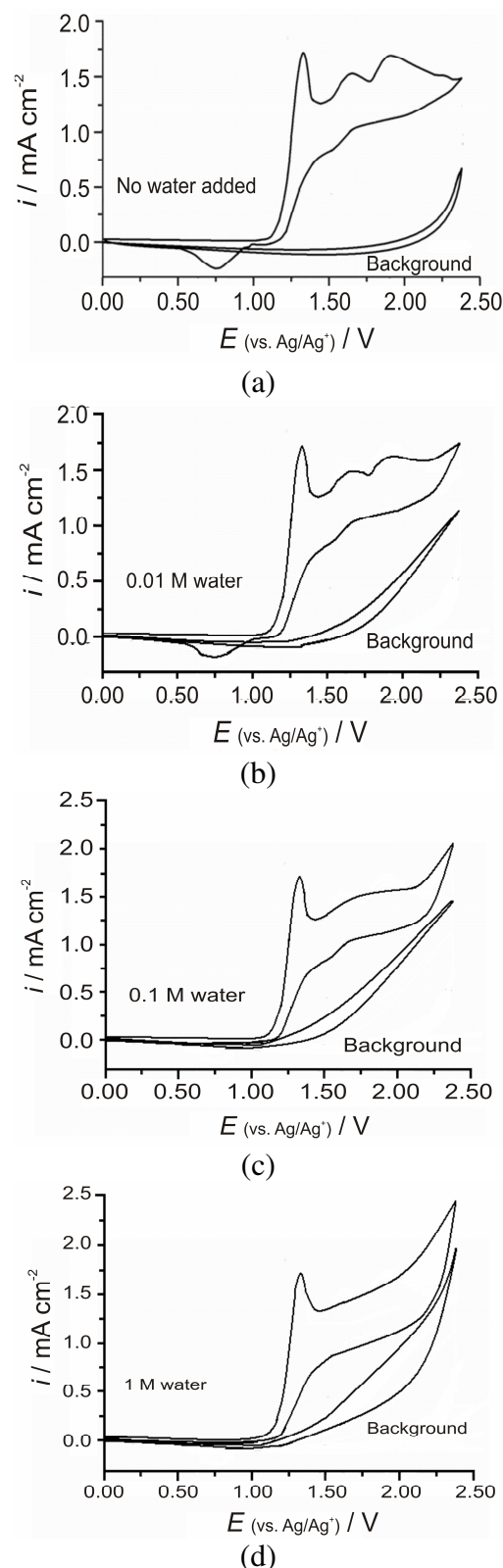
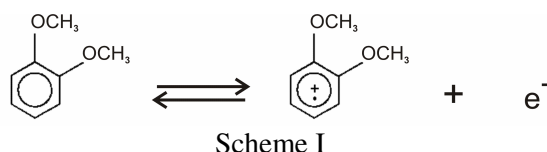


Figure 1. Cyclic voltammetry response for anodic oxidation of veratrole on Pt in acetonitrile/TBATFB at different concentrations of water: (a) No water, (b) 0.01M water, (c) 0.1M water and (d) 1M water.

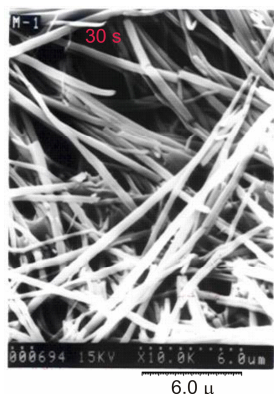


Figure 2. SEM micrograph of polyveratrole grown in dry acetonitrile/tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate on a platinum surface.

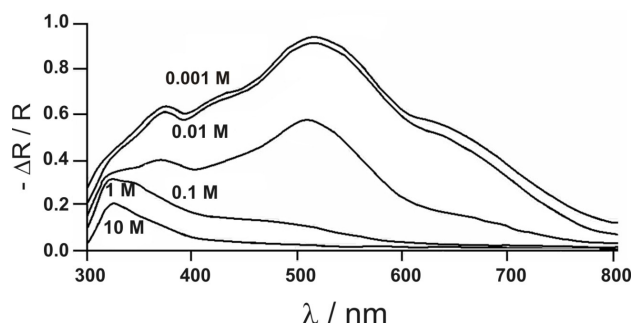


Figure 3. UV-Visible spectra taken after stepping the potential from 0.6 V to 1.28 V during 1.5 s, for different concentrations of water.

3.2.1 Differential Reflectance Spectro-electrochemistry

Differential spectra obtained at 1.52 V vs. Ag/Ag⁺, at different times after opening the circuit, for content of water lower than 0.01M is shown in Figure 4a and in Figure 4b for higher concentrations. When evaluating at open circuit the decay of the cation radical (520 nm), at low concentration of water (fig. 4a) the reaction followed a second order kinetics and $1/C - 1/C_0 = k_{f1}t$, a value of $k_{f1} = 258 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was estimated with a correlation factor of 0.9999 (Figure 5a). The spectroelectrochemical evaluation of the system at concentrations of water above 0.1M (Figure 4b) shows that the absorbing species at 640 nm (I), related to formation of the deposit vanishes as the concentration of water increases and a band at about 300 nm (II), associated to the formation of a soluble species starts to develop. A first order kinetic is then followed and $\ln(C/C_0) = k_{f2}t$ gave a value of $k_{f2} = 2.4 \text{ s}^{-1}$ with a correlation factor of 0.9995 (Figure 5b).

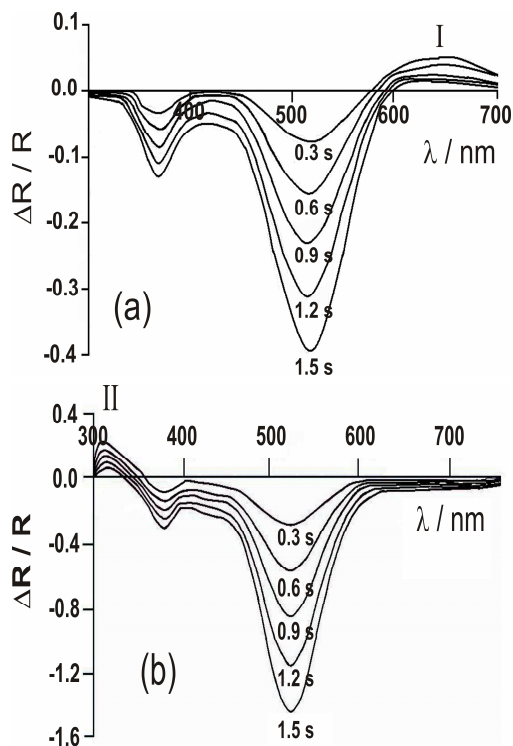


Figure 4. Differential spectra taken after opening the circuit, taking the reflectivity reference just before opening the circuit at (a) low and (b) high concentration of water.

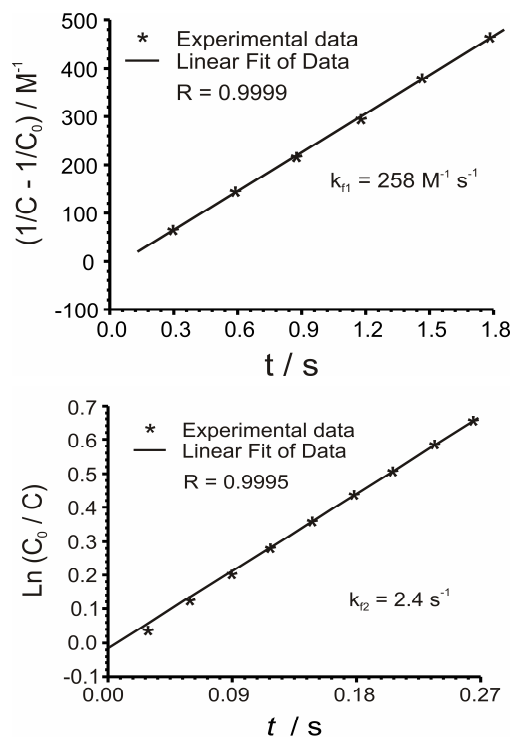


Figure 5. Kinetics of (a) Second order rate constant estimated from the decay of the species observed at 520 nm. (b) First order rate constant estimated for the formation of soluble species at about 300 nm.

3.2.2 Evaluation of the homogeneous coupled rate constant at open circuit

This homogeneous rate constant was also estimated from the spectroelectrochemical experiments (optical transients, $\Delta R/R$ vs. t) to monitor the decay of the reaction intermediates produced during the oxidation of veratrole in wet acetonitrile. Since the absorbance (A) is a parameter that is proportional to the concentration of the species under study and we have measured reflectance, we must relate it with absorbance [35].

Absorbance (A) is related to reflectance (R) by:

$$A(t) = -\ln\left(1 + \frac{\Delta R}{R}\right) \quad (1)$$

According to Beer-Lambert relationship, the absorbance can be expressed:

$$A(t) = \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{\cos\theta}\right) \int_0^\infty C(x,t) dx \quad (2)$$

Where C is the concentration of the analyte, ε is the extinction coefficient and θ is the reflectivity angle. Knowing that:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \dots \quad (3)$$

Since C is very small, the exponential in equation 2 can be expanded and a simple expression can be written:

$$A(t) = 1 - \left(\frac{2\varepsilon}{\cos\theta} \int_0^\infty C(x,t) dx\right) \quad (4)$$

For a process governed by semi infinite linear diffusion, the current density (i) is given by:

$$i = \frac{nFC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (5)$$

Where D is the diffusion coefficient. The concentration profile is then related with the current density by equation 6:

$$\int_0^\infty nFC(x,t) dx = \int_0^\infty i dt = 2nFC\sqrt{dt/\pi} \quad (6)$$

And the absorbance is:

$$A(t) = \frac{4\varepsilon nFC\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi} \cos\theta} \quad (7)$$

A plot of $A(t)$ vs. $t^{1/2}$ should be linear but, very often, a deviation of linearity is observed, probably due to the decay of the intermediate species.

Assuming that the decay follows a pseudo first order kinetics, the total amount of cation radical in the diffusion layer $Q_{(k_f)}$ at a given time (t) after switching the potential pulse, is given by:

$$Q_{(k_f)} = Q_0 - \int_0^t k_f Q_{(k_f)} dt \quad (8)$$

Where k_f is related to the total amount of cation radical in the diffusion layer at a time t , after the start of the anodic pulse; Q_0 is the amount of species that would have been present if k_f was zero. Since $A(t) = 2Q\varepsilon/\cos\theta$, we can write:

$$Q_{k_f} = A(t)_{k_f} \frac{\cos\theta}{2\varepsilon} \quad (9)$$

$$Q_0 = A(t)_0 \frac{\cos\theta}{2\varepsilon} \quad (10)$$

By substituting 9 into 8:

$$A(t)_{k_f} \frac{\cos\theta}{2\varepsilon} = \frac{\cos\theta}{2\varepsilon} [A(t)_0 - k_f] \int_0^t A(t)_{k_f} dt \quad (11)$$

and

$$A(t)_{k_f} - A(t)_0 = -k_f \int_0^t A(t)_{k_f} dt \quad (12)$$

$$k_f = -\frac{A(t)_{k_f} - A(t)_0}{\int_0^t A(t)_{k_f} dt}$$

From the optical transient, a plot of Absorbance against $t^{1/2}$ for a pseudo first order reaction (Figure 6), the homogeneous rate constant, k_{f2} , can be estimated by extrapolating the straight line within the non linear region and integrating from $A(t_0)$ and $A(t)$ the area under the line within the deviation area, using equation 13.

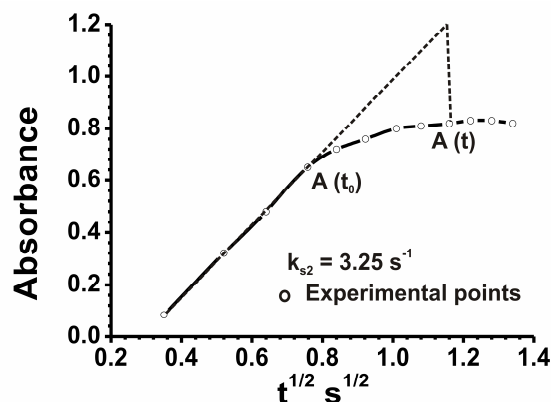
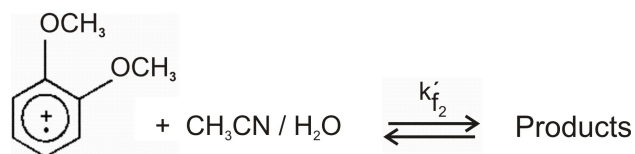


Figure 6. Plot Absorbance vs. $t^{1/2}$ for a pseudo first order kinetics, taken from the optical transient.

By comparison with studies reported in literature [25,29,31] for the synthesis of different type of polymers (polypyrrole, polythiophene, etc.) performed in the same electrolytic medium as used in this work, it was found that the water and acetonitrile molecules are able to generate in situ complex species by means of hydrogen bonds.

It is a well-known feature that water in MeCN has nucleophilic properties and, of course, may act as a nucleophile towards suitable radical cations. In the case of veratrole, the reaction shown in scheme II could be taking place.



Scheme II

The reaction rate expression for this process is:

$$v = k_{f2} [\text{CR}^{+\bullet}] [\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}] \quad (12)$$

As the concentration of the complex is expected to be higher than the concentration of the cation radical of veratrole:

$$[\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}] \gg [\text{CR}^{+\bullet}]$$

a new pseudo first order rate constant (k_{f2}) can be defined:

$$k_{f2} = k'_{f2} [\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}] \quad (13)$$

and equation 12 becomes:

$$v = k_{f2} [\text{CR}^{+\bullet}]$$

3.3 Analysis of products

From Gel Permeation Chromatography (GPC) separations (Figure 7) and FTIR (Figure 8) of the electrolysis products for oxidation of veratrole, it was found that when the content of water was higher than 0.1M, the cation radical of veratrole reacts, chemically, with the acetonitrile, undergoing a further hydrolysis to produce 2,3-dimethoxybenzoacetamide, which is the soluble product that competes with the formation of polyveratrole deposit. These results allow us to suggest the reaction mechanism shown in scheme III for the electrooxidation of veratrole in wet acetonitrile.

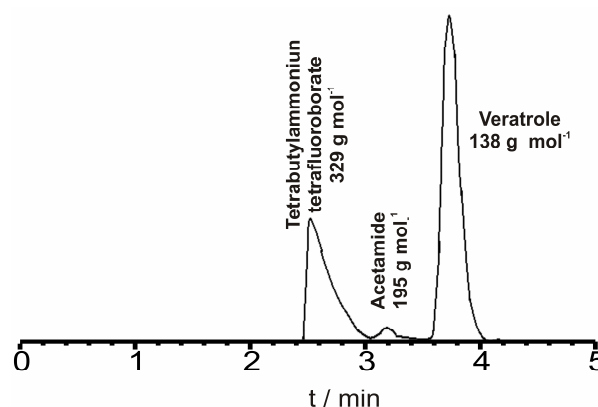
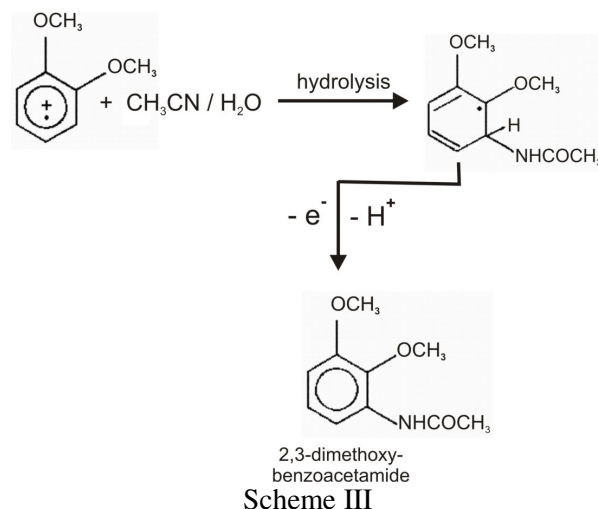


Figure 7. Gel Permeation chromatogram of the product after the electrolysis in wet solvent.

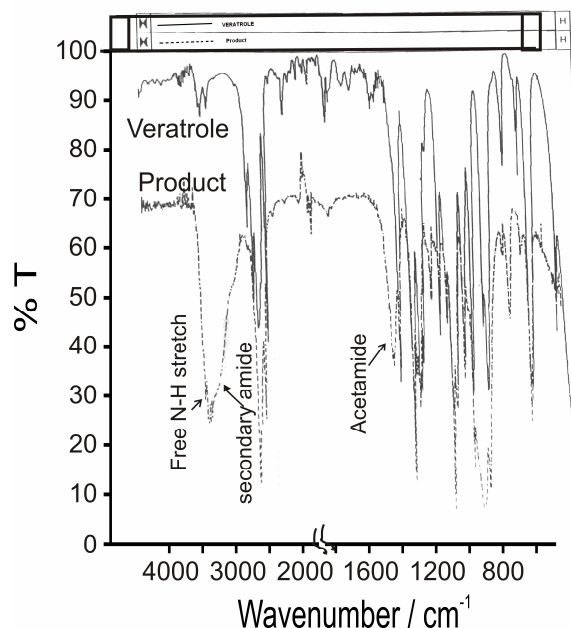
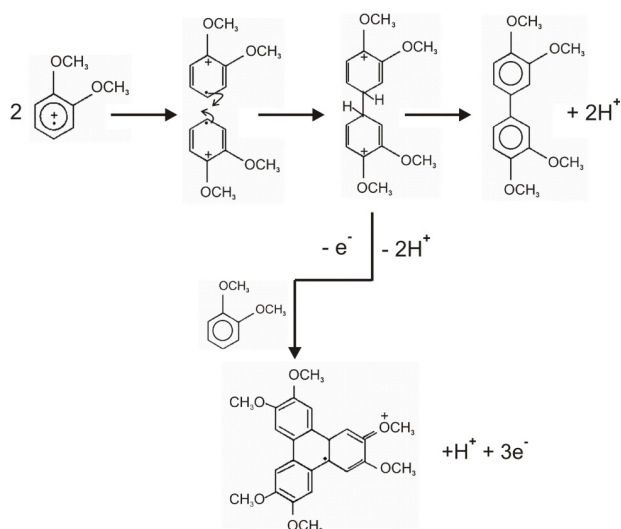


Figure 8. Infrared spectra of veratrole and the oxidation product after the electrolysis in wet solvent.

To confirm our arguments, a standard solution of benzoacetamide was prepared, in the same electrolytic solution used for the electrolyses, and *ex situ* UV-Visible spectra were taken for low concentration (Figure 9a) and high concentration (Figure 9b) of the acetamide. A signal at 246 nm (related to the electrolytic medium) that does not change when adding more acetamide and a band at 288 nm (obviously due to the benzoacetamide), since its intensity increases considerably when adding the acetamide where identified. These results allow us to suggest that the signal observed around 300 nm in Figure 6 when the circuit is open after the oxidation process, is due to formation of the 2,3-dimethoxybenzoacetamide during the chemical step coupled to the formation of the cation radical at high concentrations of water. From the electrochemical and spectroelectrochemical results it can be confirmed that variation of the amount of water in the electrolytic medium modifies the kinetics and the mechanism for the synthesis of polyveratrole an enable us to propose the mechanism shown in scheme IV.

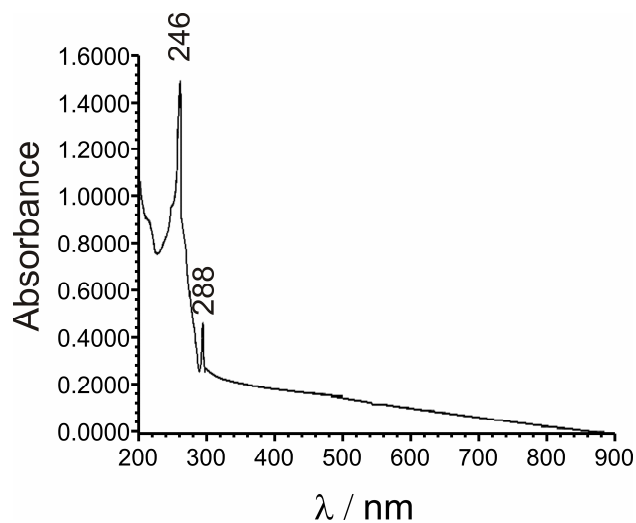


Scheme IV

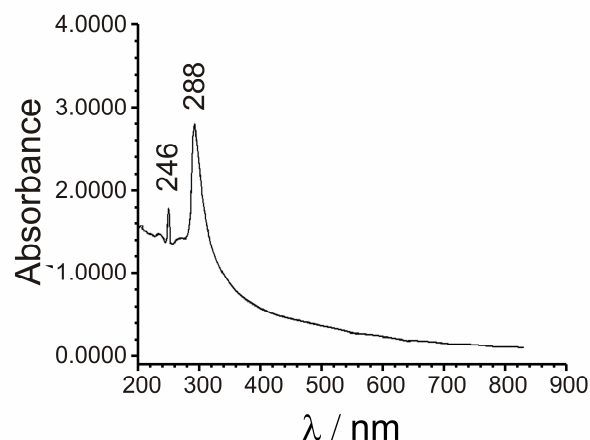
When the concentration of water is large enough (> 0.1 M), the formation of the deposit on the electrode surface diminishes and the solution turns reddish since the cation radical reacts chemically with acetonitrile and water to produce the corresponding acetamide, following the steps shown in scheme III. At low concentrations of water, the decay rate of the cation radical is the coupled chemical step, to form the dimer, following a second order kinetics with a rate constant, $k_f = 258 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. At high concentrations of water, the decay rate of the cation radical follows a pseudo first order kinetics being

the rate constant

$$k_{f2} = k'_{f2} [H_2O] = 3.25 \text{ s}^{-1}$$



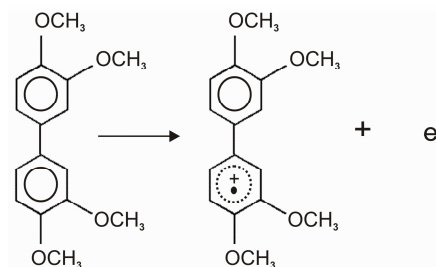
(a)

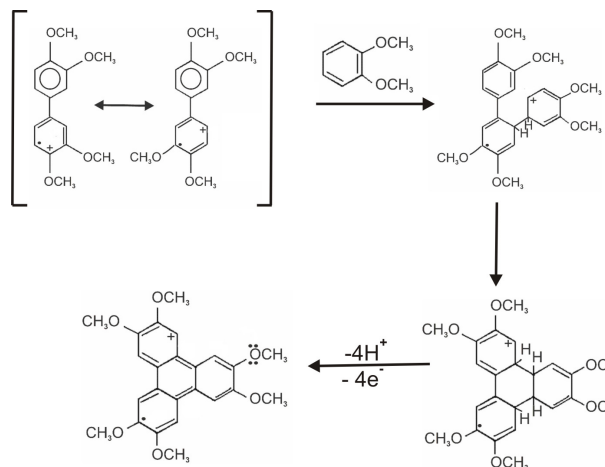


(b)

Figure 9. *Ex situ* UV-Visible taken for (a) low (b) high concentration of a standard solution of benzoacetamide

Scheme V shows the suggested pathways to produce the trimer Hexamethoxytriphenylene from the dimer of veratrole:





Scheme V

4. CONCLUSIONES

The platinum electrode, modified with polyveratrole maintains the electronic/ionic conductivity of the polymer in organic solution and that makes it attractive as a new electrode for studying some redox processes. The results show that small amounts of water in the electrolytic medium modify both the kinetics and the mechanism of the electrodeposition by a change in the route followed toward products formation. High content of water, for instance over 1M, inhibits the formation of polyveratrole, the electrode surface varies, there is no deposit growing on the electrode surface, and the nature of final products changes. The electrochemical oxidation of alkoxyaromatics in dry acetonitrile is known to follow an ECE type of mechanism. The decay of the cation radical may occur by a side chain proton loss (scheme IV) or it may go through a nitrilium ion intermediate (scheme III). Which route is followed depends on the content of water in the electrolytic medium. The oxidation in dry acetonitrile follows a second order kinetics with $k_{f1} = 258 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, a trimer cation radical is formed which associates with the counter ion of the supporting electrolyte to produce fibrils. In the presence of water, a route leading to formation of an intermediate nitrilium ion is followed (scheme III) to produce the acetamide obeying a pseudo first order kinetics with $k_{p2} = 2.4 \text{ s}^{-1}$ (DRS), $k_{p2} = 3.25 \text{ s}^{-1}$ (AD). With these results more information is added to the knowledge of the influence of polymerization conditions (deposition potential, concentration of the veratrole, the nature of the supporting electrolyte, etc.) upon the mechanical and electrochemical properties of this conducting material.

5. REFERENCES

5. REFERENCES

- [1] Wynne J. and Street G., *Macromolecules*; 1985; **18**, 2361-2368
- [2] Downard A. J., Pletcher D.; *J. Electroanal. Chem.*; 1986; **206**, 39-145
- [3] Beck F., Oberst M. and Jansen R., *Electrochim. Acta*; 1990; **35**, 1841-1848
- [4] Okuzaki H., Kondo T., Kunugi T. *Polymer*; 1999; **40**, 995-1000
- [5] Yu-Chuan L., Bing-Joe H., *J. Electroanal. chem.*; 2001; **501**, 100-106
- [6] Waltman R., Bargon J. and Díaz A., *J. Phys. Chem.*; 1983; **82**, 1459- 1463
- [7] Hillman A. and Mallen E., *J. Electroanal. Chem.*; 1987; **220**, 351-367
- [8] Zotti G. and Schiavon G., *Chem. Mater.*; 1993; **5**, 620-624
- [9] Benincori T., Consonni V., Gramatica P., Pilati T., Rizzo S., Sannicolò F., Todeschini R., Zotti G., *Chemistry of Materials*; 2001;**13**, 1665-1673
- [10] Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Berlin A., Giro G.; *Chemistry of Materials*; 2001; **13**, 43-52
- [11] Beck F., Barsch U., *Die Makromolekulare Chemie*; 2003;**194**, 2725 - 2739
- [12] Márquez O. P., Márquez J., and Ortíz R., *J. Electrochem. Soc.*; 1993; **140**, 2163
- [13] Márquez O. P. , Márquez J., Weinhold E., Millán E., *Electrochimica Acta*; 1994; **39**, 1937-1941
- [14] Márquez O. P. , Fontal B. , Márquez J. , Ortiz R. , Castillo R. , Choy M. , and Lárez C., *J. Electrochem. Soc.*; 1995; **142**, 707-712
- [15] Borrás C., Weinhold E., Cabrera W., Márquez O. P., Márquez J., and Lezna R. O., *J. Electrochem. Soc.*; 1997; **144**, 3871 - 3877
- [16] López-Rivera S.A., Fontal B., Márquez O. P., Márquez J., *Polymer Bulletin*; 2005; **54**, 291-301
- [17] Weinhold E., Márquez O. P., Márquez J. *Avances en Química*; 2007; **2**, 9-14
- [18] Tourillon G. and Garnier F., *J. Phys. Chem*; 1983; **87**, 2289-2292
- [19] Waltman R. I. and Bargon J., *Can. J. Chem. Rev.*; 1986; **64**, 76-95
- [20] Naoni K., Lien M. and Smyrl W., *J. Electrochem. Soc.*; 1991; **138**, 440-445

- [21] Rudge A., Davey J., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J. P., *J. power sources*; 1994; **47**, 89-107
- [22] Kohlman R. S., Zibold A., Tanner D. B., Ihas G. G., Ishiguro T., Min Y. G., MacDiarmid A. G., and Epstein A., *J. Phys. Rev. Lett.*; 1997; **78**, 3915 - 3918
- [23] Malinauskas A., *Synthetic Metals*; 1999; **107**, 75-83
- [24] Riande E., *Revista de Plásticos Modernos*; 2000; **534**, 644-654
- [25] Kaneto K., *Thin Solid Films*; 2001; **393**, 249-258
- [26] Otero T. F., *Revista Iberoamericana de Polímeros*; 2003; **4**, 1-32
- [27] Mellah M., Zeitouny J., Gmouh S., Vaultier M. and Jouikov V. *Electrochemistry Communications*; 2005; **7**, 869-874
- [28] Hotta S., Shimotsuma W., Takenati M. and Kohiki S., *Synth. Met*; 1985; **11**, 139-157
- [29] Papez V. and Josovicz M., *J. Electroanal. Chem*; 1994; **365**, 139-150
- [30] Skompska M., Peter L. M., *J. Electroanal. Chem.*; 1995; **383**, 43-52
- [31] Skompska M. and Peter L. M., *J. Electro-anal. Chem*; 1995, **398**, 57 - 66
- [32] Ortega J. M., *Thin Solid Films*, 2000; **371**, 28-35
- [33] Zotti G., Schiavon G., Zecchin S., Morin J. F., and Leclerc M., *Macromolecules*; 2002; **35**, 2122 -2128
- [34] Bechgaard K., Parker V. D., *J Am Chem Soc.*, 1972; **94**, 4749
- [35] Bewick A., Mellor J. and Pons S., *Electrochim. Acta*; 1980; **25**, 931- 941

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE FERROSILICIO - FeSi_2 EN LA MICROESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DEL TITANATO DE ALUMINIO- Al_2TiO_5 .

Irene Barrios de Arenas^{1*}, Seung - Am Cho².

1: Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio" (IUT-RC), Departamento de Tecnología de Materiales, Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040A. Venezuela.

2: Centro de Materiales. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. IVIC. Apartado Postal 21827, Caracas 1020A. Venezuela.

*E-mail: fredy.arenas@gmail.com

Recibido: 12-Jun-2009; Revisado: 04-Ene-2010; Aceptado: 28-Ene-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2011

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

La formación y descomposición del titanato de aluminio ha sido estudiada en mezclas equimolares de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 , con adiciones de 3-9% de Ferrosilicio industrial como estabilizador estructural del Al_2TiO_5 . Se analizó la evolución microestructural bajo las condiciones: (a) después de la sinterización por reacción en estado sólido de Al_2O_3 y TiO_2 sin y con adición de ferrosilicio y (b) después de 100 horas de tratamiento térmico a 1100°C . Se utilizaron imágenes composicionales de microscopía electrónica de barrido, generadas por electrones retrodispersados. Para determinar las fases estructurales y la composición química se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) respectivamente. En la muestra patrón, es decir, sin aditivo, se observó la formación del titanato de aluminio junto con TiO_2 y Al_2O_3 sin reaccionar; así como, porosidad y agrietamiento característicos de la sinterización reactiva de este tipo de material. Los espectros de DRX de las muestras con ferrosilicio, muestran su efecto en la formación del Al_2TiO_5 y un leve efecto estabilizador en su descomposición al ser sometidas al tratamiento térmico.

Palabras Claves: Titanato de Aluminio, estabilización térmica, ferrosilicio, sinterización reactiva, imagen por electrones retrodispersados.

Abstract

The Al_2TiO_5 formation and decomposition has been studied in equimolar mixtures of Al_2O_3 - TiO_2 powders, with 3-9 wt% industrial ferrosilicon additions as Al_2TiO_5 structural stabilizer. The microstructure evolution under the conditions: (a) solid state reaction sintering of Al_2O_3 and TiO_2 without and with FeSi_2 additions and (b) after 100 hours heat treatment at 1100°C . They were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in backscattering electron mode imaging (BSEI). X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques were used to determine structural phases and chemical composition respectively. The pattern sample, this means, without FeSi_2 , showed aluminum titanate with unreacted TiO_2 and Al_2O_3 and the characteristic microcracking and micropores due to reactive sintering were observed. XRD patterns of samples with ferrosilicon evidenced the effect of this addition on the Al_2TiO_5 formation and a minor structural stabilizing effect on Al_2TiO_5 decomposition in the heat-treated samples.

Keywords: Aluminum titanate, thermal stabilization, ferrosilicon, reactive sintering, backscattering electron mode imaging.

1. INTRODUCCION

El Titanato de Aluminio, Al_2TiO_5 , es una cerámica de gran interés para aplicaciones tecnológicas debido a: su bajo coeficiente de expansión térmica ($1-1,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), su excelente resistencia al choque térmico ($\approx 500 \text{Wm}^{-1}$) y su baja conductividad térmica ($\approx 1,5 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [1-2]. Este material es preparado convencionalmente por sinterización reactiva de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 . Presenta dos problemas

importantes: en primer lugar su inestabilidad termodinámica, ya que se descompone por efecto de una transformación de tipo eutectoide, por debajo de 1280°C , en Al_2O_3 y TiO_2 y segundo, su baja resistencia mecánica relacionada con un extenso microagrietamiento producto de la anisotropía en la expansión térmica de los ejes cristalinos, la cual es suficiente para exceder la resistencia a la fractura intrínseca del material. Por esta razón, se requiere estabilizar la estructura mediante el uso de aditivos

que preferiblemente formen solución sólida con el titanato de aluminio, sin afectar su baja expansión térmica.

Se han estudiado diferentes rutas de preparación del Al_2TiO_5 a partir de alkóxidos por el método sol-gel con adiciones de mullita, obteniendo una disminución del agrietamiento y un aumento de la resistencia del material [3]. Igualmente se han utilizado métodos de precipitación y co-precipitación con adiciones de ZrO_2 , BaO y ZrSiO_4 , obteniéndose un aumento en la estabilidad térmica [4]. Estudios en atmósferas diferentes al aire han demostrado que el Al_2TiO_5 se descompone en un porcentaje mayor a 90% cuando es sometido 4 horas a 1100°C , en vacío (10^{-4} Torr) [5,6].

Adiciones como Fe_2O_3 , MgO ó SiO_2 han sido estudiadas, los dos primeros forman estructuras del tipo pseudobrookitas Fe_2TiO_5 y MgTi_2O_5 formando soluciones sólidas completas con el Al_2TiO_5 [7-10]. El SiO_2 tiene solubilidad limitada [11]; sin embargo, adiciones hasta un 3% en peso producen un ligero aumento de la resistencia mecánica debido a pequeñas cantidades de fase líquida que favorece la densificación; mientras que por encima del 3% ocurre un crecimiento excesivo del grano que va en detrimento de la resistencia mecánica [12].

El comportamiento de los defectos en Al_2TiO_5 se ha investigado usando técnicas de simulación atómica por computación para determinar los mecanismos que permiten la estabilización por intermedio de aditivos, obteniéndose que un exceso de TiO_2 y/o adiciones de MgO estabilizan el material [13]. En el primer caso, la solubilidad del TiO_2 se compensa por intersticiales de oxígeno o vacancias de aluminio y en el segundo caso, la solubilidad del MgO se auto-compensa con intersticiales de magnesio.

La escasa mojabilidad del titanato de aluminio por metales distintos al Hierro, permite su uso en componentes como tubos de succión, canales, tapones, cucharas, protectores de termopares, lanzas de insuflado de gas, utilizados en la metalurgia de no férreos [14-16].

Kato *et al.* [17] encontraron en 1980 que la reacción de transformación eutectoide del Al_2TiO_5 a 1280°C tiene la siguiente relación de energía libre de formación:

$$\Delta G^\circ (\text{Al}_2\text{TiO}_5) = 17.000 - 10,95T \quad (1)$$

De acuerdo a la ecuación (1), la formación del material depende del componente entrópico, $\Delta S^\circ T$ (en K). Navrotsky [18] relaciona esta “estabilización por la entropía” con el desorden del retículo catiónico de las pseudobrookitas. El Al_2TiO_5 como se ha demostrado con otras pseudobrookitas, tendría la posibilidad de ser estabilizado entrópicamente con ciertas contribuciones al desorden catiónico [19]. Es posible que el efecto positivo de la entropía pueda ser reforzado con una entropía adicional en términos de mezclado, por la formación de soluciones sólidas con el titanato de aluminio. Se ha determinado empíricamente que soluciones sólidas que contienen Fe^{+3} y Mg^{+2} , disminuyen la temperatura de descomposición, es decir, aumentan la estabilidad térmica del material. Por el contrario, soluciones sólidas con Cr^{+3} promueven una mayor temperatura de descomposición, es decir, reducen la estabilidad [20].

En vista de la importancia de la estabilización del Al_2TiO_5 , en este trabajo se plantea el uso como estabilizador estructural de 3-9% de Ferrosilicio (FeSi_2), nacional en mezclas equimolares de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 . Su efectividad se analizó mediante la evolución microestructural ocurrida bajo las siguientes condiciones: (a) después de la sinterización por reacción en estado sólido de Al_2O_3 y TiO_2 sin y con adición de ferrosilicio y (b) después de 100 horas de tratamiento térmico a 1100°C .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las composiciones.

Las materias primas utilizadas: alúmina Al_2O_3 de Alcoa A-16SG (>99,7% pureza), titania TiO_2 de Across (>99,5% pureza) y Ferrosilicio grado industrial (56,2% FeSi_2 , 43% Si; $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$ en peso).

La mezcla equimolar de polvos submicrométricos de Al_2O_3 y TiO_2 se realizó por vía húmeda en etanol. El ferrosilicio se incorporó en diferentes porcentajes: 3, 6 y 9% en peso. Las mezclas de las materias primas fueron compactadas uniaxialmente a 300 MPa en matriz de acero. La sinterización de los compactos se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1450°C , con meseta durante 3 horas y, posterior velocidad de enfriamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente.

2.2. Caracterización

Los compactos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con generación de imágenes composicionales por electrones retrodispersados (ERD) y análisis químico por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) incluyendo barridos lineales.

Las probetas fueron sometidas a tratamientos térmicos durante 100 horas a una temperatura de 1100°C, con el objetivo de estudiar la descomposición térmica de las composiciones estudiadas. Esta descomposición se evaluó mediante el cálculo del porcentaje de la fase Al_2TiO_5 presente en cada composición, antes y después del tratamiento térmico. Se utilizó el método del patrón interno [21], donde se establece una relación entre las intensidades de las principales señales de silicio, titanato aluminio, alúmina y titania partiendo de composiciones conocidas como patrones de calibración. Para la cuantificación se agregó a cada composición a ser analizada, 50% en peso de polvo de silicio de alta pureza, y se seleccionaron los picos: Si (111), Al_2TiO_5 (023), Al_2O_3 (104) y TiO_2 rutilo (101).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evaluación de fases cristalográficas y análisis microestructural.

La figura 1 muestra el difractograma de DRX correspondiente a la formación del Al_2TiO_5 , las líneas verticales (en gris), que se encuentran a valores de 2θ determinados, identifican las diferentes fases y su altura está relacionada con la intensidad correspondiente a los datos del Centro Internacional de Difracción (PCPDF). Se evidencia que la temperatura y tiempo utilizados, son suficientes para que ocurra la reacción de obtención casi completa del titanato de aluminio (identificado con $\blacktriangle$ en la figura), ya que las señales más importantes corresponden a las de este compuesto; sin embargo, existe una mínima cantidad de alúmina ($\square$) y titania ($\circ$) sin reaccionar. En el espectro de difracción después del tratamiento térmico (fig. 1b), se observa que el titanato de aluminio se descompuso en su totalidad, apareciendo sólo las señales de Al_2O_3 ($\square$) y TiO_2 ($\circ$).

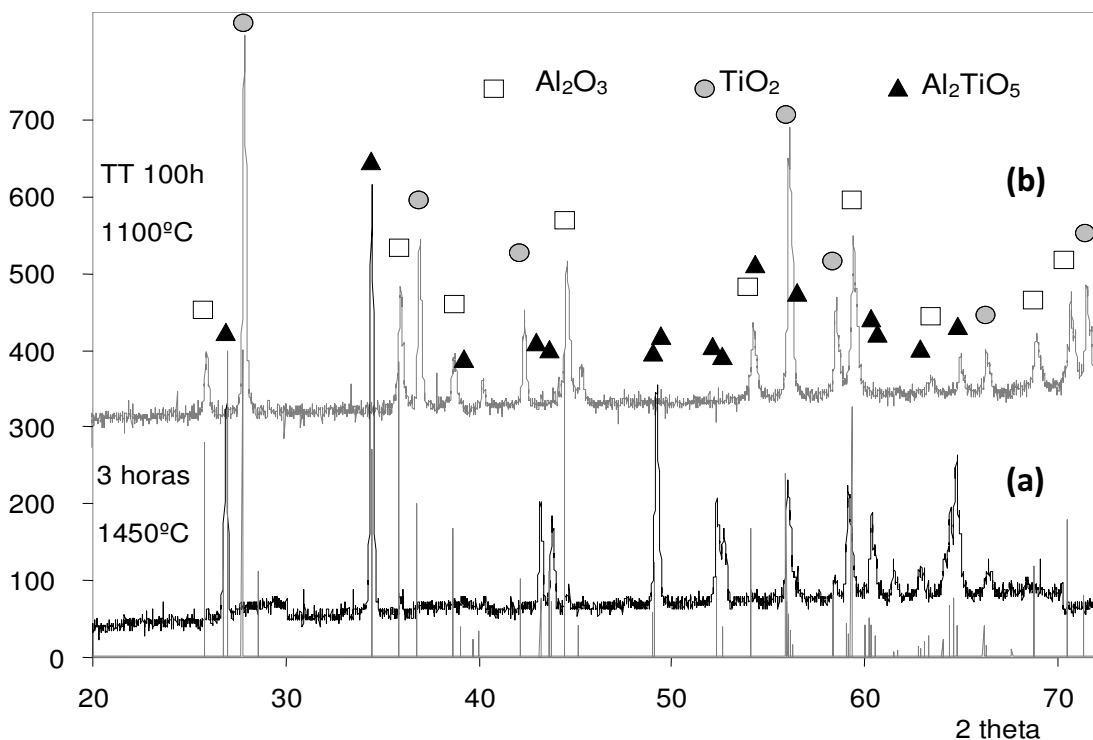


Figura 1. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 , sin adición, sinterizada a 1450°C por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 sin adición, sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

En la figura 2, se puede observar que en la formación del Al_2TiO_5 con los diferentes porcentajes de FeSi_2 , sólo aparecen las señales correspondientes al titanato de aluminio; sin embargo, se presume una reacción incompleta donde el Al_2O_3 y el TiO_2

residuales, son utilizados en reacciones adicionales que ocurren para la formación del Al_2SiO_5 y el $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$, este último producto del eutéctico ternario, entre Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 .

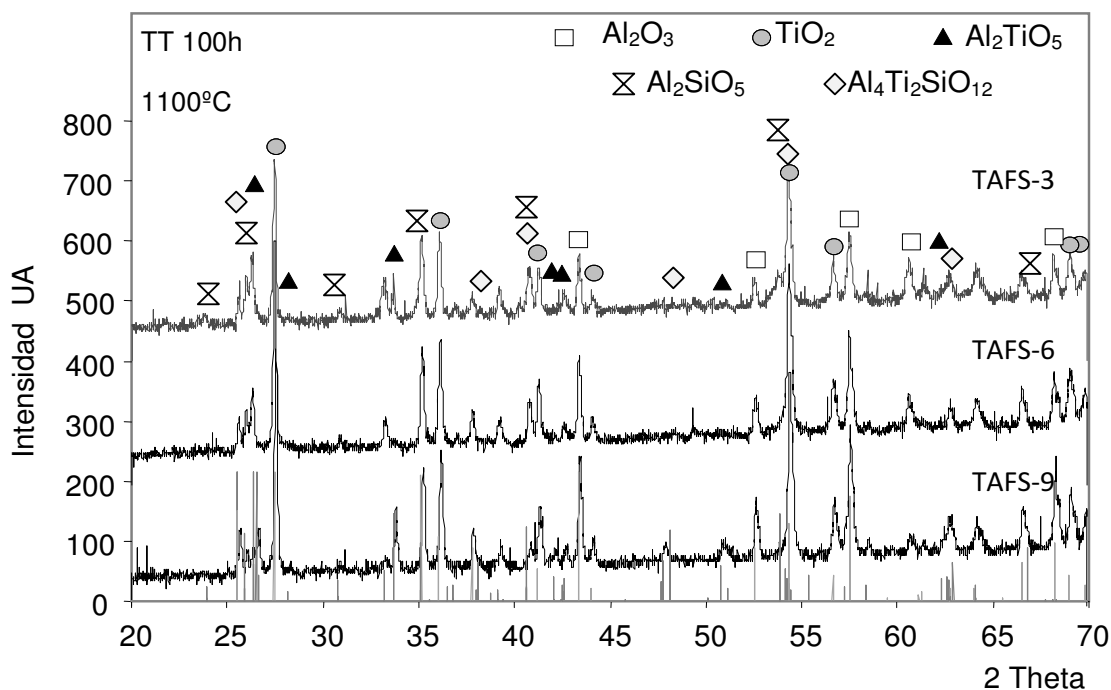


Figura 2. Difractograma de rayos X (DRX): de polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 , con adición de 3,6 y 9% de FeSi_2 , sinterizada a 1450°C por 3 horas.

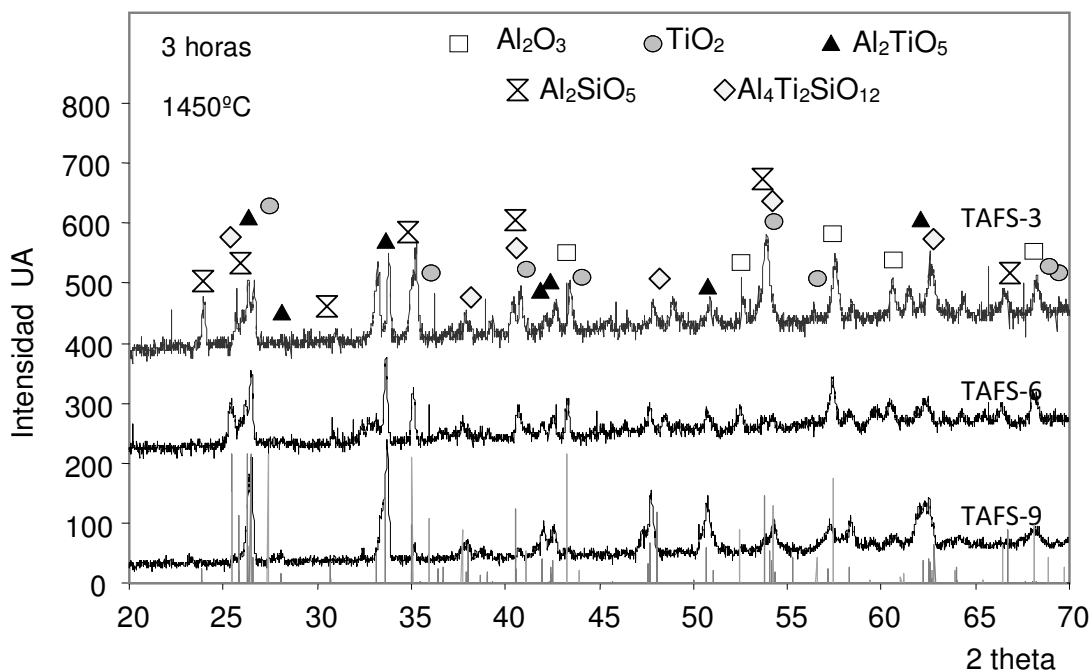


Figura 3. Difractograma de rayos X (DRX): Al_2TiO_5 con adición de 3,6 y 9% de FeSi_2 , sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

El ligero efecto que tiene el aditivo en la estabilización, se muestra en la figura 3, las señales de titanato son mínimas comparadas con las de los productos de descomposición Al_2O_3 y TiO_2 , esto indica que sólo parte de los iones de Fe del FeSi_2 reaccionan y sustituyen los iones de Al^{+3} , contribuyendo muy poco al desorden catiónico [19].

Tabla 1. Porcentaje de fases en la formación y descomposición del Al_2TiO_5 calculado por el Método del Patrón interno en DRX.

<i>Formación de Al_2TiO_5 Sinterizado a 1450°C/ 3horas</i>			
FeSi_2	TiO_2	Al_2O_3	Al_2TiO_5
%	% S.R.	% S.R.	Formado
3	21,3	27,0	51,7
6	19,8	25,1	55,1
9	16,9	21,5	61,6
<i>Descomposición de Al_2TiO_5 luego de T.T. a 1100°C/100 horas</i>			
FeSi_2	TiO_2	% Al_2O_3	Al_2TiO_5
%	%D.	%D.	Restante
3	39,01	44,33	16,66
6	36,26	43,13	20,61
9	31,20	42,36	26,44

(%S.R.) = % sin reaccionar; (%D) = % descompuesto

En la tabla 1 se presenta la cuantificación de fases en la formación y descomposición del titanato de aluminio con el aditivo. Se observa claramente que, la formación de titanato de aluminio aumenta con el contenido de aditivo mientras que en la estabilización el efecto es mínimo, ya que no se logra estabilizar un alto porcentaje del titanato formado

En la figura 4 se muestra la imagen del titanato de aluminio sin aditivo, luego de la sinterización de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 en aire por 3 horas a 1450°C, la imagen fue tomada por MEB-BSE, que permite diferenciar las fases presentes según su densidad electrónica, a mayor densidad mayor brillo, lo que permite determinar una fase matriz gris claro, y dos fases aisladas una gris oscuro y una blanco brillante.

Además, se observa la extensa porosidad producto de la formación del titanato de aluminio, que ocurre por nucleación y crecimiento, con la difusión de las especies reaccionantes [22] y las microgrietas características de este material, que se generan durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización, por la relajación de las tensiones

térmicas entre los granos adyacentes de distinta orientación, debidas a la fuerte expansión térmica en los ejes cristalinos [23].

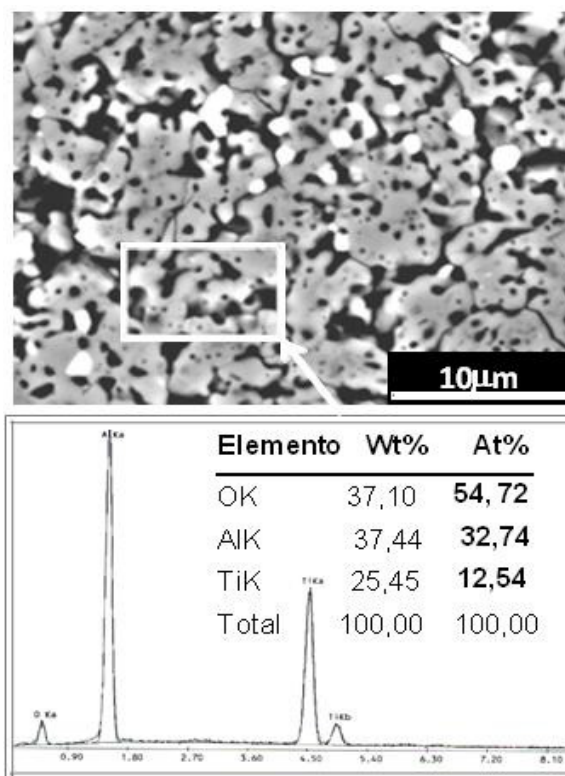


Figura 4. Fotomicrografía de MEB en modo de electrones retrodispersados (BSE) de la muestra patrón de Al_2TiO_5 sin aditivo, sinterizada a 1450°C por 3 horas. El análisis químico elemental por espectroscopía de rayos X, (EDX) corresponde al área señalada en la matriz.

Morfológicamente, se identificó: la fase gris clara porosa como titanato de aluminio, la fase redondeada blanca como titania sin reaccionar y la fase gris oscura irregular como alúmina sin reaccionar. Además, la presencia de zonas negras que corresponden a la porosidad y microgrietas típicas de este tipo de material.

Para identificar las fases se utilizó análisis elemental por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, (Fig.4 y 5). El resultado del análisis elemental en zonas puntuales, se observa en la Figuras. 5(a) y (b) para TiO_2 y Al_2O_3 respectivamente.

Como en el caso del titanato de aluminio la relación atómica obtenida es bastante aceptable, si se considera la influencia de la matriz, para definir dichas morfologías a las fases analizadas

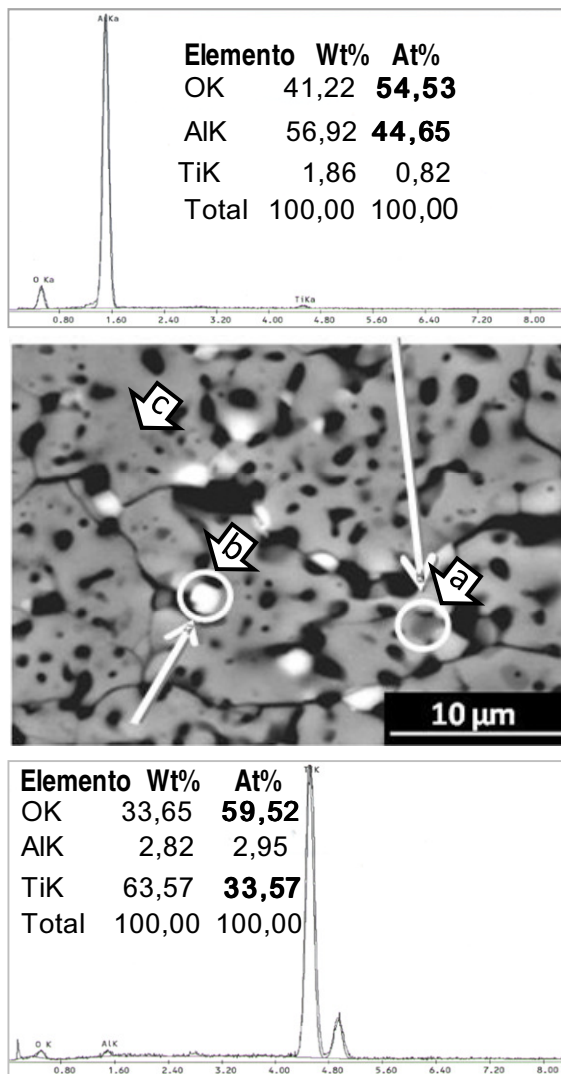


Figura 5. Detalle de la muestra patrón de titanato de aluminio sin aditivo, (MEB/BSE). El análisis puntual elemental (EDX), corresponde a las fases remanentes o sin reaccionar de (a) Al_2O_3 y (b) TiO_2 , y la matriz de Al_2TiO_5 , identificada anteriormente.

La presencia de fases sin reaccionar, observada en las imágenes previas, se debe a la cinética de reacción de formación del titanato de aluminio, la cual está gobernada por un proceso de nucleación y crecimiento de los granos de Al_2TiO_5 y, finalmente por la difusión de los reactantes remanentes a través de la matriz, esto controlado por una difusión muy lenta de las especies reaccionantes (figura 6), como fue encontrado por: Hennicke *et al.*, [24] y Wohlfrohm *et al.*, [2]. Existe una diferencia entre la intercara de Al_2TiO_5 con Al_2O_3 o TiO_2 que es el resultado de los diferentes grados de anisotropía en las energías superficiales respectivas

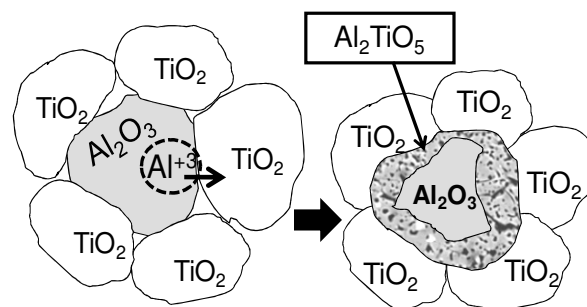


Figura 6. Representación gráfica del intercambio de las especies reaccionantes para la formación del titanato de aluminio, con énfasis en la difusión y las fases remanentes

Se seleccionó una partícula de titania remanente (figura 7), al inicio del barrido ambas señales están mezcladas luego al acercarse a la partícula crece la señal de Ti y decrece la de Al.

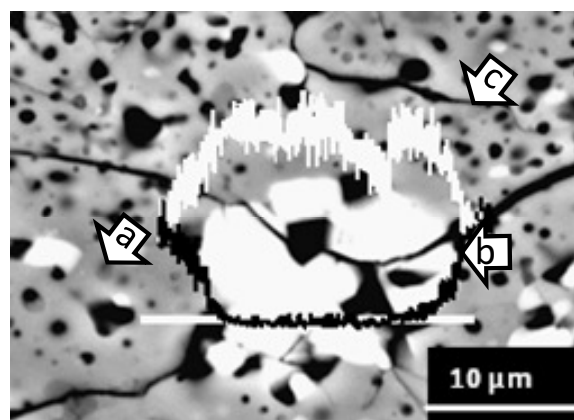


Figura 7. Análisis por Barrido Lineal en muestra de Al_2TiO_5 , sobre partícula blanca brillante que muestran el efecto de la difusión en la formación de este compuesto, para el caso del TiO_2 remanente. La línea blanca en esta figura corresponde al barrido lineal de Ti, y la negra al de Al. Fases: (a) Al_2O_3 y (b) TiO_2 , (c) matriz de Al_2TiO_5 .

Igualmente en presencia de una partícula remanente de Alúmina como puede verse en la figura 8, al inicio del barrido se alcanza una partícula blanca brillante de titania, repitiéndose el comportamiento anterior, y luego al acercarse a la alúmina, la señal de Al aumenta y la señal de Ti disminuye, hasta volver a la matriz donde se mezclan las señales.

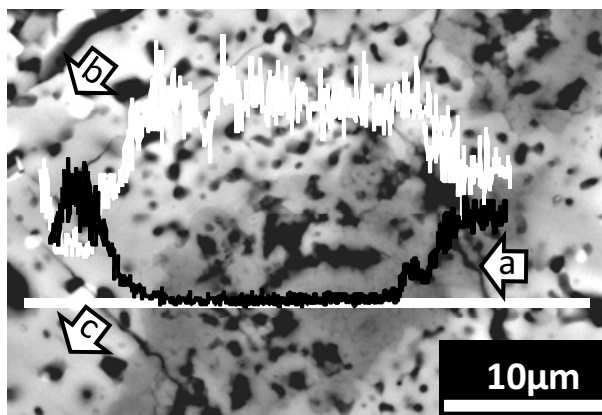


Figura 8. Análisis por Barrido Lineal en muestra de Al_2TiO_5 sobre fase gris oscura embebida en la matriz, que muestran el efecto de la difusión en la formación de este compuesto, para el caso de la alúmina remanente. La línea blanca en esta figura al contrario que en la fig.7 corresponde al barrido lineal de Al y la negra al Ti. Fases: (a) Al_2O_3 y (b) TiO_2 , (c) Al_2TiO_5 .

Aparentemente, las inclusiones de Al_2O_3 tienen un enlace más relajado que el TiO_2 al avance del frente de Al_2TiO_5 , por lo que los resultados de Freudenberg *et al.* [22], sugieren que las especies Al^{3+} deben ser transportadas a través de la capa de TiO_2 y es esta la especie, que controla la formación del titanato de aluminio.

Esto, fue también encontrado por Yan *et al.*, [25], quienes estudiaron la difusión del Al en TiO_2 policristalino dopado con Nb; calculando la difusividad del Al obteniendo un valor de:

$$D_{\text{TiO}_2}^{\text{Al}} \approx 10^{-11 \pm 0,5} (\text{m}^2/\text{s}) \quad (2)$$

a diferencia del valor encontrado por Freudenberg [1], para la difusión del Al en el Al_2TiO_5 , con un valor de:

$$D_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}^{\text{Al}} \approx 10^{-14,2 \pm 1,5} (\text{m}^2/\text{s}) \quad (3)$$

Ambos valores fueron determinados a la misma temperatura, lo que indica que al Al se le facilita el transporte a través del TiO_2 , siendo esta la especie controlante. Por cada cuatro (4) Al^{3+} que entran en el TiO_2 reaccionan o se desplazan tres (3) Ti^{4+} , dando lugar a la formación de dos (2) moles de Al_2TiO_5 .

La etapa final de la reacción corresponde a la eliminación controlada por difusión lenta a través del titanato de aluminio formado, de las “partículas sin reaccionar” (Al_2O_3 y TiO_2), atrapadas durante el crecimiento inicial de las celdas de Al_2TiO_5 .

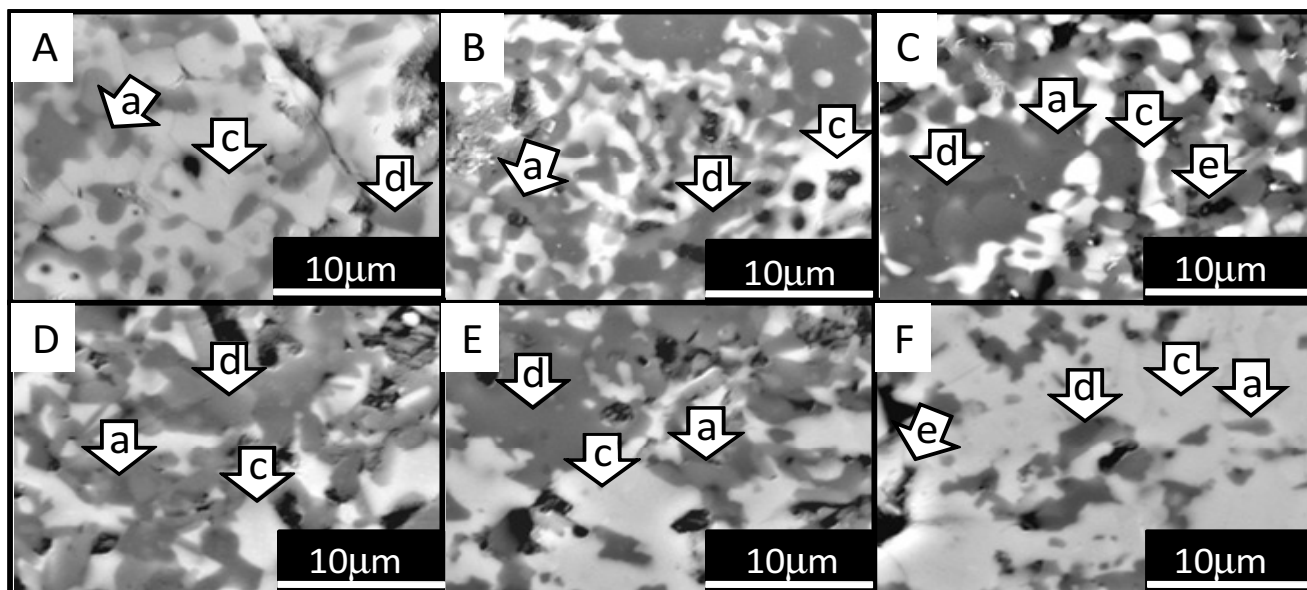


Figura 9. Imágenes MEB-BSE: polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 con adición de 3,6 y 9% de FeSi_2 antes (2A, 2B y 2C) y después del tratamiento térmico (2D, 2E, y 2F) respectivamente, sinterizadas a 1450°C por 3 horas y sometidas a 1100°C / por 100 horas. Fases presentes: (a) Al_2O_3 , (b) TiO_2 que desaparece por completo, (c) Al_2TiO_5 , (d) fase ternaria de $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$, (e) fase con Fe.

En la figura 9, se compara microestructuralmente el efecto de la adición de 3, 6 y 9% en peso de ferrosilicio (56,2%FeSi₂, 43%Si; SiO₂+Fe₂O₃<1 %) antes y después del tratamiento térmico, para verificar la estabilización alcanzada. En las figuras. 9(a-c) se observa para cualquier porcentaje de adición de Ferrosilicio la presencia de Al₂O₃ residual (a), identificada por EDX puntual. No se encontró el TiO₂ (b), porque reacciona completamente para formar la matriz de Al₂TiO₅, fase clara identificada con la letra (c). El eutéctico ternario Al₄Ti₂SiO₁₂ determinado por DRX, se identificó

mediante análisis químico semicuantitativo por EDX (figura 10), como una fase de tono gris oscuro (d). El volumen presente de esta fase aumenta con el porcentaje de aditivo por la presencia de SiO₂ en exceso, por la oxidación del Si, presente en el ferrosilicio al sinterizar en atmósfera oxidante. Por último, se detectó una fase con Fe (más oscura, figura 10) identificada con la letra (e).

En las figuras 9(d-f) se observan las microestructuras del material tratado térmicamente. La cantidad de Al₂TiO₅ sin descomponerse aumenta con el porcentaje de adición de Ferrosilicio.

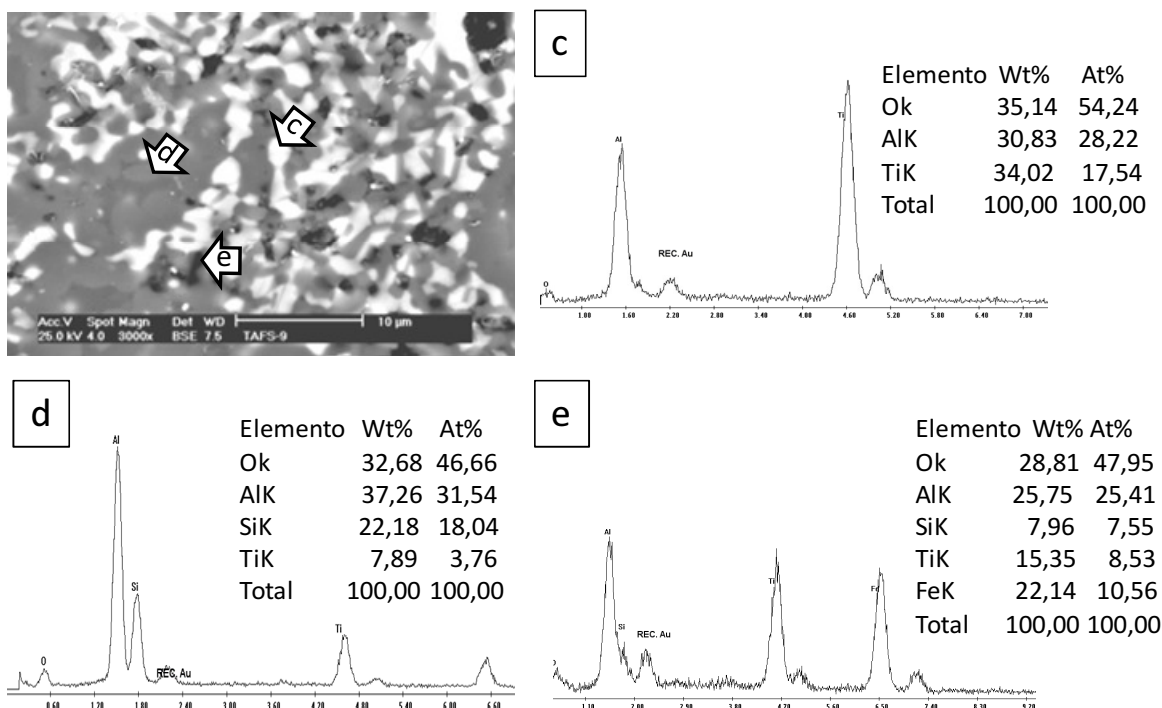


Figura 10. Detalle de la muestra sin T.T. con 9% ferrosilicio, y análisis por EDX de las fase matriz de Al₂TiO₅ (c), de las nuevas fases presentes: la fase gris oscuro: el eutéctico ternario Al₄Ti₂SiO₁₂ (d) y de la fase con Fe (e).

5. CONCLUSIONES

- El ferrosilicio utilizado como aditivo estabilizador probó tener un efecto beneficioso en la formación del Al₂TiO₅; sin embargo, los iones de Fe que reaccionan para contribuir al desorden catiónico, no son suficientes para lograr una estabilización total.
- La presencia de las especies reaccionantes remanentes, fue estudiada utilizando análisis de

barrido lineal. Los resultados obtenidos muestran claramente un gradiente de composición que se debe a la difusión de las especies a través de la matriz. Existe una diferencia entre la intercara de Al₂TiO₅ con Al₂O₃ o TiO₂ que es resultado de los diferentes grados de anisotropía en las energías superficiales respectivas y aunque no existe un acuerdo de los mecanismos de transporte que ocurren. Los resultados microestructurales

inducen a pensar que la eliminación de las partículas remanentes debe proceder por difusión volumétrica a través de la matriz de Al₂TiO₅. Esto explicaría el gradiente de composición observado, así como, la lentitud del proceso de eliminación, que conlleva a la presencia de estas partículas sin reaccionar.

- Las microestructuras obtenidas en las diferentes composiciones, muestran la presencia de un exceso de SiO₂ que promueve la aparición de una fase líquida que da lugar a un eutéctico ternario entre SiO₂-Al₂O₃-TiO₂, corroborado por DRX. El Fe proveniente del aditivo, en primer lugar, formó una fase en conjunto con Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂ y de acuerdo a la estabilización observada del Al₂TiO₅ luego del T.T., se concluye que una fracción de iones de Fe entraron en la estructura de la pseudobrookita de este titanato.

6. AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al FONACIT, por el soporte financiero para la realización de este trabajo a través del Proyecto S1-97001800.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Freudenberg B, Mocellin A, *J.Mat. Sci.* 1990; **25**: 3701-3708.
- [2] Wohlfrohm H, Epicer T, Moya JS, Pena P, Thomas G, *J. Euro. Ceram. Soc.* 1991; **7**: 385-396.
- [3] Lee HI, Jeong JY, Lee HM, *J. Mat.Sci.*, 1997; **32**(21): 5687-5695. 3
- [4] Nagano M, Nagashima S, Maeda H, Kato A, *Ceram. Intern*, 1999; **25**(8): 681-687.4
- [5] Oo Z, Low IM, O'Connor BH, *Physica B: Condensed Matter*, 2006; **385-386**(Parte 1): 499-501
- [6] Low, I. M.; Smith, R. I.; Philips, D. N. (Eds.) *Proceedings of AUSCERAM 2002* 30 sep.-4 oct. 2002. Perth W.A. pp 175-176
- [7] Brown I, Mc gavin D, *Fourth Euroceramics. Vol 4*, Italia, editorial Faenza, 1994, p. 487-492.
- [8] Buscaglia V, Nanni P, Battilana G, Alipradi G, Carry C, *J. European Ceram. Soc.* 1994; **13**(5): 411-417.
- [9] Buscaglia, V.; Alvazzi, M.; Nanni, P.; Leoni, M.; Bottino, C.: *Ceramics Charting The Future*. Edit. P. Vicenzini, Techna Srl. (1995) 1867-1875.
- [10] Buscaglia V, Carracciolo F, Leoni M., Nanni P, Viviani M, Lemaitre J, *J. Mater. Sci* 1997; **32**(24):6525-6531
- [11] Ishitsuka M.; Sato T, Endo T, Shimada M., *J. Am. Ceram. Soc* 1987; **70**(2): 69-71.
- [12] Thomas, H, Stevens R, *Br. Cer. Trans. J* 1989; **88**: 184-190.
- [13] Grimes RW, Pilling J, *J. Mat Sci* 1994; **29**(8): 2245-2249.
- [14] Nink H, Keller H, Krauth A, *Giesserei* 1977; **64**: 282-283.
- [15] Krauth A, *Umschau* 1983; **83**: 3335-3336.
- [16] Rieger, W, *Sprechsaal* 1982; **115**:1102 –1107.
- [17] Kato E, Daimon K, Takahashi J, *J. Am. Ceram. Soc* 1980; **63** (5,6) 355-356
- [18] Navrotsky A, *American Mineralogist* 1975; **60**: 249-256.
- [19] Morosin B, Lynch RW, *Acta Crystallographica* 1972; **B28**:1040-1046
- [20] Woermann, E.;Die Thermische Stabilität von Pseudobrookit-Mischkristallen; DFG Abschlus-bericht tialit (Az. W. 81/23) 1985
- [21] Klug, H; Alexander, L. *X Ray Diffraction Procedures*. New York (USA): John Wiley, 1954, p. 410.
- [22] Freudenberg B, Mocellin A, *J. Am. Ceram. Soc.* 1988; **71**(1): 22-28.
- [23] Buesssem WR. *Internal Mechanical Properties of Engineering Ceramics*. New York (USA). Krigel WW, Palmour H (Eds). Interscience. 1961, p127 -149.
- [24] Hennicke, H.; Lingerberg, W. *CFI/Ber.* 1985; *DKG* 62 [9-12]: 439-45.
- [25] Yan MF, Rhodes WW, *J Appl. Phys* 1982; **53**(12): 8809-8818.

MECANOSÍNTESIS DE MANGANITAS DE LANTANO: EFECTO DE LA RELACIÓN EN PESO BOLAS:POLVO

I.A Lira-Hernandez, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús*, L. Hernández-Cruz, F. Legorreta-García

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184 Pachuca, Hidalgo, México.

*E-mail: fsanchez@uaeh.edu.mx

Recibido: 30-Mar-2009; Revisado: 29-Ene-2010; Aceptado: 05-May-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

RESUMEN

Estudios previos de los autores han mostrado que la mecanoquímica es una técnica eficaz para la síntesis de manganitas de lantano. La novedad de este trabajo reside en el estudio del efecto de la relación en peso bolas: polvo B: Pl_w, sobre la eficiencia del proceso de mecanosíntesis de este tipo de manganitas. Mezclas estequiométricas de óxidos precursores (Mn₂O₃+La₂O₃) se sometieron al proceso de mecanosíntesis modificando la relación B: Pl_w desde 2:1 hasta 20:1. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente en atmósfera oxidante (aire), empleando un molino SPEX8000D, bolas de acero endurecido y viales de acero inoxidable. El análisis de la transformación de fases en función del tiempo de molienda se realizó mediante Difracción de Rayos X, DRX, del mismo modo esta técnica permitió encontrar el tiempo requerido para obtener por completo la manganita de lantano. El análisis de impurezas (contaminación por hierro) se realizó mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente, ICP. La distribución de tamaños de partículas de los polvos obtenidos se realizó mediante difracción láser. Los resultados muestran que al incrementar la relación B: Pl_w desde 2:1 hasta 20:1, disminuye el tiempo de molienda necesario para la síntesis, de 6.5 a 2.5 horas respectivamente, pero a su vez incrementa notablemente el grado de impurificación, de 0.27 a 1.7% Fe en peso en estas mismas condiciones, concluyendo que una relación B: Pl_w adecuada, reduce los tiempos de síntesis, obteniéndose materiales con bajos niveles de contaminación producida por los medios de molienda. No obstante para aplicaciones donde las impurezas son críticas deberán seleccionarse medios de molienda con alta resistencia al impacto y dureza para que no contaminen de manera significativa a los materiales producidos.

Palabras Clave: Mecanoquímica, Relación bolas: polvo en peso, Tiempo de molienda, Nivel de contaminación.

ABSTRACT

Previous studies of the authors have shown the mechanochemical processing is an effective technique for the synthesis of lanthanum manganites. The novelty of this work is to study the effect of the ball to powder weight ratio, B: Pl_w, on the process efficiency for this type of manganites. A stoichiometric mixture of precursor (Mn₂O₃+La₂O₃) was synthesized by a mechano-chemical processing modifying the ratio B: Pl_w from 2 to 20. The mechano-chemical process was performed at room temperature in a SPEX 8000D mixer/mill, using hardened steel balls and vials, in air atmosphere. X-ray diffraction, XRD, was used to elucidate the phase transformation as function milling time and the time to obtain complete conversion of the manganite. The analysis of impurity (iron) was carried out using Inductively Coupled Plasma, ICP. The particle size distribution of this powder material was measured with laser diffraction. The results show that increasing in the B: Pl_w ratio from 2:1 to 20:1 decreases the milling time necessary for the synthesis, from 6.5 to 2.5 hours, respectively, but it increases notably the contamination degree, from 0.27 to 1.7% Fe in weight under these same conditions. An appropriate B:Pl_w ratio, reduces the time of synthesis and decreases the contamination level.

Key Words: Mechanochemical, Ball to powder weight ratio, Milling time, Level of contamination.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas del tipo M_xER_{1-x}MnO₃ (donde ER es tierra rara y M es un metal alcalinotérreo) han sido el tema de interés de diversas investigaciones debido a sus amplias posibilidades de aplicación,

tales como sensores, imanes permanentes, catalizadores, pigmentos, etc[1-2]. Recientemente se ha puesto atención en sus propiedades magnéticas y eléctricas, especialmente en la magneto resistencia colosal (GMR) [3-4], y en la posibilidad de usarla como

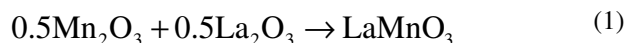
material para la fabricación de cátodos en las celdas de combustible de óxido sólido [5]. La fabricación de cátodos a partir de polvos de manganitas de lantano dopadas con Ca es de suma importancia para el correcto desempeño de éstas celdas, debido a que poseen conductividad mixta, tanto iónica como electrónica con altos valores para esta última. Adicionalmente, si se emplea el método adecuado de conformado (metalurgia de polvos), se puede conseguir un flujo controlable de oxígeno molecular a través del cátodo, en función de su grado de porosidad que depende de las condiciones de compactación y sinterización de los polvos [6].

Estudios anteriores a este trabajo [7-9] muestran que el proceso mecano-químico es un método capaz de sintetizar cerámicos avanzados a partir de mezclas de óxidos precursores, para el caso particular de este estudio, manganita de lantano, LaMnO_3 , LM. A pesar de lo anterior, desde un punto de vista de ingeniería, no es suficiente con demostrar que es posible obtener el producto deseado, sino que es preciso establecer las condiciones óptimas para su obtención, haciendo el proceso lo más eficiente posible y controlable.

Con base en lo anterior, en este apartado se muestran estudios de optimización del proceso de síntesis de LM modificando parámetros de molienda como son: la relación B:Pl_w y el tiempo de molienda, con el objetivo de obtener polvos cuya composición química sea lo más cercana al 100% de LM, con estructura cristalina tipo perovskita, con impurezas de hierro inferiores al 0.2% en peso y con tamaños de partícula inferior a 2 micrómetros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon como precursores polvos de Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, > 99.9%) y La_2O_3 (Sigma-Aldrich, > 99.9%), mezclados estequiométricamente de acuerdo a la reacción:



El proceso se llevó a cabo con 5.0 g de la mezcla de los precursores, junto con bolas de acero endurecido de 12.7 mm de diámetro, todo esto se introdujo en un vial cilíndrico de acero con capacidad de 60 cm³, la molienda se realizó a temperatura ambiente, usando un molino/mezclador SPEX 8000D.

La relación B: Pl_w se modificó, desde 2:1 hasta 20:1, con el fin de evaluar su efecto sobre la eficiencia del proceso de síntesis. Para el análisis de la transformación de fases durante el proceso de

molienda se utilizó la técnica de DRX. Se obtuvieron diagramas de difracción de cada uno de los polvos obtenidos durante diversos tiempos de molienda, a temperatura ambiente con el equipo Philips X-Pert. Estos diagramas fueron elaborados con los datos adquiridos en el intervalo de 20 a 140° (2θ), con incrementos de 0.05° En todos los experimentos se utilizaron radiaciones Cu-Kα (λ=1.5418 Å). Para determinar la estructura cristalina de los polvos se obtuvieron diagramas de difracción de las muestras de los polvos molidos con el seleccionador del área de difracción electrónica (SAED por sus siglas en ingles) del microscopio electrónico de transmisión Jeol 3010, a 120 kilovoltios. Adicionalmente se tomaron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por su siglas en ingles). Se analizó cualitativamente la composición de los polvos mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS) usando MEB. El grado de contaminación (% en peso de hierro en los polvos a partir del medio de molienda) fue determinado mediante un espectrómetro de acoplamiento de plasma inducido (ICP) con un límite de detección de 30 µg/L, marca Perkin Elmer Optima 300 XL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras. 1 y 2 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos para las relaciones B:Pl_w más baja (2:1) y la más alta (20:1), respectivamente.

Al cabo de 4.5 horas de molienda, se observa, en los diagramas de DRX, la presencia de los picos de los óxidos de partida, más anchos que los de partida, asociado a un proceso de disminución del tamaño pero con menor intensidad, así como un nuevo pico, localizado en 32° de 2θ que corresponde al compuesto LaMnO_3 .

La cantidad de este compuesto, medido como la intensidad de su pico principal, se incrementa con el tiempo de molienda. Por el contrario la cantidad de óxidos precursores disminuye. El diagrama correspondiente a 7 horas de molienda, ya no muestra picos de los óxidos de partida (precursores), infiriéndose que en este momento la reacción descrita en la ecuación 1 se ha completado y por lo tanto, se ha sintetizado el 100% del producto deseado. El diagrama correspondiente a 20 horas de molienda, no muestra diferencias significativas respecto al de 7 horas, pudiendo concluir que ya no se produce ninguna otra reacción de cambio de fase por el proceso de mecano-síntesis.

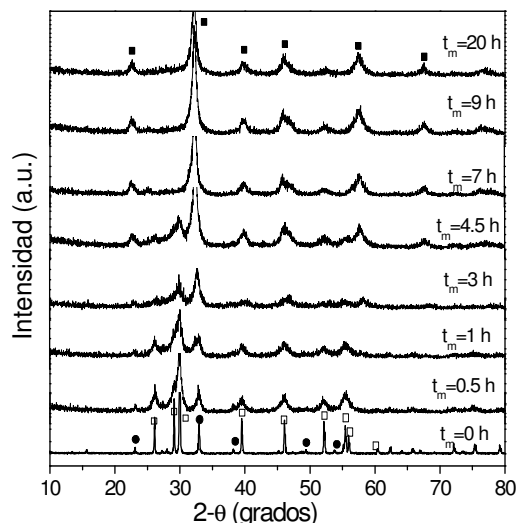


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos con relación B:Pl_W igual a 2:1. Fases: •La₂O₃, □Mn₂O₃, y ■LaMnO₃.

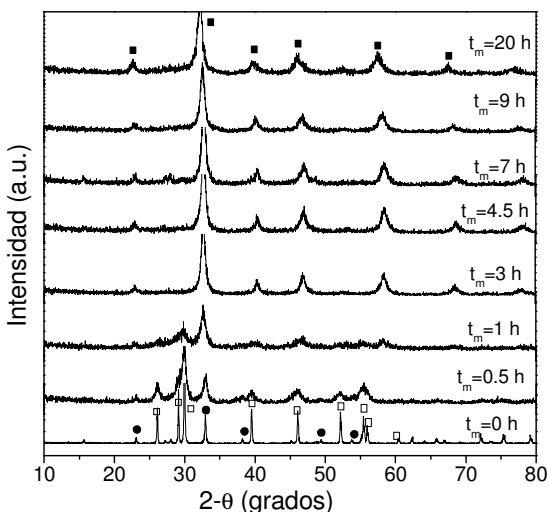


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos con relación B:Pl_W igual a 20:1. Fases: •La₂O₃, □Mn₂O₃, y ■LaMnO₃.

Un comportamiento similar a lo anteriormente descrito es el que presentan todas las mezclas de polvos molidos con relaciones B:Pl_W mayores a 2 (se han omitido los diagramas de DRX para minimizar la extensión del artículo). En la figura 2 se muestran únicamente los resultados correspondientes a la relación B:Pl_W igual a 20:1, que permite corroborar lo anterior. Sin embargo, se puede apreciar que aumenta la rapidez de reacción, es decir disminuye el tiempo que precisa cada sistema para obtener la manganita cuando aumenta la relación B:Pl_W. Para la relación B:Pl_W igual a 20:1, la primera evidencia de síntesis de la manganita se

observa a partir de 1 hora, y queda completada antes de 3 horas, de acuerdo a su diagrama de DRX.

Con el fin de identificar la estructura cristalina de la manganita obtenida, se realizó un análisis de difracción de electrones (SAED) mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) de la mezcla de polvos molida empleando una relación B:Pl_W de 20:1 durante 3 horas. En la Figura 3 se muestran los anillos de difracción obtenidos, los cuales, después de ser tratados matemáticamente permiten obtener las distancias interplanares (*d*-espaciado), mostradas en la tabla 1. Del análisis de los datos se observa que coinciden con las reflexiones de una estructura ortorrómbica teórica, por lo tanto se confirma la obtención de una manganita ortorrómbica, estructura que no es usual obtener mediante métodos de síntesis a temperatura ambiente.

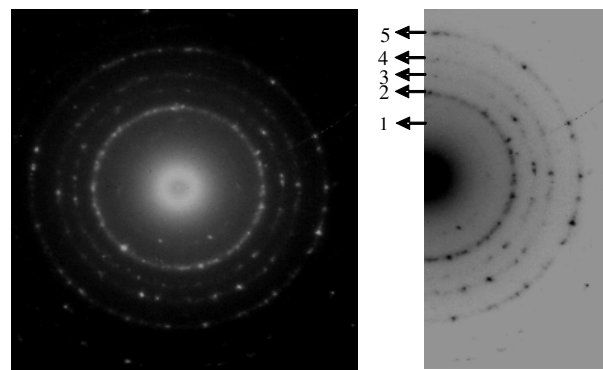


Figura 3. Diagramas de difracción de electrones de mezclas de La₂O₃+Mn₂O₃ obtenidas por MS con una B:Pl_W de 20:1 durante 3 horas.

Tabla 1. Datos de espaciados obtenidos a partir de los anillos de los diagramas de difracción (figura 3).

Familia de planos	<i>d</i> -espaciado (nm)	
	Teórico (ortorrómbica)	Experimental
{020}	0.3871	0.39100
{002}	0.2801	0.27836
{022}	0.2269	0.22609
{040}	0.1935	0.19598
{042}	0.1592	0.16006

Adicionalmente, se determinó mediante análisis por EDS en MEB el porcentaje atómico de cada uno de los elementos en la mezcla molida, obteniendo el espectro mostrado en la figura 4. Los resultados cualitativos muestran que el material sintetizado corresponde a una manganita de lantano con un pequeño exceso en oxígeno, debido a los 0.0156

moles de oxígeno que se encuentran en el interior de los viales durante el proceso mecanoquímico.

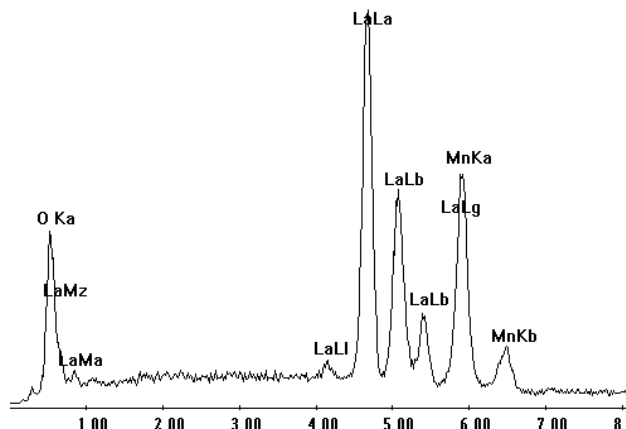


Figura 4. Diagrama obtenido mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) usando MEB de polvos de manganitas sintetizadas usando una relación B:Pl_w de 6:1 durante 7 horas.

Del análisis cuantitativo de los resultados mostrados en las figuras anteriores, se extrajo la correlación que existe entre el tiempo de síntesis, el tiempo mínimo para alcanzar el 100 % de transformación, y la relación B:Pl_w empleada. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.

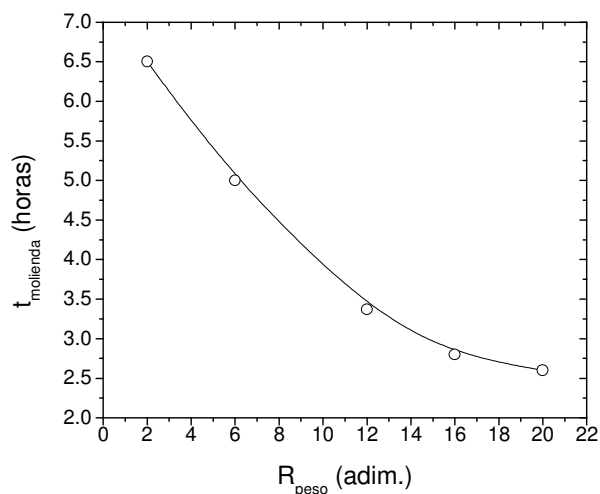


Figura 5. Relación entre el tiempo de síntesis y la relación B:Pl_w extraídos de los diagramas de difracción de las figuras 1 y 2.

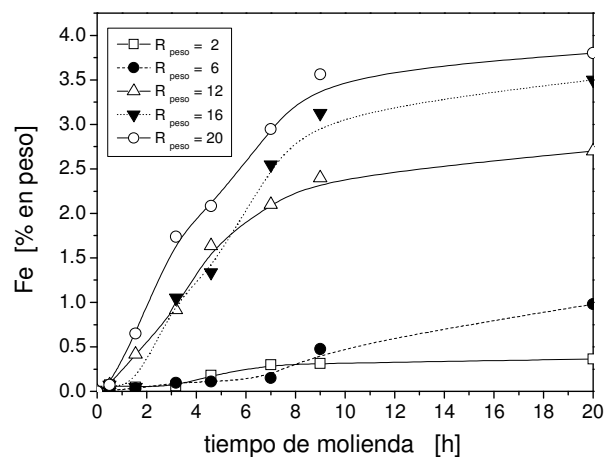


Figura 6. Efecto del tiempo de molienda sobre el grado de contaminación por Fe.

Como es sabido el proceso de mecanosíntesis puede originar impurezas en los productos, debido a los medios de molienda; viales y bolas, que en nuestro caso particular están hechos de acero, la contaminación es un acontecimiento inherente al proceso de molienda [10], y puede afectar a las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales[11]. En la figura 6 se muestra el porcentaje de hierro que se incorporó como contaminante en los polvos en función de la relación de molienda empleada y el tiempo de molienda.

En las curvas mostradas en la figura 6 se observa que para cualquier relación B:Pl_w, al incrementar el tiempo de molienda incrementa el nivel o grado de contaminación por hierro, hasta llegar a porcentajes superiores al 3% en peso para B:Pl_w superiores a 12:1 y tiempos por encima de 7 horas. También se muestra que para relaciones B:Pl_w menores a 6, el grado de contaminación es muy bajo e incrementa sólo ligeramente con el tiempo. Mientras que cuando se trata de relaciones altas, el incremento de la contaminación es muy notable. Lo anterior se atribuye a que mediante el uso de bajas relaciones B:Pl_w, es menor la interacción entre las bolas y el polvo por el contrario al incrementar esta relación y el tiempo de molienda, no sólo incrementa el número de choques entre el polvo y las bolas sino que existe una contribución de energía cinética derivada del aumento en masa por la mayor cantidad de bolas en el sistema, ambos aspectos incrementan el desgaste de las bolas y el arranque de material del contenedor o vial donde se lleva a cabo la molienda.

En la figura 7 se muestra la morfología que presentan algunas partículas de polvos sometidos a molienda; cuando se emplea una relación B:Pl_w

intermedia, 6:1, molidos durante tiempos de 4.5 a 9 horas, debido a que esta relación promueve la síntesis en un tiempo razonable (5 horas) y la contaminación por hierro es muy baja a pesar de incrementar el tiempo de molienda ($<0.5\%$ en peso). Se puede observar la apariencia de las partículas, siendo la gran mayoría del tipo irregular asociado al proceso de síntesis mecánica. En las micrografías se aprecia que al incrementar el tiempo de molienda se incrementa cualitativamente el tamaño de partícula. Este comportamiento es inherente al proceso, donde en ciertos momentos partículas pequeñas se sueldan en frío, originando aglomerados de mayor tamaño y posteriormente se fracturan o se separan reduciéndose el tamaño [10].

También se muestra un caso, figura 7.d, correspondiente a partículas encontradas en polvos molidos durante 9 horas, donde es posible observar que las partículas de precursores no han sufrido modificación alguna, atribuyéndose a que este polvo quedó adherido en los extremos del contenedor cilíndrico, es decir donde la superficie curva del contenedor forma un ángulo recto con la superficie plana de las tapas y debido al radio de curvatura de las bolas no se logró impactar y moler al polvo ubicado en esa zona. Este aspecto negativo se puede solventar fabricando contenedores con un radio de curvatura apropiado en sus extremos.

Adicionalmente se obtuvieron imágenes de alta resolución en MET de mezclas de polvos molidas con una relación B:Pl_w de 6:1 durante 9 h, se muestra la micrografía en la figura 8. En esta micrografía se observa la presencia de cristalitas de tamaños de aproximadamente 5 y 15 nm mientras que algunos tamaños de partícula observados en la figura 7 son inferiores a 500 nm.

4. CONCLUSIONES

Al incrementar la relación de molienda, disminuye el tiempo de síntesis e incrementa la cantidad de hierro como contaminante, proveniente del medio de molienda. La relación B:Pl_w no modifica el mecanismo de reacción, la estructura cristalina de la manganita sintetizada ni tampoco la morfología de las partículas obtenidas, sólo afecta su cinética. Finalmente con base en los resultados obtenidos, se puede afirmar que la relación B:Pl_w 6:1 es la más adecuada para sintetizar LaMnO₃, mediante molienda mecánica de alta energía ya que el tiempo requerido para la síntesis no es muy prolongado y los niveles

de contaminación son aceptables de acuerdo a las referencias bibliográficas consultadas.

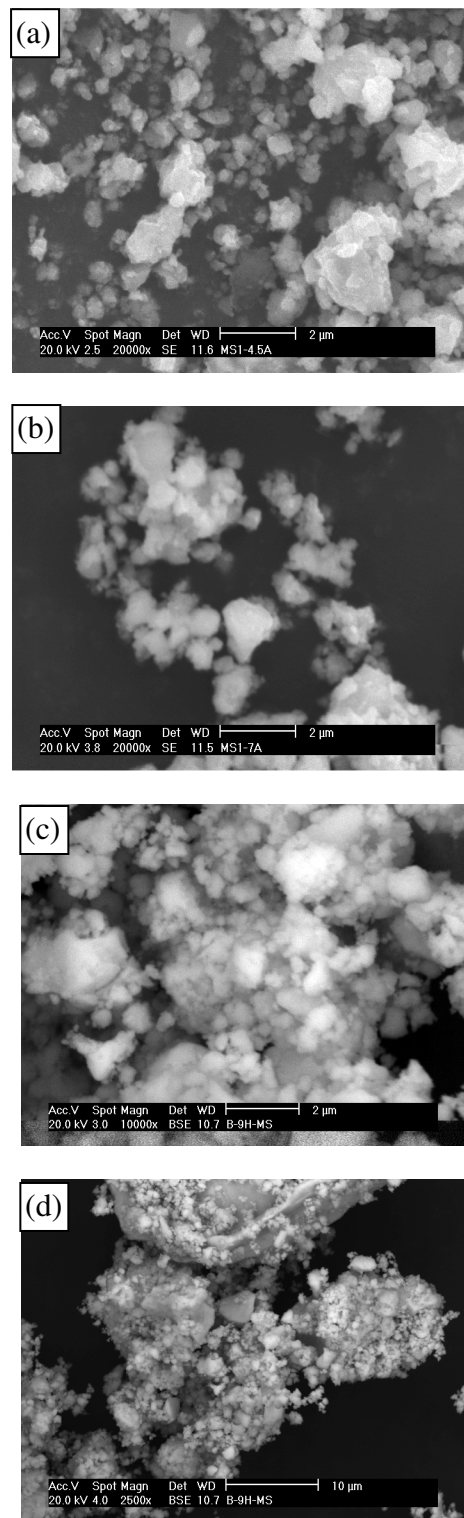


Figura 7. Micrografías de polvos de manganitas obtenidos mediante mecanosíntesis con una relación B:Pl_w de 6:1, molidas durante: (a) 4.5 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas y (d) detalle de mezclas molidas durante 9 horas.

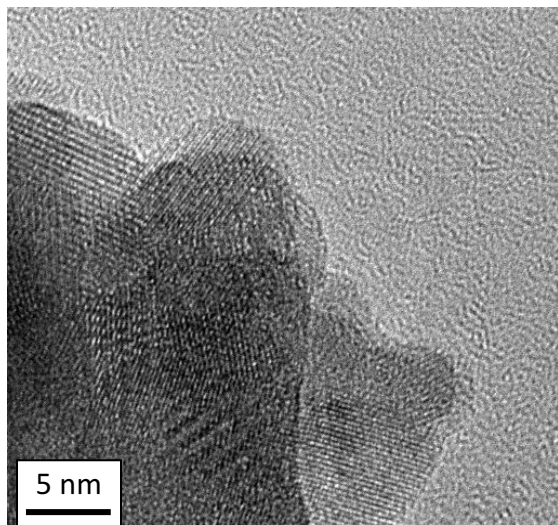


Figura 8. Imagen de alta resolución de partículas de mezclas molidas durante 9 horas (relación B:Pl_w de 6:1.

- [10] Muroi M, Street R, McCormick PG. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000; **152** (2):503-510.
- [11] Muroi M, McCormick PG, Street R. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2003; **5**: 76-81.
- [12] Bolarin AM, Sánchez F, Ponce A, Martínez EE. *Materials Science and Engineering A*. 2007; **454-455**: 69-74.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de Promep de la Secretaría de Educación Pública de México, a través de la Red Temática de Materiales.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Voorhoeve RJH, Johnson DW, Remeika JP, Gallagher PK. *Science*. 1977; **195**: 827-833.
- [2] Zhang Q, Saito F. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000; **297**: 99-103.
- [3] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y. *Physical Review B*. 1995; **51** (20): 14103-14109.
- [4] Coey JMD, Viret M, von Molnár S. *Advanced in Physics*. 1999; **48** (2): 167-293.
- [5] Kindermann L, Das D, Nickel H, Hilpert K,
- [6] Appel CC, Poulson FW. *J. Electrochem. Soc.* 1997; **144** (2): 717-720.
- [7] Cortés Escobedo CA, Sánchez-De Jesús F, Bolarín Miró AM, Muñoz-Saldaña. *J. Physica Status Solidi(c)*. 2007; **4** (11): 4054-4063.
- [8] Bolarín AM, Sánchez F, Palomares S, Aguilar JA, Torres-Villaseñor G. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007; **436**: 335-340.
- [9] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*. 2001; **46**: 1-184.

ESTIMATION OF THERMODYNAMIC AND KINETIC SECONDARY NUCLEATION PARAMETERS IN POLY(STYRENE-CO-MALEIC ANHYDRIDE)/POLY(ϵ -CAPROLACTONE) BLENDS

Vittoria Balsamo, Laura M. Gouveia*

Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Aptdo. 89000, Caracas 1080A, Venezuela.

* E-mail: lgouveia@usb.ve

Recibido: 15-Sep-2009; Revisado: 15-Feb-2010; Aceptado: 03-Mar-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Abstract

The estimated equilibrium melting points of the poly(ϵ -caprolactone) (PCL) fraction in poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(ϵ -caprolactone) blends (PSMA14/PCL), where the PSMA has 14 mol% of maleic anhydride units, were successfully analyzed by means of the Nishi-Wang equation yielding a negative Flory-Huggins interaction parameter ($\chi = -1.46$). This result indicates strong interactions between the blend components, whose magnitude do not change with composition. The kinetics of the PCL spherulitic growth was investigated as a function of composition and crystallization temperature by polarized optical microscopy and analyzed using the traditional Lauritzen-Hoffman (*LH*) secondary nucleation theory, as well as a modified version of it. The composition dependence of nucleation constants, K_g , in crystal growth regime II suggests that crystal fold energy, σ_e , decreases with the addition of PSMA14, but when the concentration of PSMA14 reaches 20% or more, non additional effect is observed, a fact that was attributed to the PCL effective concentration considered in the Lodge and McLeisch model for miscible blends.

Keywords: Miscible Blends, Crystallization, Poli(ϵ -caprolactone).

Resumen

Mediante la ecuación de Nishi-Wang se llevó a cabo en este trabajo un análisis de los puntos de fusión en equilibrio estimados de la fracción de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) contenida en mezclas de poli(estireno-co-anhídrido maleico)/poli(ϵ -caprolactona) (PSMA14/PCL), donde el PSMA posee 14% molar de unidades de anhídrido maleico. Como resultado se obtuvo un parámetro de interacción de Flory-Huggins negativo ($\chi = -1.46$), resultado que indica la existencia de fuertes interacciones entre los componentes de la mezcla, cuya magnitud no cambia con la composición. La técnica de microscopía óptica de luz polarizada permitió estudiar la cinética de crecimiento esferulítico de la PCL en función de la composición y de la temperatura de cristalización. Posteriormente, se aplicó la tradicional teoría de nucleación secundaria de Lauritzen-Hoffman (*LH*), así como también una de sus versiones modificadas. La dependencia de las constantes de nucleación, K_g , con la composición en el régimen de crecimiento II sugiere que la energía de pliegue disminuye con la adición de PSMA14. Sin embargo, cuando la concentración de PSMA14 alcanza el 20% o más, no se observa efecto adicional, hecho que se atribuyó a la concentración efectiva de PCL que se considera en el modelo de Lodge y McLeisch para mezclas miscibles.

Palabras Claves: Mezclas miscibles, Cristalización, Poli(ϵ -caprolactona).

1. INTRODUCCION

Polymer blending has been often selected as a way to obtain new polymers for technological applications, essentially due to economic reasons. Although most of the polymer blends systems have shown to be immiscible, blending with polycaprolactone has proven to be very useful for preparing miscible blends. Recently, we reported a detailed study on the molecular dynamics and crystallization kinetics in poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(ϵ -caprolactone) PSMA14/PCL

blends [1], where the intimate mixing of the components at a molecular level was demonstrated through the observation of PSMA14 interlamellar insertion, a significant increase in the half-crystallization time, a hindering of the pre-cooperative PCL motions assigned to the β relaxation, and the study of the compositional variation of the glass transition. The higher equilibrium melting point depression detected for PSMA14/PCL blends compared to that obtained for blends of PCL with PVC [2], Phenoxi [3] and

SAN19.5 [4] suggested a lower Flory-Huggins interaction parameter that was not estimated in such publication, where even the possibility of a composition dependent parameter was discussed.

The properties of blends comprising semicrystalline components depend strongly on the miscibility and, therefore, on the crystallinity and crystalline morphology. The crystallization behavior of polymeric materials has been typically studied through both isothermal and non-isothermal crystallization measurements. During the isothermal crystallization of the crystallizable component in a miscible blend with an amorphous polymer three types of segregation have been identified [5]: interlamellar [2,3,6], interfibrillar [2,3,7], or interspherulitic [3,7,8]. In PSMA/PCL blends, the occurrence of interlamellar segregation has been demonstrated [1,9]. The liquid-solid phase segregation that takes places during crystallization requires the diffusion and segregation of the amorphous component from the crystallizing growth front; among the parameters that affect this process, the rigidity of the amorphous component and the Flory-Huggins interaction parameter may be mentioned. Previous studies on PCL blends have shown that the application of the Nishi-Wang treatment [10] accurately allows the determination of such parameter and, depending on the linearity of the data, a composition dependent parameter may be identified [11-13]. In addition, the dilution of a crystallizable component due to the addition of an amorphous polymer may affect the formation of secondary nuclei and the chain transport process to the crystal growth front. A detailed study of these effects may be performed by applying the Lauritzen-Hoffman (*LH*) theory [14], from which the variation of parameters such as the surface free energy and the fold free energy may be investigated. Up to our knowledge, only one report about PSMA/blends may be found in the literature, in which an analysis of the growth rate is carried out as a function of the amorphous component content, but only in blends containing less than 20%; nevertheless, the different thermodynamic and kinetic parameters were not determined. It was, therefore, aim of this work to study the variation of such parameters in the PCL crystallization upon addition of PSMA.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Preparation of the Blends

For the preparation of the blends, a poly(ϵ -

caprolactone) (PCL Tone-787), manufactured by Union Carbide ($M_n = 73$ kg/mol, $M_w = 112$ Kg/mol) and a poly(styrene-*co*-maleic anhydride) (PSMA14) purchased from Aldrich Chemical Co, Inc. ($M_n = 100$ kg/mol, $M_w = 174$ kg/mol) were used. The PSMA14 copolymer contained 14 mol% of maleic anhydride (MA) units randomly distributed through the chain. PSMA14/PCL blends were prepared in a laboratory scale screw extruder at temperatures that were set at 180°C-235°C in the die and in the barrel zone, depending on blend composition (0/100, 10/90, 30/70, 40/60, 70/30, 90/10, 100/0), processing them twice to ensure their homogeneity as was previously demonstrated [1,9]. It should be remarked that under such conditions and the low residence time in the extruder no degradation of the components was observed [1,9].

2.2 Characterization of the blends

Compression molded sheets were prepared from neat PCL, PSMA14, and blends at temperatures varying from 170°C to 195°C, depending on composition; then, the sheets were quenched in cold water.

For Differential Scanning Calorimetry (DSC), small disc samples were cut (13.0 ± 0.1 mg) from the compression molded sheets and encapsulated in aluminum pans. A Perkin-Elmer DSC-7 was used to study the thermal behavior of all compositions under ultra high purity nitrogen atmosphere. Standard cooling and heating DSC scans were performed at 10°C/min after they were held in the melt at 170°C for 5 minutes. Isothermal crystallizations were performed after the samples were heated to 170°C and annealed at that temperature for 5 min. Then, they were quenched at a rate of 80°C/min to a selected crystallization temperature, T_c , where they were held for a crystallization time, t_c , equal to three times the crystallization time deduced from the isothermal exothermic peak. Finally, a heating scan from T_c to 170°C was recorded at 10°C/min.

A Zeiss Polarizing Optical Microscope coupled with a hot-stage was used to investigate the superstructure formation in isothermally crystallized samples that were previously cut in a microtome. These sections were held for 5 min at 170°C and quenched down to a selected crystallization temperature, T_c , under polarized light, to follow the spherulitic growth.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In previous works we reported miscibility between PSMA14 and PCL and demonstrated that the Fox equation accurately predicts the experimental results of the bulk glass transitions [1,9]. Consequently, the crystallization behavior was significantly affected in comparison with neat PCL and those blends containing 35% and 40% PSMA14, so that the system could hardly crystallize upon cooling and exhibited cold-crystallization upon heating as may be appreciated in Figure 1a, where some examples are presented.

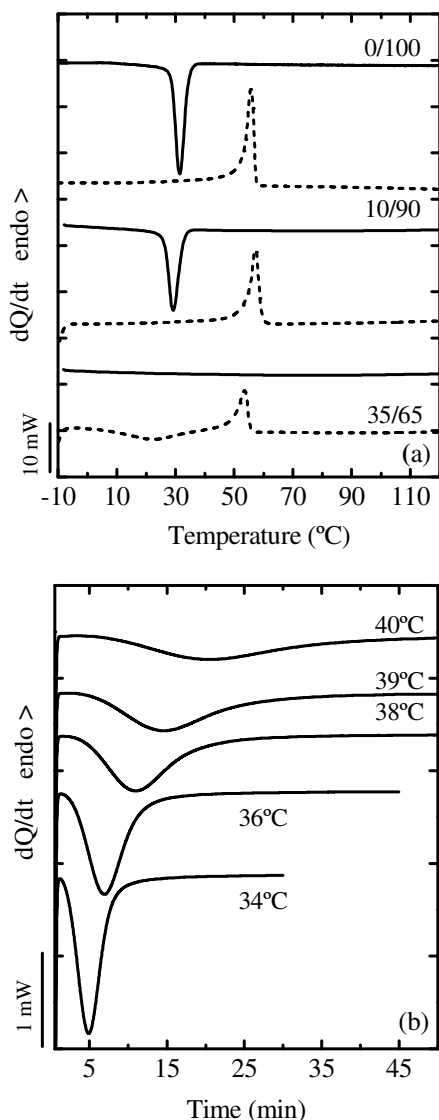


Figure 1. DSC cooling and heating scans (10°C/min) of PSMA14/PCL blends. (b) DSC isothermal crystallizations of PSMA14/PCL 35/65.

Even though no crystallization was observed upon cooling for blends with 35% and 40% PSMA14, we

could calculate in a previous study [9] the equilibrium melting points, T_m^0 , by performing isothermal crystallizations, from which very well defined exotherms could be observed as it is shown in Figure 1b for PSMA14/PCL 35/65.

As expected, as the crystallization temperature increases, the crystallization exotherms appear at higher crystallization times and the peaks become wider, indicating the typical nucleation problems associated to the high mobility of the chains at high temperature, which results in problems for primary nuclei activation and secondary nucleation. From T_m^0 calculations it was evident a marked depression of this value for the PCL fraction with the PSMA14 content [1], being this depression much more stronger in comparison with other PCL blend systems containing poly(vinyl chloride) (PVC), poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (SAN19.5) with 19.5% acrylonitrile, or poly(hydroxyether of bisphenol A) (Phenoxy) as may be observed in Figure 2.

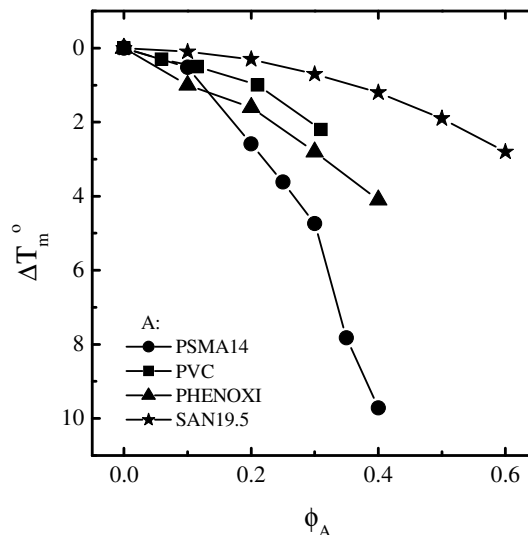


Figure 2. Equilibrium melting-point depression of the PCL fraction in blends A/PCL as a function of the amorphous polymer A content [1].

Due to the fact that the variations of the equilibrium melting points, T_m^0 , are related to the Flory-Huggins interaction parameter, χ_{AB} , we calculated in this work this parameter using the Nishi-Wang treatment [10]. The method involves a comparison of the equilibrium melting point of a neat semicrystalline polymer to that of the same polymer in blends of different compositions. For a binary mixture of two relatively high molecular weight polymers, one semicrystalline and one non-crystalline, Nishi and

Wang showed that [10]:

$$\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_{Bu}}{\Delta H_f^0 V_{Au}} \chi_{AB} \phi_A^2 \quad (1)$$

where T_m^0 and T_{mb}^0 are, respectively, the equilibrium melting points of the neat semicrystalline component and of the blend containing a volume fraction of amorphous component ϕ_A . R is the universal gas constant, ΔH_f^0 is the molar heat of fusion for PCL, V_{Au} and V_{Bu} , are the molar volumes of the amorphous and crystalline units, respectively [15]. Thus, a plot of $(1/T_{mb}^0) - (1/T_m^0)$ vs. ϕ_A^2 should yield a straight line with a slope proportional to χ_{AB} and a zero y-intercept. Figure 3 shows the Nishi-Wang plot for the semicrystalline PSMA14/PCL blends; from the slope of the linear fit, a value of $\chi_{AB} = -1.46$ was determined with a $R^2 = 0.995$. The linearity of the curve indicates that the interaction parameter is not composition dependent [11-13]. It should be remarked that the value of -1.46 represents one of the lowest values reported for blend systems containing PCL; thus, for SAN19.5/PCL [4], *p*-CIPS/PCL [15] and PBS/PCL [16] blends, for example, values of -0.0051 , -0.66 , and -0.11 have been reported. Such low χ_{AB} for the PSMA14/PCL system are indicative of strong interactions between both components, in agreement with previous morphological observations [1,9].

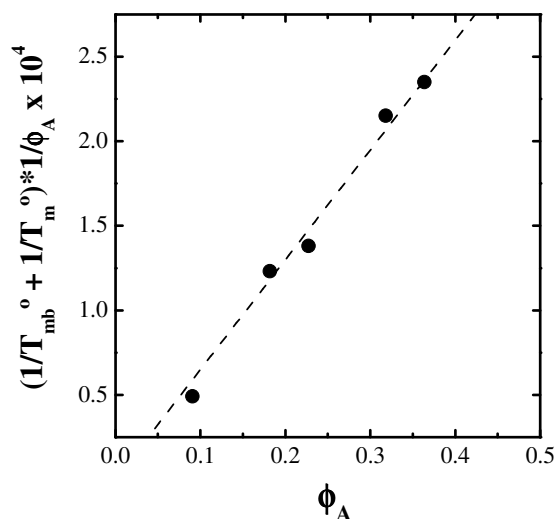


Figure 3. Nishi-Wang plot for semicrystalline PSMA14/PCL blends.

When miscible blends are considered, it is interesting to investigate how certain PCL parameters are affected by the presence of PSMA14. Isothermal crystallization kinetics data may be analyzed using a variety of models; between these

models the following may be mentioned: a) the Lauritzen and Hoffman (*LH*) model, which provides analytical expressions for the growth rate as a function of the supercooling [14, 17-20], b) the Sadler and Gilmer (*SG*) theory, which considers the thermal roughening phenomenon observed in low molecular weight molecules [17-20], c) the Strobl treatment that argues that a mesomorphic precursor phase is formed before the most stable phase appears [21,22], and d) the extensive computer simulations performed by Muthukumar [23-24]. Even though the model of nucleation and growth proposed by Lauritzen and Hoffman (*LH* treatment) has been under much criticism lately, it is still one of the few treatments that provides easy to use mathematical expressions that are capable of describing well the experimental data and therefore it continues being widely employed [25-27]. Thus, in a first approximation, we applied, as will be shown in the next section, the Lauritzen and Hoffman (*LH*) treatment [14] to neat PCL as well as to the PCL fraction contained in the blends. In order to accomplish this, the kinetics of the PCL spherulitic growth was followed. In semicrystalline miscible blends, the crystallization range changes due to the presence of the non crystallizable component since glass transitions, T_g , and melting points, T_m , are composition-dependent. PSMA14/PCL blends exhibit, as have been previously reported [1,9] a melting point depression and a T_g increase when the amorphous component content is increased; therefore, the crystallization window is reduced. Within this narrow crystallization window, we have previously shown that these homogeneous blends crystallize forming ring-banded spherulites (see Figure 4) whose ring periodicity showed a dependence on composition and crystallization temperature [1].

From the polarized optical micrographs a linear growth of the spherulitic radius with time was observed, indicating that the composition of the molten phase remains constant at the growth front because the PSMA is trapped in the interlamellar region as has been observed by transmission electron microscopy; under these conditions, the PCL retains its orthorhombic structure [1]. It is known that segregation of the non-crystallizable component may be interlamellar, interfibrillar or interspherulitic; PSMA14 trapping in the interlamellar regions indicate that the favorable interactions between the PSMA14 diluent molecules and the amorphous portions of the crystallizable

component (expressed in a low Flory-Huggins interaction parameter) dominates over the entropic driving force that tends to pull the diluent molecules out of the interlamellar regions and the tendency of the progressive crystallization to remove these molecules of the non-crystallizable component out of these areas [28].

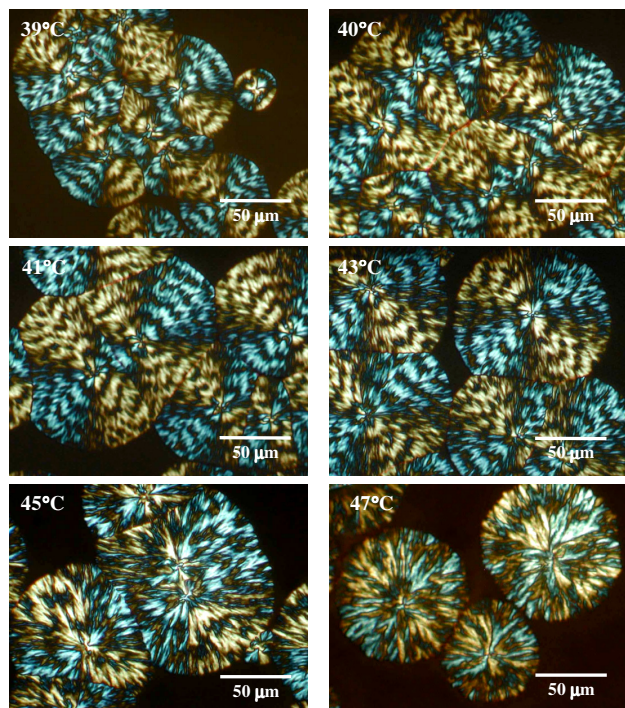


Figure 4. POM images obtained during isothermal crystallization of PSMA14/PCL 30/70 at different crystallization temperatures.

Figure 5a shows the variation of PCL spherulites growth rate, G , obtained from the slope of the radius vs. time curves for each composition at selected crystallization temperatures. As usual for many polymer systems, only the increase of G by reducing T_c is observed due to the favorable thermodynamic force for the nucleation. The dependence of G with T_c is weaker at higher PSMA14 content (see Figure 5b), which is a consequence of the narrowing of the PCL crystallization window, a fact that reduces the diffusion ability of the PCL chains towards the growth front; besides this, it is known that the dilution of a crystallizable component affects the free energy for nucleation, both factors affecting G . In Figure 5a it may also be appreciated a more marked reduction of G at higher supercoolings. These results are in agreement with those reported by other authors that blended PCL with amorphous polymers [2-4,7,29]. Defieu *et al.* [30] also reported the variation of G with composition, but only for

blends containing less than 20% PSMA because they could not follow the spherulitic growth in other compositions due to the high nuclei density.

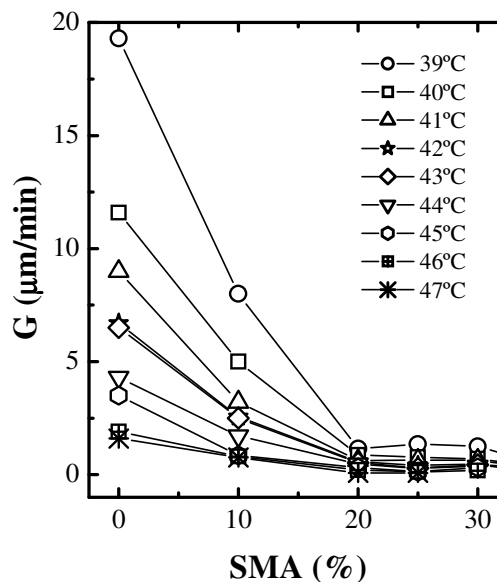
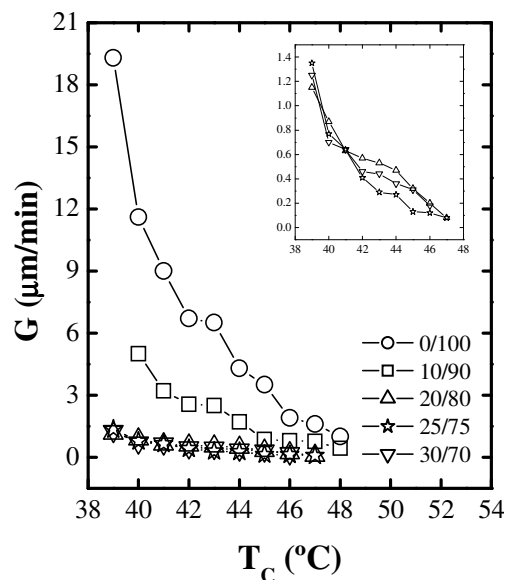


Figure 5. Isothermal spherulitic growth rate, G , as a function of (a) crystallization temperature, where the inset is a magnification of the low G values part of this figure, and (b) composition.

Once we obtained G , we used these values to study the global crystallization kinetics by applying the Lauritzen and Hoffman (LH) treatment in PCL-rich blends to investigate the diluent effect of PSMA14 on the transport term of equation (2), which is well known that dominates at high supercoolings. The temperature dependence of the spherulite growth rate, G , is given by [14,31]:

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (2)$$

where the preexponential factor G_0 is a growth rate constant that is essentially temperature-independent, U^* is the activation energy for the transport of crystallizable segments to the crystal front, T_∞ is the temperature below which segmental motions cease, and it is usually taken as $T_g - 30\text{K}$, $\Delta T = T_m^0 - T_c$ is the supercooling where T_m^0 is the equilibrium melting point obtained for each composition [1]; T_g values were obtained from Fox equation [32]. f is a correction factor equal to: $2T_c/(T_c + T_m^0)$ and K_g is an important parameter related to the energetic barrier for secondary nucleation given by:

$$K_g = \frac{j b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h_f} \quad (3)$$

where b_0 is the thickness of a molecular layer, σ is the lateral surface energy, σ_e is the fold surface energy, k is the Boltzman constant and Δh_f the heat of fusion of a perfect crystal. The value of j is characteristic of the crystallization regime and changes from 4 in regime I at low undercooling to 2 in regime II at intermediate undercooling and back to 4 in regime III, at high undercooling.

Figure 6 shows *LH* plots for neat PCL and PSMA14/PCL blends. As can be seen, there is no observable change in the slope of each curve in the range of temperatures studied, indicating that no change of the crystallization regime is occurring. From the slope of the curves, the value of K_g was calculated. The values of $\sigma \sigma_e$ were obtained from eq. (3) assuming that the spherulites grow under Regime II; i.e., $j=2$. This assumption is based on the reports given by other authors for PCL for the crystallization temperature range investigated in this work [33-35]. Results extracted from Figure 6 are listed in Table 1.

Table 1. Parameters obtained from the experimental data after applying the *LH* treatment.

PSMA14/ PCL	G_0 (cm/s)	K_g (K^2)	$(\sigma \sigma_e)^{1/2}$ (erg/cm^2)	σ_e (erg/cm^2)	q (kcal/mol)
0/100	63.84	88714	26.5	99.9	5.4
10/90	5.49	62644	22.4	71.3	3.8
20/80	0.28	38716	17.7	44.7	2.4
25/75	0.43	38767	17.7	44.8	2.4
30/70	0.48	38816	17.7	44.7	2.4

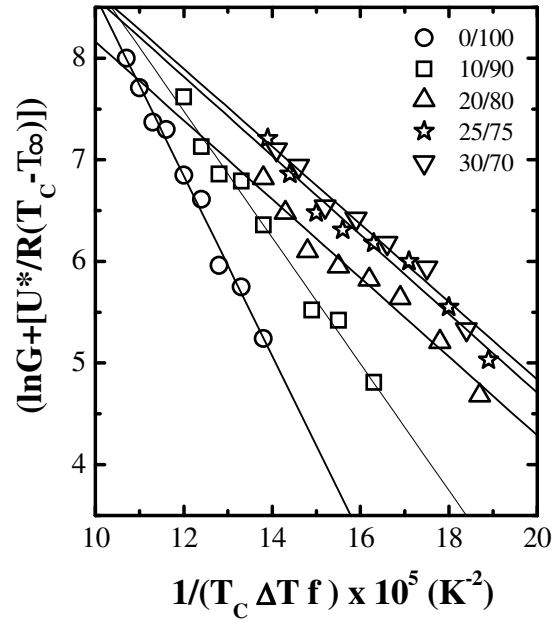


Figure 6. Lauritzen-Hoffman plots for the PCL fraction contained in PSMA14/PCL blends.

Neat PCL shows values that are in agreement with the findings of other authors; the fold surface energy, σ_e is only slightly higher than the value given by Phillips *et al.* [33,34] and slightly lower than the reported one by Goulet *et al.* [35]. From Table 1 it is evident a reduction of $(\sigma \sigma_e)^{1/2}$ upon PSMA14 addition, but once the blend has more than 10% PSMA14, $(\sigma \sigma_e)^{1/2}$ remains constant. From this product, the fold surface energy, σ_e , may be determined calculating the lateral surface free energy, σ , by means of the Thomas-Stavely relation [36]:

$$\sigma = 0.1 \Delta h_f \sqrt{a_0 b_0} \quad (4)$$

where a_0 and b_0 are the thickness and width of a chain segment, respectively. The value of σ was $7.03 \text{ erg}/\text{cm}^2$. In addition, the work done by the chain to form a fold, q , was obtained from:

$$q = 2 a_0 b_0 \sigma_e \quad (5)$$

The decrease of σ_e with the increase of concentration of non-crystallizable material has been reported for a series of polymer blends [37-39] when the amorphous component is located in interlamellar or interfibrillar regions. This decrease of the fold surface energy has been explained supposing that the presence of the amorphous component produces an increase of the folding entropy and bears to the formation of crystals with

more disordered folding surfaces [39]. It must be noted that in the examples reported in the literature, as well as in the PSMA14/PCL blend system, the melt viscosity increases with the amount of amorphous material. In Table 1 an initial decrease of σ_e may be observed, but then it remains constant. The non-variability of σ_e with blend composition from a specific composition may be explained based on our previous work [1] where we demonstrated, through thermally stimulated depolarization currents (TSDC), the existence of two effective glass transition temperatures, in agreement with the prediction of Lodge and McLeisch model for miscible A/B systems [40], which are attributed to concentration fluctuations originated by chain connectivity effects. These effects are, therefore, related to the intramolecular origin of the folding surface that have led to some authors to propose that σ_e should be independent of blend composition [39,41]; because it is assumed that the diluent molecules do not penetrate the fold-melt interfacial region. The detection of two effective glass transitions in our case is associated to the self-concentration; i.e., the average local composition perceived by each component blend, which may be quite different from that of the bulk. Thus, once the PSMA14 has been blended with PCL up to certain composition, it has little influence on the PCL fold surface energy probably because of the PCL effective concentration that is richer in PCL than the nominal blend concentration.

Based on the previous results, it would be then more appropriate to use the modified version of the *LH* treatment [42-44] for studying the crystallization kinetics of blends containing a crystallizable and a non-crystallizable polymer. Thus, more reliable parameters may be obtained. For these blends, the modified *LH* equation is the following:

$$\ln G - \ln \phi_2 + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} - \frac{0.2T_m^0 \ln \phi_2}{\Delta T} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c \Delta T f} \quad (6)$$

where ϕ_2 is the volume fraction the crystallizable component.

Figure 7 presents the results obtained after applying equation (6). Compared with Figure 6, a vertical shift of the curves is observed together with a slight variation in the slope, but without no observable changes in the slopes in the temperature range

explored; again, a good linear fit is obtained. Table 2 lists the values extracted from Figure 7.

Table 2. Parameters obtained from the experimental data after applying the modified *LH* treatment.

PSMA14/ PCL	G_0 (cm/s)	K_g (K ²)	$(\sigma\sigma_e)^{1/2}$ (erg/cm ²)	σ_e (erg/cm ²)	q (kcal/mol)
0/100	63.84	88714	26.5	99.9	5.4
10/90	6.35	56882	21.3	64.8	3.5
20/80	0.35	30434	15.7	35.1	1.9
25/75	0.57	29025	15.4	33.5	1.8
30/70	0.67	27465	14.9	31.7	1.7

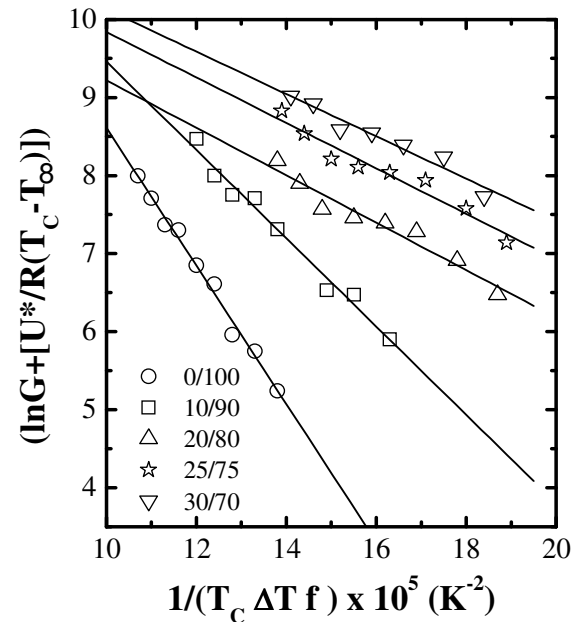


Figure 7. Modified Lauritzen-Hoffman plots for the PCL fraction contained in PSMA14/PCL blends.

In Table 2 it can be appreciated that, although slightly lower values are obtained in the blends, they exhibit a similar tendency to those presented in Table 1. An initial decrease of the energy and work to form a fold of about 65% is observed, evidencing again the formation of more stable surfaces due to favorable interactions between both components, but upon increasing the amount of PSMA14, no further significant decrease is obtained (only an additional decrease of 3%). This may be attributed, as explained above, to the PCL effective concentration that is richer in PCL than the nominal blend concentration.

4. CONCLUSIONES

The evaluation of the Flory-Huggins interaction

parameter, χ_{AB} , applying the Nishi-Wang approach for analyzing the equilibrium melting point depression yields a value of -1.46 , one of lowest values reported for polymer blend systems including PCL, which indicates the existence of stronger interactions between the blend components. Spherulitic growth data demonstrated that the crystallization is not a diffusion-controlled process and allowed us to use the Lauritzen-Hoffman kinetic theory of crystal growth to estimate the fold surface energy, σ_e , as a function of blend composition. The addition of PSMA14 to PCL has an initial effect of decreasing σ_e ; nevertheless, further increase of PSMA14 has not a significant effect on this parameter, a fact that was attributed to the PCL effective concentration.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to Decanato de Investigación y Desarrollo (Project GID-DID G02) of Universidad Simón Bolívar for funding of this research. Valuable discussions with Prof. Mario Grimaú are also acknowledged.

6. REFERENCES

- [1] Balsamo V, Newman D, Gouveia L, Herrera L, Grimaú M, Laredo E. *Polymer* 2006; **47** (16): 5810-5820.
- [2] Eastmond GC. *Adv. Polym. Sci.* 1999; **149**: 59-223.
- [3] Defieuw G, Groeninckx G, Reynaers H. *Polymer* 1989; **30** (12): 2164-2169.
- [4] Kressler J, Kammer HW. *Polym. Bull.* 1988; **19** (3): 283-288.
- [5] Vanneste M, Groeninckx G, Reynaers H. *Polymer* 1997; **38** (17): 4407-4411.
- [6] Kammer HW, Kummerlowe C. En: *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, Vol. 5, Lancaster (USA): Technomic Publishing Co. Inc., 1994, 132-160.
- [7] G. Defieuw, G. Groeninckx, H. Reynaers. *Polymer* 1989; **30** (4): 595-603.
- [8] Martuscelli E, Silvestre C, Addonozio ML, Ametino L. *Die Makromol. Chem.* 1986; **187** (6): 1557-1571.
- [9] Balsamo V, Gouveia L, Herrera L, Laredo E, Méndez B. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2004; **24** (1): 17-30.
- [10] Nishi T, Wang TT. *Macromolecules* 1975; **8** (6): 909-915.
- [11] Cheung YW, Stein RS. *Macromolecules* 1994; **27** (9): 2512-2519.
- [12] Balsamo V, Calzadilla N, Mora G, Müller AJ. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2001; **39** (7): 771-785.
- [13] Hernández MC, Laredo E, Bello A, Carrizales P, Marcano L, Balsamo V, Grimaú M, Müller AJ. *Macromolecules* 2002; **35** (19): 7301-7313.
- [14] Hoffman JD, Miller RL. *Macromolecules* 1988; **21** (10): 3038-3051.
- [15] Aroguz AZ, Engin HH, Baysal BM. *Eur. Polym. J.* 2007; **43** (2): 403-409.
- [16] Bikiaris DN, Papageorgiou GZ, Achilias DS, Pavlidou E, Stergiou A. *Eur. Polym. J.* 2007; **43** (6): 2491-2503.
- [17] Mandelkern L. En: *Crystallization of Polymers*. Vol. 2. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 101-121.
- [18] Mandelkern L. En: Mark JE (ed.) *Physical Properties of Polymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 245-266.
- [19] Shultz JM. *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*. Oxford: Oxford University Press, 2001. 140-145.
- [20] Reiter JM, Strobl GR. (eds.) En: *Progress in Understanding of Polymers Crystallization. Series: Lectures Notes in Physics*. Vol. 714, Berlín: Springer, 2007. 481-501.
- [21] Strobl G. A Multiphase Model Describing Polymer Crystallization and Melting. En: *Progress in Understanding of Polymers Crystallization. Series: Lectures Notes in Physics*. Reiter JM, Strobl GR. (eds.). Vol. 714, Berlín: Springer, 2007. 481-503.
- [22] Strobl G. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter* 2000; **3** (2): 165-183.
- [23] Muthukumar M, Welch P. *Polymer* 2000; **41** (25), 8333-8337.
- [24] Muthukumar M. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter* 2000; **3** (2): 199-202.
- [25] Cheng SZD, Lotz B. *Polymer* 2005; **46** (20): 8662.
- [26] Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Boschetti-de-Fierro A, Abetz V. *Macromolecules* 2007; **40** (14): 5023-5037.
- [27] Lorenzo AT, Müller AJ. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2008; **46** (14): 1478-1487.
- [28] Chen HL, Li LJ, Lin TL. *Macromolecules* 1998; **31** (7): 2255-2264.
- [29] Defieuw G, Groeninckx G, Reynaers H. *Polym. Commun.* 1989; **30** (9): 267-270.

- [30] Defieuw G, Groeninckx G, Reinares H. *Polymer* 1989; **30** (12): 2158-2163.
- [31] Hoffman JD. *Polymer* 1983; **24** (1): 3-26.
- [32] Fox TG. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956; **1**: 123.
- [33] Phillips PJ, Rensch GJ, Taylor KD. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1987; **25** (8): 1725-1740.
- [34] Phillips PJ, Rensch GJ. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1989; **27** (1): 155-173.
- [35] Goulet L, Prud'homme RE. *J. Polym. Sci. Poly. Phys.* 1990; **28** (12): 2329-2352.
- [36] Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI. En: *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3, New York (USA): Plenum, 1976. 497-615
- [37] Cimmino S, Martuscelli E, Silvestre C, Canetti M, De Lalla C, Seves A. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1989; **27** (9): 1781-1794.
- [38] Zhang LL, Goh SH, Lee SY, Hee GR. *Polymer* 2000; **41** (4): 1429-1439.
- [39] Di Lorenzo ML. *Prog. Polym. Sci.* 2003; **28** (4): 663-689.
- [40] Lodge TP, McLeisch TCB. *Macromolecules* 2000; **33** (14): 5278-5284.
- [41] Huang J, Marand H. *Macromolecules* 1997, **30** (4): 1069-1073.
- [42] Alfonso GG, Russell TP. *Macromolecules* 1986; **19** (4): 1143.
- [43] Martuscelli E. *Polym. Eng. Sci.* 1984; **24** (8): 563.
- [44] Shangguan Y, Song Y, Zheng Q. *Polymer* 2007; **48** (15): 4567-4577.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE CAOLINES DE DIFERENTES FUENTES PARA LA PRODUCCION DE METACAOLÍN

Janneth Torres^{1*}, Ruby M. de Gutiérrez², Ricardo Castelló³, Carmina Vizcayno³

1: Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Colombia

2: Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Colombia

3: Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC, Madrid, España.

* E-mail: E-mail: jtorrera@unal.edu.co

Recibido: 06-May-2010; Revisado: 02-Jun-2010; Aceptado: 04-Jun-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

Se presenta un estudio comparativo de cinco Caolines procedentes de diferentes regiones de Colombia y disponibles a nivel comercial, con la finalidad de producir Metacaolín (MK), una puzolana de alto desempeño para ser utilizada en el sector de la construcción. La caracterización química y microestructural de los Caolines se llevó a cabo por medio de la aplicación de las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido. Los caolines de partida fueron sometidos a un tratamiento térmico a condiciones controladas para obtener MK, proceso que fue evaluado mediante la técnica de DRX. El índice de actividad puzolánica de los productos obtenidos se determinó por métodos mecánicos en mezclas de mortero con cemento portland, mediante la aplicación de la técnica ASTM C311. Del estudio se concluye, que aunque la calidad del metacaolín es función de las características iniciales del material de partida, es factible obtener MK con características puzolánicas óptimas con caolines del orden del 50% de pureza en caolinita.

Palabras Claves: Caolín, Metacaolín, tratamiento térmico, actividad puzolánica, morteros.

Abstract

The present work is a comparative study between five different Kaolins from various regions of Colombia. The main purpose of this study was to produce Metakaolin (MK), a high performance pozzolan to be used in the construction sector. The Kaolins were characterized by X-Ray Fluorescence (XRF), Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). After the characterization, a thermal treatment was carried out to the Kaolins with the aim of transform them into MK. An evaluation of the MK was done by using XRD and it was found that the conversion to MK is a function of the mineralogy of the raw material. Furthermore, the pozzolanic activity was evaluated for the thermally treated materials through the compressive strength. It can be concluded from this study that the reactivity of the materials is function of the amount of Kaolinite present in the original sample.

Keywords: Kaolin, Metakaolin, thermal treatment, pozzolanic activity, mortars.

1. INTRODUCCION

Los Caolines son rocas formadas fundamentalmente por minerales del grupo del Caolín como son la caolinita, dickita, nacrita y halloysita, acompañados por impurezas de cuarzo, mica, anatasa, rutilo, ilmenita y pequeñas cantidades de turmalina, zircón y otros minerales pesados. Para su utilización en algunas de sus aplicaciones, deben ser refinados y procesados, para aumentar su blancura, pureza u otras características comerciales importantes.

La Caolinita $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, corresponde estructuralmente a un mineral de la arcilla del tipo

1:1, es decir, formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alúmina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas. Esta estructura en ocasiones es altamente compleja como resultado de un gran número de defectos de empaquetamiento que pueden ocurrir durante su periodo de formación y crecimiento. Para su estudio se han empleado las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (IR), las cuales con cierto grado de precisión permiten identificar el denominado “índice de cristalinidad” del material [1]. La medida de estos índices puede estar afectada,

por la presencia de otros minerales como feldespatos, cuarzo o fases amorfas de Fe y Si, o por otros minerales de la arcilla en combinación con la Caolinita [2,3].

En Colombia, estudios realizados por el Instituto Geológico Minero (Ingeominas) reportan a nivel nacional yacimientos de caolines y arcillas caoliníticas, distribuidas particularmente en los departamentos de Antioquia, Boyacá, Cauca, Cundinamarca, Norte de Santander, Risaralda y Santander; sin embargo, un número apreciable de estas minas no están siendo explotadas comercialmente [4,5]. Estos materiales tradicionalmente han sido utilizados en la fabricación de porcelana y dadas sus características de finura y opacidad, en industrias tales como las de plásticos, cauchos, pinturas, química (cumpliendo funciones de relleno y carga entre otras), y por sus demás propiedades en la industria de los refractarios y la de cerámica en general.

De acuerdo con Moya [6], el tratamiento térmico de la caolinita da lugar a transformaciones estructurales, que llevan a la obtención de Metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). De estos productos, el Metacaolín (MK), es un aluminosilicato de carácter amorfo y alta reactividad, que mezclado con cal o cemento actúa como puzolana y les concede a los morteros y concretos excelentes propiedades cuando se adiciona al cemento, tal como una resistencia a la compresión superior y excelentes propiedades de durabilidad. Así mismo, su color blanco lo hace muy interesante para aplicaciones arquitectónicas [7,8].

En el presente trabajo se reportan los resultados de un estudio cuyo objetivo fue la producción de Metacaolín a partir del tratamiento térmico de caolines de diferentes fuentes a nivel nacional. La calidad del Metacaolín obtenido se relaciona con las características químicas y mineralógicas de los materiales de partida.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Para el estudio se seleccionaron cinco Caolines procedentes de diferentes Departamentos de Colombia. En la tabla 1 se presenta la composición química de cada uno de ellos.

Comparando las características químicas de los Caolines presentadas en la Tabla 1 con las de un Caolín (45,73% SiO_2 , 37,36% Al_2O_3 , 0,79% Fe_2O_3 , 13,91% de pérdida al fuego) cuyo porcentaje de

pureza es del 97% en Caolinita [9], se observa una composición bastante similar para las muestras 1 y 3, a diferencia de las restantes.

Tabla 1. Composición química de los caolines del estudio.

Composición (%)	1	2	3	4	5
SiO_2	47,9	69,0	45,5	62,5	65,4
Al_2O_3	37,0	18,2	38,9	28,5	22,8
Fe_2O_3	1,50	1,69	1,30	0,77	0,7
Pérdida al fuego	13,3	3,22	14,0	5,17	9,2

Para llevar a cabo el análisis comparativo de los Caolines del estudio, se aplicaron técnicas instrumentales de análisis tales como Infrarrojo por transformada de Fourier, Difracción de Rayos X, Análisis Térmico Diferencial y Microscopía Electrónica de Barrido.

Tabla 2. Características del cemento utilizado.

Composición Química, (%)	
SiO_2	21,14
Al_2O_3	4,52
Fe_2O_3	0,30
CaO	66,47
MgO	0,62
SO_3	2,64
R.I.	0,23
Pérdida por Ignición	2,95
Finura Blaine, m^2/Kg	527,7
Composición Potencial:	
C_3S : 63,8, C_2S : 12,6, C_3A : 11,0, C_4AF : 1,0	

Una vez realizada la caracterización, los Caolines se trataron térmicamente con el fin de producir Metacaolín. A los productos resultantes se les determinó su carácter amorfo a partir de la técnica de Difracción de Rayos X. También se les determinó la actividad puzolánica aplicando la norma ASTM C311, para lo cual se utilizó un cemento Portland cuyas características se incluyen en la Tabla 2.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Caracterización de las muestras de Caolín

3.1.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico Diferencial, se llevó a cabo en un equipo Universal V2.5H de TA Instruments (SDT 2960) a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en flujo de aire de 100ml/min hasta una temperatura máxima de 1200°C. En la Figura 1 se presentan las gráficas de ATD para cada uno de los caolines estudiados.

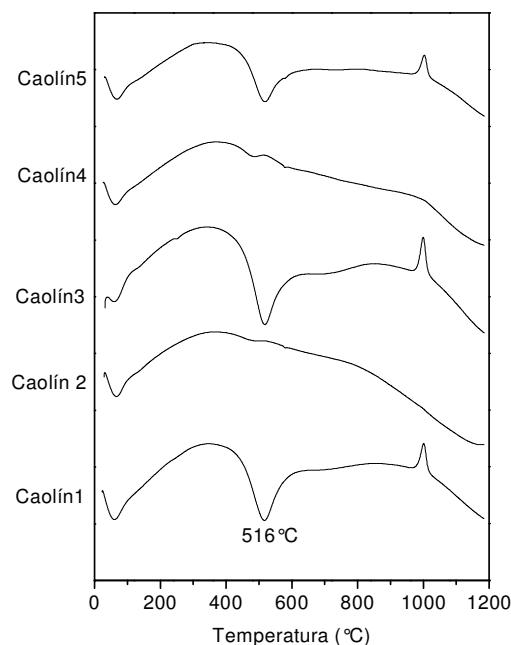
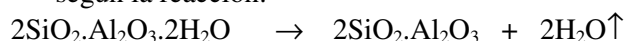


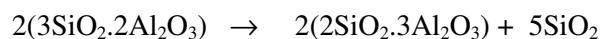
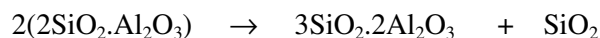
Figura 1. Curvas ATD para los Caolines del estudio.

Específicamente, la identificación de un mineral presente en un material arcilloso, está basado en la naturaleza hidratada del material que lo hace térmicamente activo en el rango de temperatura de un ensayo de ATD, el cual puede estar entre 100°C y 1500 °C [10]. En la Figura 1 se aprecia:

- Un pequeño pico ubicado entre la temperatura ambiente y 100°C, que corresponde a la pérdida de agua adsorbida en la muestra.
- Un pico endotérmico, asociado a la pérdida de peso, ubicado en 516 °C, que corresponde al proceso de deshidroxilación, es decir la conversión de Caolinita en Metacaolín [6], según la reacción:



- Un pico exotérmico ubicado en 1000 °C asociado a la transformación de la fase Metacaolín en fase espinel [6], la cual permitirá finalmente la nucleación de la mullita acorde a las reacciones:



Los resultados obtenidos, el tipo de gráfico y la correspondiente ubicación de los picos son altamente coincidentes con los reportados en otros estudios [11-13]. Con base en esta información el rango de temperatura óptimo para la deshidroxilación de la Caolinita y su correspondiente transformación a Metacaolín se estima que se encuentra entre 450 y 600 °C.

La figura 1 indica características similares para los Caolines 1, 3 y 5; sin embargo, en la muestra 5 los picos son un poco más pequeños, hecho que se puede atribuir al menor contenido de Caolinita en comparación con las demás muestras.

Los espectros ATD de las muestras 2 y 4 no presentan los picos mencionados. Cabe anotar que todas las muestras analizadas son distribuidas comercialmente como caolines, a nivel nacional. En general, lo observado en el análisis térmico coincide con lo reportado en DRX y FTIR, como podrá observarse en los apartados siguientes.

3.1.2 Estudio por Difracción de Rayos X (DRX)

El ensayo de DRX se realizó en un Difractómetro de polvo RX Rigaku R-INT 2200; las condiciones de operación utilizadas fueron: Tubo de rayos X: Cu, velocidad de escaneo: 5 grados/min., paso: 0,020 grados, Rango: 3,0 a 70,0 grados, Voltaje: 40kV y Amperaje: 30 mA. Para el análisis se tuvieron en consideración las posiciones características para los componentes de mayor importancia. Entre ellos el de más interés para este estudio es el correspondiente a la Caolinita, en la cual los picos más intensos aparecen en las posiciones (2θ, ángulo doble) de 12,4 y 24,9, donde sus intensidades (cps) son proporcionales a la cantidad de mineral presente en la muestra [14]. En la Tabla 3 se presentan las señales características de los minerales presentes en las muestras, tales como Cuarzo, Caolinita e Illita. En la figura 2 se presentan los difractogramas de los

Caolines.

Tabla 3. Posiciones características de algunos minerales.

MINERAL	ANGULO DOBLE (2 θ)
Cuarzo (Q)	20,85 – 26,65 – 50,13 – 59,9 – 68,3 – 39,45
Caolinita 1Md (K)	12,4 – 20,1 – 24,9 – 38,6 – 55,1 – 62,3
Illita 2M1 (I)	8,83 – 17,65 – 26,66 – 29,87 – 31,94 – 45,18 – 61,11

En la Figura 2 se aprecia un mayor contenido de Caolinita para las muestras 1 y 3, seguidas de la muestra 5, la cual presenta un contenido superior de cuarzo. Con base en el contenido de Caolinita las muestras pueden ordenarse como:

$$M3 \sim M1 > M5 \gg M4 \gg M2$$

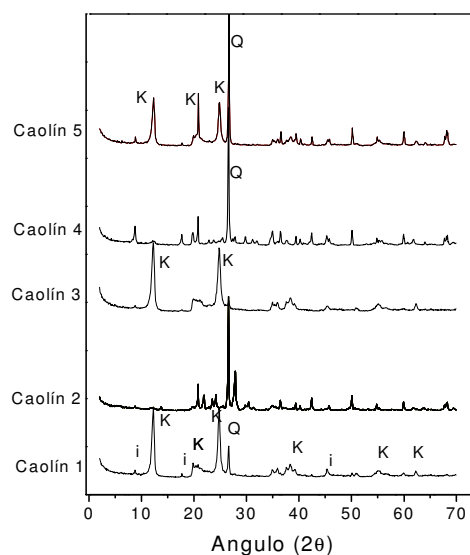


Figura 2. Difractograma de Rayos X de los Caolines. Q: cuarzo, K: caolinita, i: Illita.

Estos resultados coinciden con los encontrados en el análisis térmico diferencial.

Las muestras 2 y 4 por el contrario además de los bajos niveles de Caolinita presentan otros minerales tales como Illita, Feldespato y trazas de Rutilo.

A partir de un análisis semicuantitativo de los minerales presentes, utilizando la técnica de polvo desorientado por DRX, se obtuvo la siguiente información:

- *Muestra 1:* Caolinita con impurezas de Mica y Cuarzo.
- *Muestra 2:* Caolinita (2%), Mica (2%), Cuarzo (41%), Feldespato (54%).
- *Muestra 3:* Caolinita (97%), Mica (3%).
- *Muestra 4:* Caolinita (4%), Mica (22%), Cuarzo (61%), Feldespato (13%).
- *Muestra 5:* Caolinita (48%), Mica (4%), Cuarzo (48%).

En cuanto a la cristalinidad de las muestras, teóricamente se ha encontrado [14], que si en el difractograma del Caolín el pico ubicado en 24,9 es ancho y difuso, y además los picos ubicados en 4.18 Å y 3,84 Å (21,2 y 23,1; 2 θ) están pobremente definidos, indica un incremento en el desorden estructural. Esto ocurre con las muestras 1, 3 y 5, y en más alto grado para las dos primeras, por lo cual se puede afirmar que estos Caolines presentan un mayor desorden o baja cristalinidad.

3.1.3 Análisis por Infrarrojo (IR)

El análisis de los Caolines por medio de Espectroscopia de Infrarrojo se realizó en un equipo SHIMADZU FTIR 8400 con pastilla de KBr. En la Figura 3 se presentan las gráficas obtenidas para cada muestra de Caolín.

Las bandas IR asociadas a la Caolinita corresponden a las vibraciones de los enlaces de su estructura, Si-O de los tetraedros de Silicio, Al-O y Al-O-H de los octaedros de Aluminio y Si-O-Al de las uniones SiO₄ – AlO₄. En el caso que esté contaminada por Cuarzo, se pueden presentar simultáneamente otras bandas características de este material. En general, las bandas más intensas características de la Caolinita deben aparecer en: 3694, 3621, 1100, 1032, 1008, 913, 694, 539, 471 y 431 cm⁻¹ [15]; aunque se pueden presentar variaciones, especialmente a longitudes de onda entre 3695 y 3620 cm⁻¹ debido a la baja cristalinidad de la Caolinita [14]. Lo anterior ocurre cuando el doblete ubicado en 3669 y 3652 cm⁻¹, correspondiente a los grupos OH de la superficie (por ejemplo borde de la gibsita), es reemplazado por una banda ancha en 3653 cm⁻¹. Precisamente esto se encontró para los Caolines 1, 3 y 5, por lo cual se puede afirmar que los resultados obtenidos bajo esta técnica confirman que son Caolines de baja cristalinidad.

En cuanto a las muestras 2 y 4, se observa, que las bandas características de la Caolinita ubicadas en

3694, 3620, 911 cm^{-1} , son bastante débiles en este espectro. Esto corrobora un contenido en Caolinita muy reducido para ambas muestras.

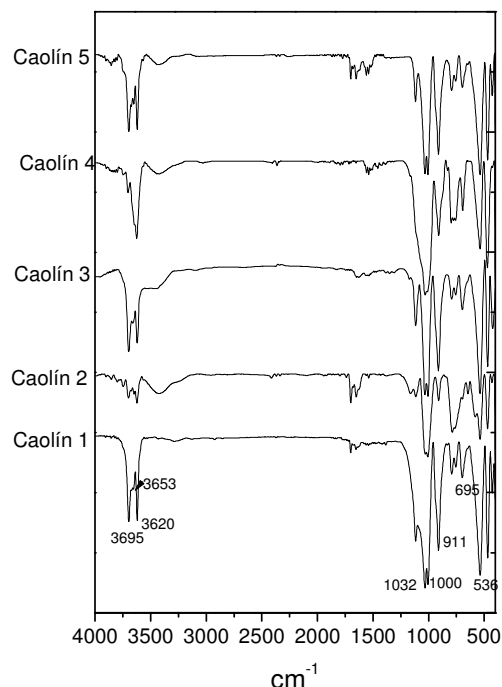


Figura 3. Espectros IR de los Caolines estudiados.

En general, con el estudio por IR se encontró para las muestras 1, 3 y 5, las bandas características de la Caolinita ubicadas en 3695, 3652 y 3260 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces OH tanto de los grupos Al-OH como del agua. También se aprecian bandas en 1032, 1000 y 911 cm^{-1} correspondientes a vibraciones Si-O y Al-O del grupo Al-O-H, y las atribuibles al Si-O-Al ubicadas en 750, 695 y 536 cm^{-1} . Estos resultados coinciden con los reportados a partir de las técnicas anteriores de ATD y DRX.

3.1.4 Estudio por Microscopía Electrónica

Las muestras también se caracterizaron por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y de Barrido (MEB). La primera de ellas se realizó en un equipo STEM LEO 910 con cámara ccd de GATAN, la cual contiene un microanalizador de la Casa Oxford modelo INCA ENERGY. La segunda mediante un microscopio ZEISS 960 DSM

(Digital Scanning Microscope), que posee un detector de electrones retrodispersados tipo Scintillator (Robinson) y un sistema de microanálisis LINK-ISIS. En la Figura 4 se presentan algunas imágenes correspondientes a los Caolines utilizados en el presente estudio; en ésta se observan las características generales de cada material.

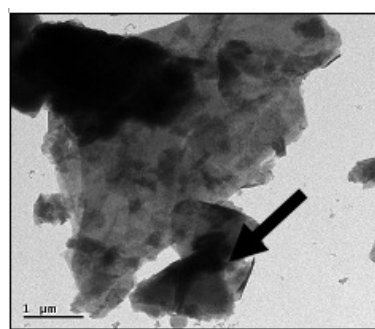
El análisis permitió corroborar la presencia de cristales de cuarzo en las muestras, lo cual no se observó en la codificada como Caolín 3. En la muestra 4 se pudo apreciar la presencia de feldespato y micas, además de cuarzo, al igual que en la muestra 2. En la muestra 5 se observó feldespato y cuarzo en pequeñas proporciones. Es de aclarar, que en las muestras 1, 3 y 5, se aprecia claramente la presencia del mineral Caolinita. La evaluación conjunta de las características evaluadas para las muestras, indican que el orden de contenido de Caolinita, es $M3 \cong M1 > M5 \gg M2, M4$. La menor relación de la muestra 5, se debe a su contenido superior en Cuarzo (Q).

3.2 Tratamiento térmico de los Caolines

A las cinco muestras se les realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 700°C por un periodo de dos horas. Los anteriores parámetros fueron seleccionados a partir de estudios anteriores [16 - 18]. Posteriormente se realizó el ensayo de DRX, con el fin de analizar la transformación de Caolín a Metacaolín. En la Figura 5 se presentan los difractogramas correspondientes.

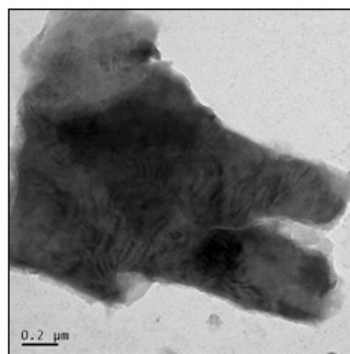
Tal como se expresó en el apartado correspondiente a ensayos de DRX para las muestras de Caolín los picos característicos de la Caolinita se ubican en 2θ : 12,4, 20,1, y 24,9. La transformación a MK ocurre cuando se presenta la desaparición de dichos picos acompañado por el levantamiento de la línea base en la región $2\theta = 20$ a 30° del difractograma de Rayos X [19]. Por tanto, el análisis de los gráficos de DRX para las muestras tratadas térmicamente se hará con base en la desaparición de estos picos y la correspondiente transformación a amorfo.

Para el Caolín 1 se observa que el pico ubicado en 12,4 (2θ), ha desaparecido por completo, y el pico en 24,9 (2θ) se redujo sustancialmente. También se observa un levantamiento en la línea base, que corresponde a la amorficidad del material, resultado del tratamiento térmico. El pico de mayor intensidad es el correspondiente a cuarzo (Q).



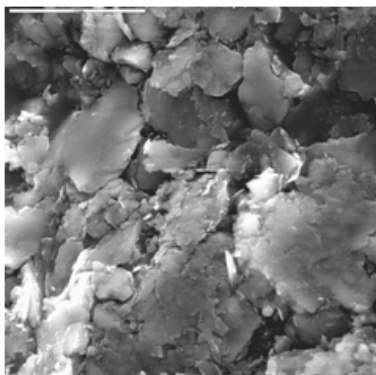
Al ₂ O ₃	40.85 %
SiO ₂	53.06 %
K ₂ O	3.69 %
FeO	2.39 %

a) Caolín 1 (MET)

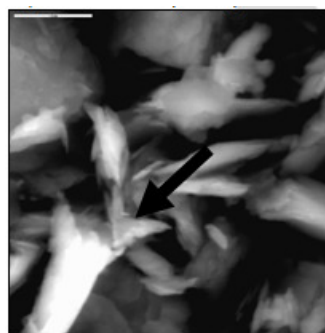


SiO ₂	52.69 %
Al ₂ O ₃	34.16%
CaO	0.84 %
FeO	3.86%
K ₂ O	5.62 %
Na ₂ O	2.83%

b) Caolín 2 (MET)

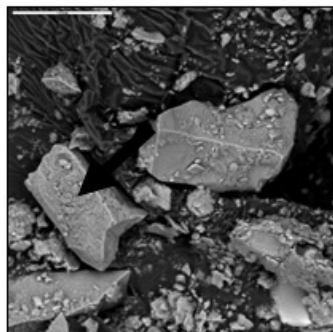


c) Caolín 3 (MEB)



Al ₂ O ₃	33.15%
SiO ₂	42.23%
Na ₂ O	0.44%
K ₂ O	20.29%
Fe ₂ O ₃	3.88%

d) Caolín 4 (MEB)



Al ₂ O ₃	2,01%
SiO ₂	97,9%

e) Caolín 5 (MEB)

Figura 4. Imágenes por MEB y MET de los Caolines estudiados.

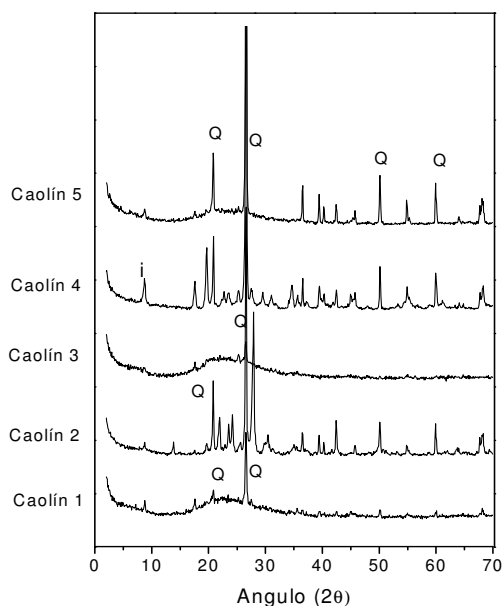


Figura 5. Difractograma de Rayos X para los Caolines después del tratamiento térmico. Q: cuarzo, i: Illita.

Al comparar la muestra 2 original con la correspondiente tratada a 700 °C por dos horas, se aprecia que sus difractogramas son similares, con altos contenidos de cuarzo (Q). Esto confirma que el material contiene un mínimo de Caolinita, estimado en un 2%.

Para el caso del Caolín 3 tratado a 700°C, los picos típicos de la Caolinita han desaparecido en su gran mayoría; por lo tanto se puede afirmar que a 700 °C la deshidroxilación es completa, para este material.

El DRX del Caolín 4 tratado térmicamente, muestra que aunque no aparece Caolinita, su condición no es amorfa. Los picos existentes pueden estar asociados a la presencia de cuarzo (Q) e illita (I).

Para la muestra 5, la presencia de los picos del cuarzo (Q) 20,84, 26,64, 39,5, 50,16, 59,9, 68,24, no permite apreciar con claridad las características amorfas del producto.

A partir de los resultados obtenidos, se confirma para las muestras 1 y 3, y en menor proporción la muestra 5, que a 700°C la transformación a MK es completa. Para las muestras 2 y 4, debido al bajo contenido de Caolinita no fue posible la obtención de Metacaolín.

3.3 Evaluación de la Actividad Puzolánica

La actividad puzolánica de los productos obtenidos después del tratamiento térmico de los Caolines a 700°C, se determinó mediante la aplicación de la norma ASTM C311. En los ensayos se utilizó arena de Ottawa. Este análisis se llevó a cabo solamente para los Caolines 1, 3 y 5, debido a que estas tres muestras resultaron ser las de mayor proporción en Caolinita y en consecuencia las únicas que reportaron una transformación a Metacaolín luego de su tratamiento térmico. La relación agua/cementante para la mezcla control fue de 0.484 y para las mezclas con adición del Caolín tratado térmicamente, se trabajó una relación de 0,64, 0,68 y 0,62, para las muestras 1, 3 y 5 respectivamente. Este último parámetro se determinó a partir del ensayo de mesa de flujo según la norma ASTM C230.

Sobre la base de que una de las características importantes del MK producido en otros países es su elevada reactividad a edades tempranas [19-25], el estudio se realizó a edades de curado de 7 y 28 días. En la figura 6 se presentan los resultados obtenidos, expresados como índice de actividad resistente (%).

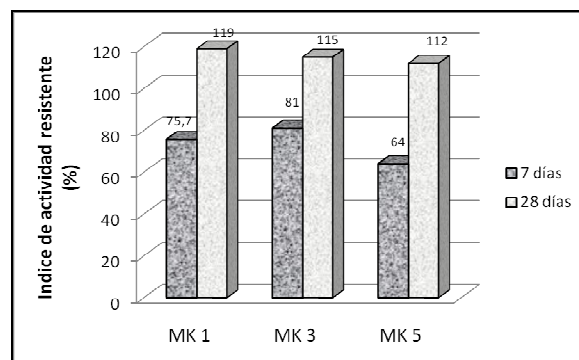


Figura 6. Illita. Índice de actividad resistente.

El índice de actividad puzolánica, se expresa como la relación entre la resistencia a la compresión del mortero adicionado en un 20% y la resistencia a la compresión de un mortero de referencia, es decir no-adicionado. La norma ASTM C618 exige, para considerar un material como puzolánico, un índice resistente igual o superior al 75% a 28 días. En la figura 6 se observa que los Caolines 1 y 3 tratados térmicamente, MK1 y MK3 respectivamente, presentaron índices mayores al 75%, sólo para 7 días de curado, demostrándose la alta reactividad de estos materiales a edades tempranas, coincidiendo con resultados encontrados por diferentes autores

para caolines de características similares [19 – 27].

La mayor actividad puzolánica, especialmente a edades cortas, reportada por los morteros adicionados con MK1 y MK3 en comparación con los correspondientes adicionados con MK5 es consecuencia de su mayor contenido en caolinita, al igual que su mayor carácter amorfo. Estos resultados concuerdan con los de otros autores [19, 22, 25]. Es de anotar, que a edades de 28 días, en todos los casos se obtienen índices superiores al 110%.

4. CONCLUSIONES

Basados en los resultados obtenidos en el presente estudio se concluye lo siguiente:

Las técnicas aplicadas para la caracterización de los Caolines, permitieron determinar de una manera semicuantitativa la calidad de los mismos. Las muestras con mayor contenido de Caolinita fueron las denominadas Caolín 1, 3 y en menor proporción, el Caolín 5. Este contenido de Caolinita y su nivel de ordenamiento en las muestras, influye sustancialmente en la actividad puzolánica de los Metacaolines producidos; de tal manera que las muestras con mayor contenido de Caolinita y mayor amorficidad presentaron los mayores índices de actividad.

Es importante anotar, que aun caolines (caolín 5) con contenidos en caolinita en ordenes del 50% tratados térmicamente, dan origen a Metacaolín de muy buena calidad; por tanto es posible la producción de esta puzolana a nivel nacional en diferentes grados de pureza para ser utilizada en la elaboración de morteros y concretos con buenas prestaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a la Universidad del Valle, Colciencias, Centro de Ciencias Medioambientales (CSIC) y al Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Guggenheim S. *Report of Association Internationale pour l'Etude des Argiles* (AIPEA), Nomenclature Committee for 2001: Order, disorder.

[2] Aparicio A, Galán E. *Clays and Clay Minerals*. 1999; **47**: 12-27.

[3] Galán E, Aparicio P, González I, La Iglesia A. *J. Geologica Carpathica. Clays Series*. 1994; **3**: 59-75

[4] Rodríguez, A, *Exploración Geológica básica de Caolines, Arcillas, Cuarzo y Feldespatos en el Departamento del Cauca*, Ingeominas (Popayán), 1986.

[5] Núñez, A. *Recursos Minerales de Colombia, Tomo II, Minerales Preciosos, Rocas, y minerales no-metálicos*, Publicaciones Geológicas especiales de Ingeominas, 2^{da} edición, Bogotá (Colombia), 1987, p.637-659.

[6] Moya, J. S, “Últimos avances sobre el Tratamiento Térmico del Caolín: Formación o no de Puzolanas Artificiales”. En: *Memorias Congreso Puzolanas Naturales, Cenizas Volantes y Similares en la Construcción, Cemento y Hormigón*, 1998, p. 71-75.

[7] Caldarone, A, Gruber, A, Burg, G. *Conc. Int*. 1994; **16**: p. 37-41.

[8] Balogh, A. J. *Concr. Const*. 1995; **40**: 1-3.

[9] The Feldspar Corporation, Disponible en internet EPK, www.zemex.com/minerals/epk.html

[10] Programa de Cerámicos y Vítreos. En: *Memorias del Seminario Técnicas y Rutinas para la Caracterización de las Arcillas*, Cuaderno N° 1, 1992.

[11] Bain, J. A. *Lime and Alternative Cements*. United Kingdom (London): 1974; p. 60-73.

[12] Forrester, J. A. *Lime and alternative Cements*. United Kingdom (London): 1974; p 53-59.

[13] Shvarzman A, Kovler K, Grader G. S, Shter G. E. *J. Cem. Concr. Res*. 2003; **33**: 405-416.

[14] Wilson M.J. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. United States: Chapman and Hall, 1987, p. 301.

[15] Van Der Marel, H.W, Beutelspacher, S. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier, 1995, p. 65.

[16] Mejía de Gutiérrez, R, Torres, J, Guerrero, C.E. *J. Mat. de Const*. 2004; **54**: 65-72.

[17] Torres, J, Mejía De Gutiérrez R, Puertas F. *J. Mat. de Const*. 2007; **57**: 61-69.

[18] Mejía de Gutiérrez, R, Torres J, Vizcayno C, Castello R. *J. Clay Min*. 2008; **43**, 177–183.

[19] Kakali G, Perraki T, Tsivilis S, Badogiannis E. *J. Appl. Clay Sci*. 2001; **20**: 73-80.

[20] Gruber, K. A, Sarkar, S. L. *J. World Cement*. 1996; **27**: 78-80.

- [21] Wild, S, Khatib, J.M. *J. Cem. Concr. Res.* 1997; **27**: 137-146.
- [22] Murat, M. *J. Cem. Concr. Res.* 1983; **13**: 511-518.
- [23] Ambroise, J, Martin-Calle, S, Pera J. "Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin". En: *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, 1992, p. 731-747.
- [24] Frías, M, Sánchez De Rojas, M. I, Cabrera J. *J. Cem. Concr. Res.* 2000; **30**: 209-216.
- [25] Sánchez De Rojas, M. I, Frías M, Rivera J. *J. Mat. de Const.* 2000; **50**: 39-48.
- [26] Konan K.L, Peyratout C, Smith A, J.-P. Bonnet, Rossignol S, Oyetola S. *J. of Colloid Interf. Sci.* 2009; **339**, 103-109.
- [27] Arikan Metin, Sobolev Konstantin, Ertün Tomris, Yeğınobalı Asim, Turker Pelin. *J. Const. Build. Mat.* 2009; **23**, 62-70.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CrN DEPOSITADOS POR PVD CON UBM: TECNOLOGÍA EFICIENTE Y AMBIENTALMENTE LIMPIA

John Jairo Olaya ^{1*}, Ulises Piratoba ², Sandra Elizabeth Rodil ³

1: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia
2: Facultad de Ciencias, Universidades: Nacional de Colombia y Pedagógica y Tecnológica de Colombia
3: Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

* E-mail: jjolaya@unal.edu.co

Recibido: 03-Mar-2009; Revisado: 01-Jun-2010; Aceptado: 06-Jul-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

En este trabajo, se estudia la influencia de la configuración del campo magnético sobre la resistencia a la corrosión de recubrimientos de CrN, obtenidos en un sistema de sputtering con magnetron desbalanceado (MDB). Las diferentes configuraciones del campo magnético se cuantificaron a través del coeficiente geométrico de desbalance K_G . La morfología transversal se determinó con microscopía electrónica de barrido (MEB) y las fases cristalinas y orientación preferencial con difracción de rayos X (DRX). La resistencia a la corrosión fue evaluada con ensayos de polarización Tafel en una solución de 0,5M H_2SO_4 y 0,05M KSCN y con ensayos de impedancia electroquímica usando una solución de NaCl al 3%. En general, la configuración del campo magnético influyó en la orientación preferencial de los recubrimientos: Con valores de $K_G = 1,3$ las películas CrN presentaron una orientación (200) y con $K_G = 0,85$ una orientación mixta (200)(111). Menores velocidades de corrosión se observaron en las películas de CrN depositadas sobre acero 304 usando la configuración de menor grado de desbalanceo ($K_G = 1,3$).

Palabras Claves: CrN, resistencia a la corrosión, MDB, magnetron desbalanceado

Abstract

In this work, we studied the influence of the magnetic field configuration on the resistance to the corrosion of CrN coatings, obtained in a system of Unbalanced Magnetron Sputtering (UBM). The different configurations from the magnetic field were quantified through geometric unbalanced coefficient K_G . The microstructure was analyzed by means of scanning electronic microscopy (SEM), and phases and preferential orientations with X ray diffraction (XRD). The corrosion resistance was studied by Tafel polarization in a 0,5M H_2SO_4 - 0,05M KSCN solution and spectroscopy electrochemical Impedance using a NaCl 3% solution. In general, the configuration of the magnetic field influenced in the preferential orientation of the coatings: With $K_G = 1.3$ the CrN films had a (200) preferential orientation and with $K_G = 0.85$ had a (200) (111) mixed orientation. Smaller corrosion rates were observed in the coatings deposited on AISI 304 steel substrates with $K_G = 1.3$.

Keywords: CrN, corrosion resistance, UBM, unbalanced magnetron.

1. INTRODUCCIÓN

En algunos campos de la industria, las demandas actuales están enfocadas hacia materiales con recubrimientos duros de alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. Estos pueden contener por ejemplo, iones de cloro, que suelen atacar fuertemente incluso a los mejores aceros inoxidables. Los nitruros metálicos de transición (NMT), son recubrimientos que han mostrado un excelente desempeño para aplicaciones en condiciones extremas de alta temperatura y ambientes corrosivos;

son químicamente inertes a estos últimos y en general son químicamente más nobles que los aceros [1]. Por tanto, se espera que un material con recubrimiento tipo NMT debe proveer a los aceros una alta resistencia a la corrosión; sin embargo son muy pocos los estudios sobre este aspecto.

El CrN es un recubrimiento que ha venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares. Frente a éste ofrece ventajas significativas como: se obtiene con velocidades de depósito hasta 3 veces

mayores que la del TiN [2,3], lo que permite una mayor eficiencia en su producción masiva; tiene menores esfuerzos residuales [4], y ofrece un mejor desempeño a altas temperaturas, al presentar una mayor resistencia a la oxidación y corrosión [5].

Estructuralmente han sido identificadas varias fases en función del contenido de nitrógeno en cromo, que dependen del método y las condiciones de deposición [6,7,8]: solución sólida de N en Cr; Cr₂N (hcp) y CrN_x (fcc) con $x \approx 1$. El CrN es un recubrimiento que, en comparación con otros recubrimientos duros, presenta bajos esfuerzos residuales lo que permite obtener depósitos con espesores hasta de unas 10 micras, cuando para otros NMT generalmente están limitados a unas 6 micras [9,10]. El CrN posee una buena resistencia a la oxidación y su alta estabilidad en ambientes a altas temperaturas, lo hacen apropiado para proteger del desgaste moldes de extrusión o inyección, herramientas de corte y componentes de soporte [11,12,13].

Se ha encontrado que el CrN puede reemplazar en algunas aplicaciones al cromo duro electroquímico, presentando una mayor dureza, una resistencia a la corrosión competitiva y teniendo además la ventaja de no necesitar intercapas de cobre o níquel, necesarias en depósitos de cromo duro. Además el CrN tiene mayor densidad, lo cual significa una mejor resistencia a la corrosión comparada con las capas galvánicas y mayor duración, al poder aportarse mas material susceptible de desgaste [14,15,16]. La producción del Cr duro por procesos electrometalúrgicos tiene asociados problemas de contaminación ambiental, debido a la presencia de cromo hexavalente conocido por sus efectos cancerígenos [17,18,19].

Es posible depositar el CrN por una gran variedad de técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD, por sus siglas en inglés). Uno de los mayores avances en estos procesos se logró con la introducción del sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (MDB), que ha permitido obtener recubrimientos con microestructuras más densas y equiaxiales [20]. Este sistema se fundamenta en el incremento del campo magnético en los magnetos externos de un magnetrón balanceado; de esta forma algunas de sus líneas de campo magnético se dirigen hacia el sustrato y propician que, durante la descarga, algunos

electrones sigan trayectorias elípticas alrededor de ellas. Estos electrones a su vez arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción electrostática, logrando así una mayor densidad de corriente iónica y atómica sobre el sustrato [21]. No solo se logra una mayor velocidad de crecimiento del depósito sino que además se modifican las condiciones y energía que portan los iones y átomos que llegan al sustrato, mejorando la microestructura de las películas y en particular, formando depósitos con mayor densidad y menor rugosidad. Sin embargo, varios investigadores [22,23,24], han señalado que el excesivo bombardeo iónico puede generar esfuerzos residuales compresivos y defectos en la película que deterioran su calidad.

En un sistema MDB se puede estimar cuantitativamente el grado de desbalance de las líneas del campo magnético mediante el coeficiente de desbalance geométrico K_G [17]. K_G se define como

$$K_G = \frac{Z_0}{2R} \quad (1)$$

$\bar{R}$ es el radio promedio de la zona erosionada y Z_0 el punto de campo axial cero: esto es, la distancia medida desde la superficie del blanco al punto donde la componente del campo magnético normal a dicha superficie toma el valor de cero. Como se mencionó, los valores de K_G permiten cuantificar el grado de desbalance del magnetrón: valores pequeños de K_G corresponden a campos fuertemente desbalanceados y valores altos a campos con poco desbalance.

En esta investigación se presenta el estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos CrN producidos por magnetrón desbalanceado, con dos configuraciones de magnetrón desbalanceado. Para ello se hicieron ensayos acelerados de polarización potenciodinámica, que permitieron obtener los potenciales y las corrientes de corrosión, y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), para determinar la degradación del recubrimiento con un tiempo en inmersión de 7 días en una solución de NaCl al 3%. Los resultados de estos ensayos se correlacionaron con la microestructura de los recubrimientos obtenida con DRX y MEB.

Tabla 1. Condiciones y parámetros de depósito para los recubrimientos de CrN depositados con el sistema 1 MDB, donde W 2 potencia, P presión, N_2 y Ar flujos de nitrógeno y argón respectivamente, T temperatura del sustrato, TH temperatura 3 homóloga (temperatura de fusión / temperatura de depósito) y R velocidad de crecimiento del recubrimiento.

<i>Muestra</i>	K_G	W (Watts)	P (mtorr)	N_2 (sccm)	Ar (sccm)	T °C	T_H	R ($\mu\text{m}/\text{min}$)
CrN-0V	1,3	170	4	4,5	4,5	380	0,36	0,0515
CrN-4V	0,85	170	4	4,5	4,5	380	0,36	0,0517

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de CrN fueron depositados bajo dos configuraciones magnéticas: $K_G=1,3$ y $0,85$. Se tomaron estos valores, por cuanto con ellos se obtuvo recubrimientos de CrN con cambios microestructurales. Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre acero inoxidable AISI 304, aceros rápidos AISI M2 y silicio (111). En todos los casos se depositó una película de Cr de aproximadamente 100 nm entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. Las condiciones para cada depósito se detallan en la Tabla 1.

La morfología transversal del recubrimiento se determinó en las probetas de silicio mediante microscopía electrónica de barrido, en un microscopio electrónico marca Jeol JSM-5900LV. Las probetas de acero inoxidable se utilizaron para pruebas de polarización y los dos aceros para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica. La identificación de las fases cristalinas y la orientación preferencial de planos cristalográficos fue determinada por difracción de rayos X, usando un sistema Siemens D500 en el modo Bragg-Brentano con radiación de un monocromador $\text{CuK}\alpha$. El espesor de los recubrimientos se determinó mediante un perfilómetro DEKTAK IIA con una resolución de 5 Å. Estas mediciones se realizaron en los recubrimientos depositados sobre obleas de silicio (111) haciendo un barrido en una longitud de 500 μm .

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y grafito como contraelectrodo. El área de exposición de la muestra fue de 0,15 cm^2 y los barridos se llevaron a cabo a una velocidad de 20 mV/min, después de 1 hora de inmersión en un electrolito de 0,5 M H_2SO_4 + 0,05M KSCN. Se obtuvieron las densidades de corriente y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potenciostato-galvanostato de GAMRY Instruments; el análisis de

resultados se llevó a cabo mediante el programa Echem Analyst.

La solución 0,5 M H_2SO_4 + 0,05M KSCN permite evaluar la densidad de corriente de pasivación crítica I_{crit} de los recubrimientos duros [16]. Este método se basa en que la densidad de corriente de pasivación de los aceros, exhibe una transición activo-pasiva, que es proporcional al área superficial del metal expuesto a la solución corrosiva, debido a la existencia de poros o porosidades inherentes (pinholes) en el recubrimiento. Para los recubrimientos depositados en este tipo de sustrato, únicamente el área del metal que se expone a la solución está sujeta a la disolución en la región del potencial activo. El valor de I_{crit} es proporcional al área del sustrato expuesta a través de los poros y pinholes. El porcentaje de área total de defectos Ri , puede ser calculada usando la relación dada por Uchida y colaboradores [16] como:

$$Ri = \frac{I_{crit}(\text{recubrimiento})}{I_{crit}(\text{sustrato})} * 100\% \quad (2)$$

Las mediciones de EIE se realizaron con la misma construcción de celda, electrolito, área y equipo potenciostato-galvanostato que en los ensayos de polarización. Se aplicó una perturbación sinusoidal entre los electrodos de trabajo (ET) y de referencia (ER), de 10 mV (rms) de amplitud con respecto al potencial de circuito abierto, en un rango de frecuencias desde 10^{-2} a 10^3 Hz; los espectros de impedancia fueron obtenidos después de un tiempo de inmersión de una semana, en una solución al 3% de NaCl. La adquisición de los datos se realizó con el software EIS300 del equipo de medición, y el estudio de circuitos equivalentes se llevó a cabo con el software EChem ANALYST de GAMRY Instruments, las gráficas se obtuvieron con el software ORIGIN 6.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los resultados de difracción de rayos X sobre el sustrato AISI 304, interpretados con la base de datos JCPDS 11-0065 del Centro Internacional de Datos de Difracción [25]. Los recubrimientos de CrN obtenidos en la configuración de menor desbalanceo, $K_G = 1,3$ presentaron una pronunciada orientación preferencial (200) de la fase fcc, típica del NaCl. En la configuración de mayor desbalanceo, se obtuvo esta fase cristalina con una orientación preferencial mixta de los planos (200) y (111), y además una pequeña señal de la fase y plano Cr_2N (111).

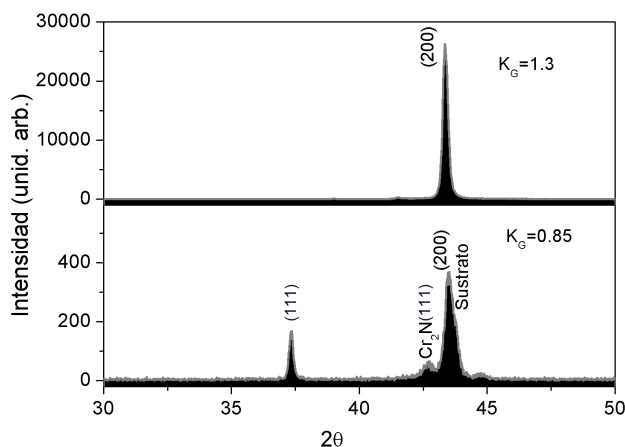


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X para las películas de CrN depositadas sobre sustratos de AISI 304 con $K_G = 1,3$ y $0,85$

La microestructura transversal de los recubrimientos se muestra en las figuras 2a y b. La Figura 2a presenta la película crecida con un $K_G = 1,3$, que corresponde a una película densa y compacta homogénea y con una morfología globular. Esta estructura se caracteriza por tener baja rugosidad y no se logran apreciar los límites de grano. Este tipo de crecimiento se caracteriza por ser muy denso debido a que los planos (200) están más compactos en una estructura fcc del NaCl [26,27]. Algunas microestructuras muy similares se han observado para películas de $\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{N}$ depositadas con magnetrón balanceado [28] y NbN con magnetrón desbalanceado [20,27]. En la Figura 2b, que corresponde a la película depositada con $K_G = 0,85$, se observa un crecimiento columnar de granos no equiaxiales crecidos desde la interfase y un aumento de la rugosidad. Obsérvese que cerca a la interfase hay una nucleación densa seguida luego por un crecimiento columnar compacto terminando con una

superficie rugosa. Este cambio de microestructura esta influenciado por el grado de desbalanceo, es decir, al aumentar el bombardeo iónico hay un aumento en la densidad de defectos, los que a su vez interrumpen el crecimiento de las columnas y constituyen sitios de re-nucleación, dando lugar a una estructura heterogénea [20]. Finalmente se observa que dentro del rango de bombardeo utilizado en este trabajo, los recubrimientos estaban bien adheridos, es decir no se observaron grietas en la interfase, que se generan en recubrimientos de baja adherencia cuando son fracturados.

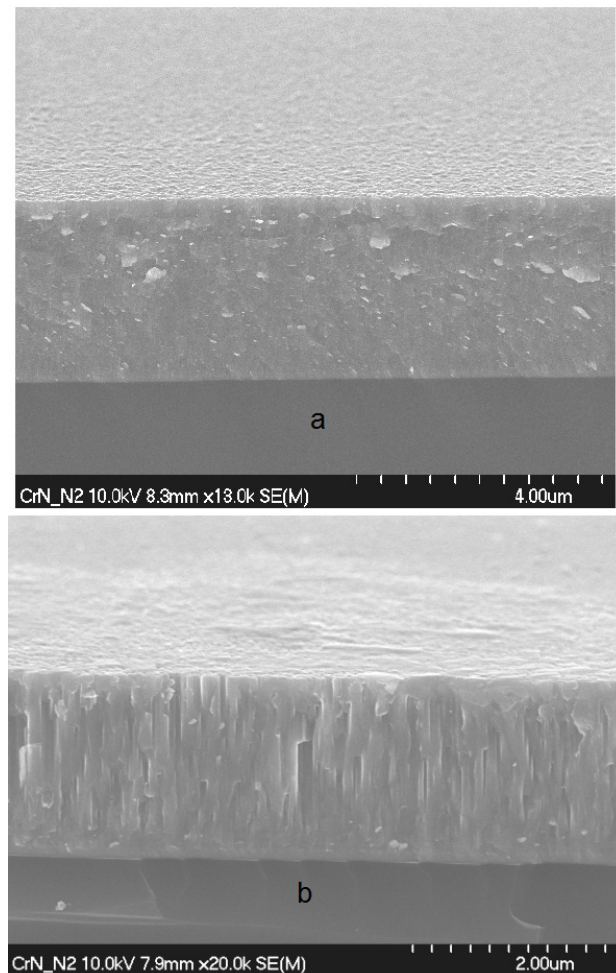


Figura 2. Morfología en detalle de las películas de CrN depositadas sobre Si (111) (a) $K_G = 1,3$ y (b) $K_G = 0,85$

La Figura 3 presenta los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica en una solución acuosa $0,5\text{M}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M}$, de KSCN y en la Tabla 2, se presentan los valores de los parámetros significativos que se deducen de este ensayo: los potenciales de corrosión y las densidades de las corrientes de corrosión y crítica. Los tres casos

muestran un proceso de pasivación en la región de polarización anódica, y se observa que, con la aplicación de los recubrimientos, se mejoran: tanto el comportamiento termodinámico (el potencial de corrosión se hace más positivo), como su comportamiento cinético, mediante la disminución las corrientes de corrosión, las corrientes críticas y las corrientes en la zona pasiva.

Los menores valores de corriente y el potencial menos noble corresponden al recubrimiento obtenido con el menor grado de desbalanceo en el campo magnético. Esto seguramente puede ser respuesta a su microestructura densa e isotrópica como ya se mencionó; para estos recubrimientos, es particularmente notoria la disminución de la corriente en la zona pasiva. En los recubrimientos producidos con el mayor grado de desbalanceo se presenta un ligero aumento en la densidad de corriente de corrosión, que seguramente se debió por la presencia de los límites de los granos columnares que pueden alojar porosidades, pinholes y vacancias, a través de los cuales el electrolito podría penetrar hasta la superficie del sustrato permitiendo su disolución y degradación.

Por otro lado, en la Figura 4 se presentan los diagramas de Bode de los resultados de EIE para los recubrimientos de CrN sobre los aceros AISI-M2 y AISI-304, después de 7 días en una solución de NaCl al 3%. Los espectros muestran 2 bucles relacionadas con dos constantes de tiempo de relajación, los cuales están relacionados con el comportamiento típico de un electrodo metálico con un recubrimiento aislante y se ajustan bien a la función de transferencia del circuito que se muestra en la Figura 5. Los diagramas de impedancia varían en función del campo magnético y el sustrato utilizado, es decir, tienen influencia en la calidad del recubrimiento y en su comportamiento electroquímico. La Figura 5 también facilita la interpretación de estos resultados: si el recubrimiento es continuo y sin defectos, mantendrá separados los iones cargados del electrolito de los electrones libres del sustrato metálico, y la interfase se comportará como una capacitancia. Sin embargo, en los procesos electroquímicos generalmente no se tienen comportamientos capacitivos perfectos, sino pseudocapacitivos, por lo que los condensadores, son sustituidos por elementos de fase constante: las capacitancias C se sustituyen por *pseudo capacitancias*

Y , y las impedancias de los condensadores $\frac{1}{j\omega C}$ se cambian por las impedancias de los elementos de fase constante $\frac{1}{w(jY)^N}$, donde w es la frecuencia angular, $j = \sqrt{-1}$ y N es un número cuyo valor generalmente se halla entre 0,5 y 1.

Tabla 2. Resultados de los ensayos polarización Táfel para el sustrato AISI 304 y las películas obtenidas con 2 valores de K_G . E_{corr} , I_{corr} son el potencial y corriente de corrosión respectivamente, e I_{crit} corriente crítica de pasivación

Muestra	K_G	$I_{crit}(mA/cm^2)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(mV)$
AISI 304		90,2	31	-477
CrN	1,3	0,18	3,8	-353
CrN	0,85	0,18	4,1	-351

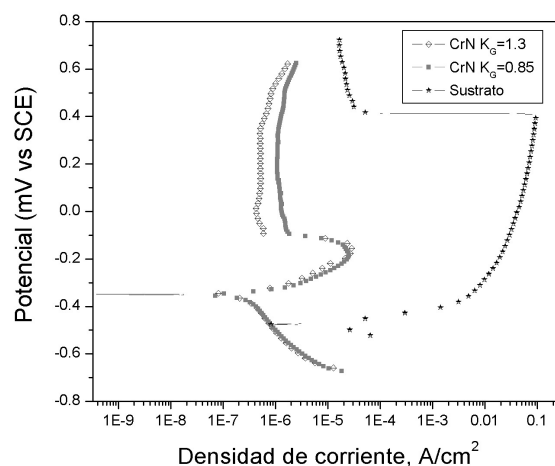


Figura 3. Curvas potencio dinámicas anódicas del sustrato y de las películas CrN sobre sustratos de AISI 304 depositadas con $K_G = 0,85$ y 1,3.

Los poros y defectos, permiten caminos de penetración del electrolito hasta la superficie del sustrato, y facilitan el transporte de oxígeno, de partículas cargadas y de productos de corrosión a través del recubrimiento [22,27]; el electrolito allí alojado tiene una resistencia denominada *resistencia de poro* R_{poro} . En la superficie del sustrato que está en contacto con el electrolito, se forma una doble capa de carga eléctrica y existe una *resistencia a la*

Tabla 3. Valores de los parámetros de ajuste de los datos de Impedancia electroquímica al circuito de la Figura 4. Y_C , Y_{dl} seudo capacitancias del recubrimiento y de la doble capa; R_s , R_{poro} y R_{ct} resistencias de la solución, de poro y de transferencia de carga

Muestra	Sustrato	K_G	E_{corr} mV	R_s Ωcm^{-2}	Y_C $\Omega s^{-n} cm^{-2}$	N_C	R_{poro} Ωcm^{-2}	Y_{dl} $\Omega s^{-n} cm^{-2}$	N_{dl}	R_{ct} $K\Omega cm^{-2}$
CrN M2	AISI M2	1,3	-515	81	$3,802 \times 10^{-6}$	0,82	26240	$39,7 \times 10^{-6}$	0,51	61
CrN M2	AISI M2	0,85	-575	81	$7,529 \times 10^{-6}$	0,82	4279	362×10^{-6}	0,62	18
CrN 304	AISI 304	1,3	-292	80	$2,26 \times 10^{-6}$	0,84	39000	$11,2 \times 10^{-6}$	0,6	362
CrN 304	AISI 304	0,85	-280	83	$2,3 \times 10^{-6}$	0,81	28300	$14,6 \times 10^{-6}$	0,52	231

transferencia o intercambio de cargas R_{ct} entre el sustrato y el electrolito; esta interface se representa entonces mediante una pseudocapacitancia de la doble capa Y_{dl} en paralelo con R_{ct} . Los valores de los parámetros del circuito de ajuste se muestran en la Tabla 3. En estos resultados se puede apreciar que el mejor comportamiento electroquímico lo presentaron los recubrimientos obtenidos con el menor grado de desbalanceo: sus resistencias de poro y de transferencia de carga y las seudo capacitancias del recubrimiento son mayores. Los recubrimientos con granos columnares, que tienen gran densidad de defectos, presentan una resistencia de poro menor, es decir, dichos defectos tienen una mayor sección transversal. Igualmente si se aumentan los defectos se reduce la sección transversal del recubrimiento y con esto su seudo capacitancia Y_C ; es esto lo que se observa con una disminución en K_G para ambos sustratos.

También se puede apreciar la influencia del sustrato: el potencial de corrosión es más noble o positivo para los recubrimientos producidos sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 304; en general todos los demás parámetros de impedancia, muestran que los recubrimientos depositados sobre este sustrato tienen un mejor comportamiento electroquímico.

De los parámetros de la interfase sustrato- electrolito, se puede interpretar el estado y evolución del fondo de grietas y defectos; la pseudocapacitancia de la doble capa Y_{dl} y el inverso de la resistencia de transferencia de carga R_{CT} , son proporcionales al área de contacto.

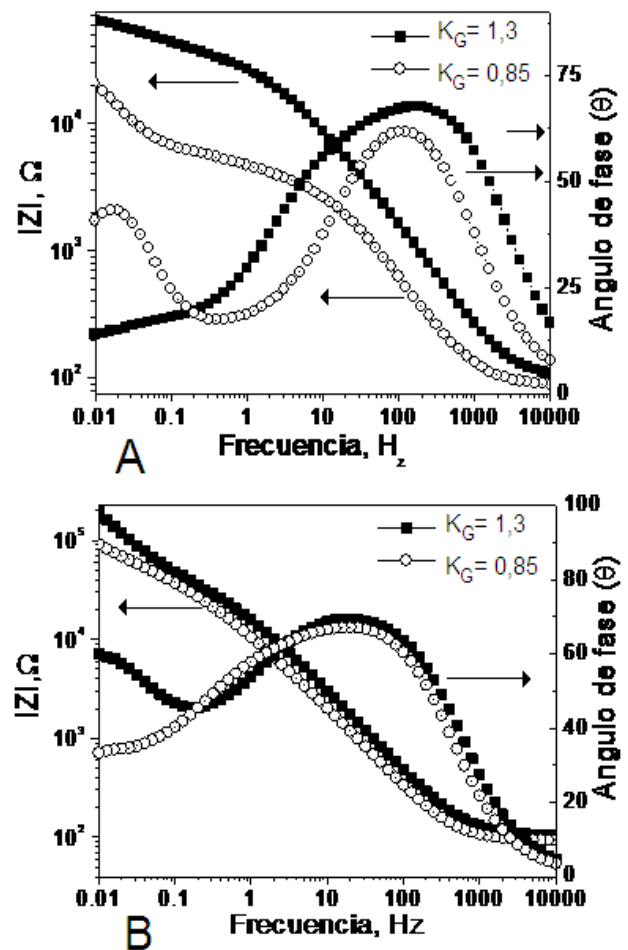


Figura 4. Diagramas de Bode de las películas de CrN depositadas con $K_G = 0,85$ y $1,3$ sobre aceros a) AISI M2 y b) AISI 304

En la Tabla 3 se puede observar que, para las películas depositadas sobre el acero AISI M2, que la menor área de contacto y por tanto una menor densidad de defectos se presenta para $K_G = 1,3$. Para los recubrimientos depositados sobre sustratos AISI 304, se nota que los parámetros no son consistentes por cuanto, están muy influidos por las propiedades anticorrosivas de la capa pasiva que forma el óxido de cromo en la superficie de los aceros inoxidables. Esta capa reduce la conductividad y produce una superficie con un comportamiento dieléctrico que mejora la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento/sustrato [27].

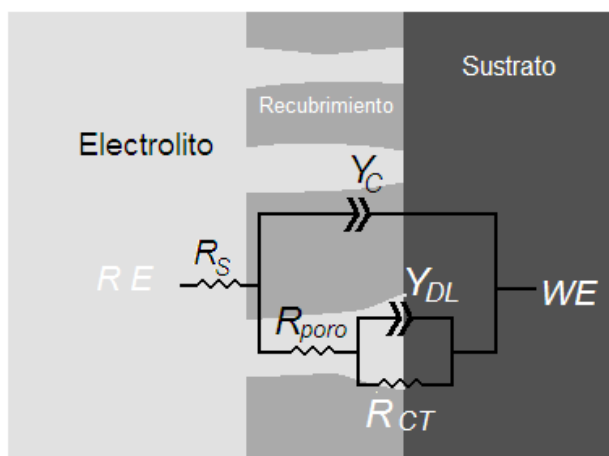


Figura 5. Modelo general y circuito equivalente para el recubrimiento de CrN depositado sobre los aceros AISI M2 y 304

4. CONCLUSIONES

Se lograron producir con éxito los recubrimientos duros de CrN utilizando el sistema UBMS. La configuración del campo magnético en un sistema MDB influyó en la orientación preferencial del recubrimiento, en su microestructura y a través de ésta, en su comportamiento electroquímico o de protección a la corrosión.

Las películas de CrN, obtenidas en configuración de campo magnético con el mayor grado de desbalanceo, presentaron crecimiento columnar con mayor cantidad de defectos y porosidades, que disminuyeron sus propiedades de protección a la corrosión, frente a las depositadas con el menor desbalanceo.

Las películas de CrN actúan como un recubrimiento aislante que tiene poros y defectos; por esto, las propiedades electroquímicas del sustrato, también

influyen en el comportamiento electroquímico del conjunto.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico de Colciencias en el proyecto CT-206-2006 y DGAPA-UNAM a través del proyecto IN100701.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bayón, R, Igartua A, Fernández X, Martínez R, Rodríguez RJ, García JA, deFrutos A, Arenas MA, de Damborenea J, *Tribology Internacional* 2009; **42**(4): 591-599
- [2] Darbeida A, von Stebut J, Bathole M, Belliard P, Lelait L, Zacharie G, *Surface & Coatings Technology* 1994; **68-69**: 582-590
- [3] Chiu LH, Yang CF, Hsieh WC, Cheng AS, *Surface & Coatings Technology* 2002; **154**(1-2): 282-288
- [4] Lamastra FR, Leonardi F, Montanari R, Casadei F, Valente T, Gusmano G, *Surface & Coatings Technology* 2006; **200** (22-23): 6172-6175
- [5] Kaciulis S, Mezzi A, Montesperelli G, Lamastra F, Rapone M, Cassadei F, Valente T, Gusmano G, *Surface & Coatings Technology* 2006; **201**(1-2) 313-319
- [6] Mayrhofer PH, Tischler G, Mitterer C, *Surface and Coatings Technology* 2001; **142-144**: 78-84
- [7] Cunha L, Andriatschky M, Pischow K, Wang Z, Zarychta A, Miranda AS, Cunha AM, *Surface & Coatings Technology* 2000; **133-134**: 61-67.
- [8] Shah HN, Jayaganthan R, Kaur D, *Materials Chemistry and Physics* 2010; **121**: 567-571
- [9] Nouveau C, Djouadi MA, Decès-Petit C, Beer P, Lambertin M, *Surface & Coatings Technology* 2001; **142-144**: 94-101
- [10] Broszeit E, Friedrich C, Berg G, *Surface & Coatings Technology* 1999; **115**(1): 9-16.
- [11] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, L. Huerta, *Thin Solid Films* 2006; 200(20-21): 5743-5750
- [12] Seok JW, Jadeed NM, Lin RY, *Surface & Coatings Technology* 2001; **138**(1):14-22.
- [13] Wei G, Rar A, Barnard JA, *Thin Solid Films* 2001; **398-399**: 460-464
- [14] He XM, Baker N, Kehler BA, Walter KC, Nastasi M, Nakamura Y, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2000; **18**(1): 30-36
- [15] Hurkmans T, Lewis DB, Paritong H, Brooks JS, Münz WD, *Surface & Coatings Technology* 1999; **114**(1): 52-59

- [16] Jung MJ, Nam KH, Jung YM, Han JG, *Surface & Coatings Technology* 2003; **171**(1-3): 59-64
- [17] Svadkovski IV, Golosov DA, Zavatskiy SM, *Vacuum* 2003; **68**(4): 283-290.
- [18] Uchida H, Inoue S, Koterazawa K, *Mater. Sci. Eng. A* 1997; **234-236**: 649-652
- [19] Liu CP, Yang HG, *Thin Solid Films* 2003; **444**(1-2): 111-119
- [20] Rodil SE, Olaya JJ, Muhl S, Bhushan B, Wei G, *Surface & Coatings Technology* 2007; **201**(13): 6117-6121
- [21] M. Flores, S. Muhl, E. Andrade, *Thin Solid Films* 2003; 433 (1-2) :217-223
- [22] Olaya JJ, Wei G, Rodil SE, Muhl S, Bhushan B, *Vacuum* 2007; **81**(5): 610-618
- [23] Kelly PJ, Arnell RD, *Vacuum* 2000; **56**(3):159-172
- [24] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, *Thin Solid Films* 2008; 516 (23, 1): 8319-8326
- [25] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. Card No. 11-0065
- [26] Olaya JJ, Rodil SE, Muhl S, Sánchez E, *Thin Solid Films* 2005; **474**(1-2): 119-126
- [27] Olaya JJ. *Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables*, Tesis Ph.D, Ciudad de México (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 2005
- [28] Hones P, Consiglio R, Randall N, Levy F, *Surf. Coat. Technol* 2000; **125**(1-3): 179-184.

ANÁLISE DA TRANSMISSÃO ÓPTICA EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS (Pb_{1-x}LA_x)TiO₃ (PLT) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO.

Fernando A. Londoño^{1*}, Jose A. Eiras¹, Ducinei Garcia¹

1: Dpto. de Física, GCFerr, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, Brasil

* E-mail: flondono@de.ufscar.br

Recibido: 14-May-2010; Revisado: 22-Ago-2010; Aceptado: 26-Ago-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumo

PbTiO₃ dopado com lantânio é um material cerâmico promissor para aplicações piezoelétricas e piroelétricas, mas o processo de síntese com vistas ao estudo das propriedades ópticas, não tem sido estudado com muito detalhe. Cerâmicas ferroelétricas (Pb_{1-x}La_x)TiO₃ com $0,18 \leq x \leq 0,23$ foram fabricadas pelo método convencional de mistura de óxidos e densificadas por prensagem a quente a uma temperatura de 1220°C por 10 h. Para melhorar as propriedades ópticas foram necessários tratamentos térmicos posteriores em atmosfera de oxigênio. Alcançou-se alta densidade, microestrutura homogênea e boas características ópticas. No estudo da síntese e processamento das diferentes concentrações, observou-se que a maioria das cerâmicas apresenta transmitância aceitável enquanto comparada com outros sistemas ferroelétricos transparentes.

Palabras Claves: *Ferroelectricidade, características ópticas, transmitância, PLT.*

Abstract

PbTiO₃ ceramic doped with lanthanum is a promising material for piezoelectric and pyroelectric applications, however the synthesis process in order to study optical properties has not been studied in great detail. Ferroelectric ceramics (Pb_{1-x}La_x)TiO₃ with $0.18 \leq x \leq 0.23$ were fabricated by the conventional mixed-oxide and densified by hot pressing at a temperature of 1220°C for 10 h. To improve optical properties subsequent heat treatments in oxygen atmosphere were required. High-density, homogeneous microstructure and good optical characteristics were obtained. In the study of synthesis and processing of different concentrations, it was observed that transmittance of most of the ceramics were acceptable as compared with other transparent ferroelectric systems.

Keywords: *Ferroelectricity, optical characteristics, transmittance, PLT.*

1. INTRODUCCION

Materiais ferroelétricos são de grande interesse por apresentarem propriedades físicas com alta potencialidade para aplicações tecnológicas em sensores e atuadores [1]. Em especial, cerâmicas ferroelétricas destacam-se por apresentar excelentes propriedades (piezoelétricas, piroelétricas, dielétricas e eletro-ópticas, por exemplo), além de poderem ser fabricadas com menor custo do que de monocristais ferroelétricos e possibilitarem um amplo ajuste de composições [2]. Contudo, as propriedades de materiais cerâmicos ferroelétricos são fortemente dependentes da rota escolhida para a síntese de pós e do processamento dos corpos cerâmicos. Nesta forma, diferentes técnicas de caracterização (físicas, estruturais, microestruturais e elétricas, entre outras) são utilizadas também com vistas a controlar e adequar o processamento do

material cerâmico.

Entre os materiais ferroelétricos com importantes aplicações tecnológicas, encontra-se aqueles a base do sistema zirconato titanato de chumbo, ou simplesmente PZT, resultado da solução sólida entre os sistemas zirconato de chumbo (PZ) e titanato de chumbo (PT) [3]. Este sistema geralmente é usado com um dopante, com o objetivo de otimizar suas propriedades para específicas aplicações. Por exemplo, ao dopar PZT com lantânio, há a possibilidade de se obter cerâmicas ferroelétricas transparentes com propriedades ópticas e eletro-ópticas que possibilitam a fabricação de dispositivos como chaveadores ópticos, mostradores digitais, dispositivos de memória óptica, filtros de cor etc [1].

O titanato de chumbo, PbTiO₃ ou simplesmente PT foi descoberto como um material ferroelétrico em

1950 [3]. O PT apresenta uma estrutura do tipo perovskita, análoga a do BaTiO_3 (BT), porém, com temperatura de transição, T_c , muito superior (120°C para BT e 490°C para o PT). O alto fator de tetragonalidade ($c/a = 1,064$), a baixa constante dielétrica ($\epsilon/\epsilon_0 \approx 200$) e a relativamente alta temperatura de transição são fatores que sugeriram que o titanato de chumbo pudesse ser utilizado em dispositivos eletrônicos em altas temperaturas e altas frequências. Entretanto, até a década de 60, o PT foi considerado de pouco interesse tecnológico por ser um material que, na forma cerâmica, se apresentava poroso e que se destruía no resfriamento após a queima, devido a grande distorção da rede durante a transição de fase cúbico-tetragonal. Além disso há grandes dificuldades de se obter PT na forma monocristalina [3].

Nos idos de 60, mostrou-se que é possível obter cerâmicas de PbTiO_3 densas e resistentes através da adição de impurezas ou pela formação de soluções sólidas, mas que, no entanto, reduzem o valor de T_c [3,4]. Os resultados obtidos apontaram o PT dopado (em baixas concentrações de aditivos) como um material a ser utilizado em dispositivos piezoelétricos, devido ao seu ainda alto ponto de Curie, baixa constante dielétrica ($200 < \epsilon' < 1000$) e alta anisotropia eletromecânica ($k_t/k_p > 1$), quando comparado ao BaTiO_3 ou a outras cerâmicas piezoelétricas comerciais. Desde então, as cerâmicas ferroelétricas baseadas em PbTiO_3 vêm sendo sistematicamente estudadas na forma monolítica e de filmes finos [4-9].

Com respeito à obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes a base de PT, um único estudo da década dos 80 [10], mostrou que a incorporação de La na rede perovskita deste material pode originar material cerâmico com alta transmitância ($\sim 60\%$ na região do visível e infravermelho) para concentrações entre 18% e 22% em mol de lantânio. Contudo, nesse trabalho, não foi apresentado um estudo detalhado sobre as condições de processamento, nem sobre os fatores físicos (análise estrutural e microestrutural) que afetam a transmitância óptica em função da concentração de lantânio.

Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar e analisar a influência da concentração de lantânio e das condições de processamento (no caso, por reação de estado sólido) nas propriedades estruturais, microestruturais, e ópticas de cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (PLT), para $0,18 \leq x \leq 0,23$ a fim

de se estudar as potencialidades de suas características ópticas e eletro-ópticas para aplicações tecnológicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, adotou-se o procedimento geral apresentado no fluxograma da Figura 1, no qual mostra-se cada uma das etapas seguidas para a obtenção de corpos cerâmicos de PLT. O procedimento inicia-se com os pós precursores tratados previamente, que são, então, misturados na estequiometria desejada, durante 3 h a uma velocidade de 200 rpm em moinho giratório, utilizando-se frascos de polietileno contendo cilindros de zircônia. Água destilada foi usada como meio líquido para a mistura. Logo os pós foram calcinados a temperatura de 850°C , por 3h. A partir destas condições, conseguiu-se pós com distribuição de tamanho de partículas micrométricas.

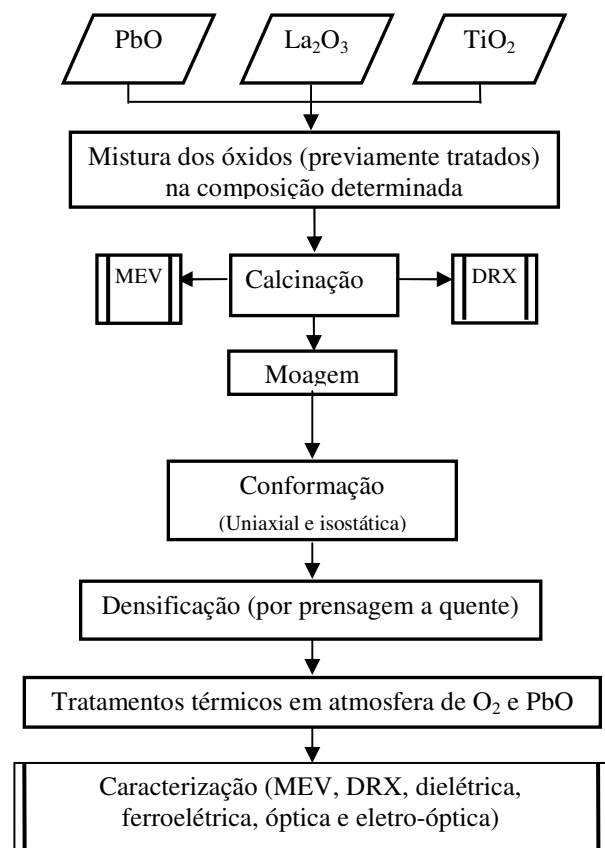


Figura 1. Fluxograma do procedimento seguido para a obtenção e caracterização de cerâmicas de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT).

Para a conformação dos pós em amostras cilíndricas (14 mm de diâmetro e 10 mm de espessura), adicionou-se material ligante (Polivinil Butiral, ou

PVB), diluído em acetona. A conformação se deu a frio, através de prensagem uniaxial (65 MPa), e isostática (90 MPa). Posteriormente, as amostras “verdes” foram submetidas a uma temperatura de 500°C, por 240 min, para a retirada do material ligante.

Aplicou-se a técnica de densificação por prensagem uniaxial a quente (PUQ), já que possibilita a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos. Foi utilizada uma prensa uniaxial a quente marca Thermal Technology, modelo HP22-0614-SC. Uma representação esquemática do processo de densificação por PUQ das amostras de PLT esta representado na Figura 2. A temperatura foi elevada a uma taxa 5° C/min até alcançar 1000° C. A partir desta temperatura a taxa de aquecimento foi de 2° C/min até atingir-se uma temperatura de 1220° C, que foi mantida por 10h. A pressão, por sua vez, foi elevada a uma taxa de subida de 0,2 MPa/min até alcançar-se 6,2 MPa, que foi mantida por 2h. Atmosfera de oxigênio com pressão de 30 kPa, foi utilizada a partir do momento que se atingiu a temperatura de 1000° C, apenas sendo removida durante o resfriamento.

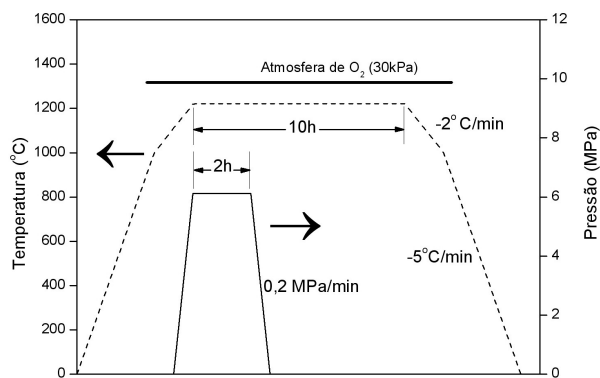


Figura 2. Representação esquemática do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente dos corpos cerâmicos de PLT. A linha contínua indica o tempo no qual é mantida a atmosfera de oxigênio.

Devido à opacidade e da cor avermelhada apresentadas pelas amostras prensadas a quente, tratamento térmico em forno convencional foi realizado com atmosfera rica em chumbo e oxigênio.

A Figura 3 ilustra as etapas correspondentes aos tratamentos térmicos adotados após a prensagem a quente das amostras, indicando as condições utilizadas para temperatura, o tempo e a atmosfera de oxigênio. Após o primeiro tratamento térmico

(TT1), foram caracterizadas algumas propriedades dos corpos cerâmicos, verificando-se características ópticas não apropriadas. Não obstante, uma melhora na transmitância óptica, em relação aquela das cerâmicas apenas prensadas uniaxialmente a quente foi observada. Portanto, decidiu-se aplicar, no mesmo corpo cerâmico, tratamento térmico adicional (TT2). Após este tratamento, a transmitância óptica apresentou melhora significativa. Finalmente, um terceiro tratamento térmico (TT3) foi adotado, alcançando-se assim, características ópticas comparáveis às reportadas na literatura para cerâmicas ferroelétricas transparentes.

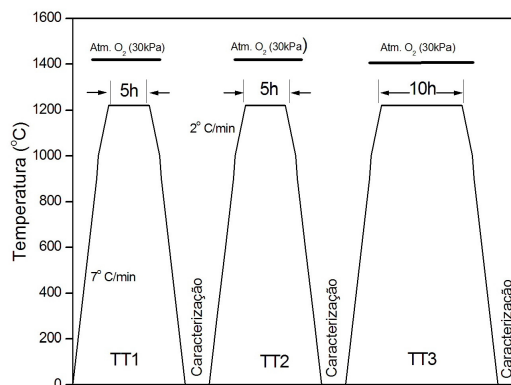


Figura 3. Representação esquemática das condições utilizadas nos tratamentos térmicos após prensagem a quente dos corpos cerâmicos de PLT.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise estrutural dos pós

A Figura 4 apresenta os padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ calcinados a 850°C/3h, para $0,18 \leq x \leq 0,23$, denominados neste trabalho PLTx com $18 \leq x \leq 23$. Observa-se, nessa Figura, que os padrões são muito semelhantes entre si, apresentando como fase majoritária à estrutura perovskita com simetria tetragonal, já esperada para materiais a base de PbTiO_3 . Nos difratogramas também percebe-se picos de baixa intensidade que não pertencem à fase perovskita. Eles foram identificados como sendo as fases La_2O_3 (ficha JCPDS #220369) e PbO massicot (JCPDS #030577). A presença de fase PbO pode estar associada ao excesso desse elemento nas composições, deliberadamente colocado para compensar as perdas por volatilização de PbO que poderiam ocorrer durante o processo de queima do material, em altas temperaturas. Resultados similares têm sido publicados na literatura [11,12].

Com respeito à fase La_2O_3 , sua presença se deve

possivelmente ao fato de que a temperatura de calcinação dos pós não ser suficientemente alta para a completa difusão e incorporação do íon La na rede cristalina do PT para altas concentrações.

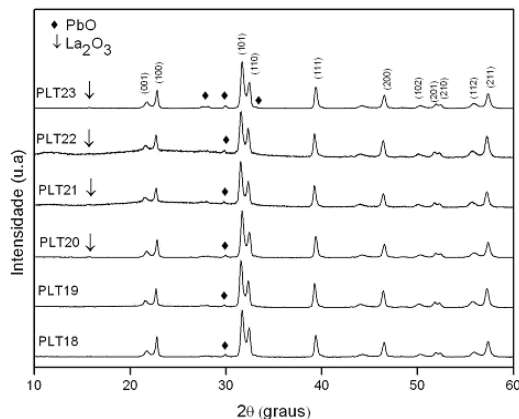


Figura 4. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós calcinados de PLT, para as diferentes concentrações de lantânio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria tetragonal análoga ao do PbTiO_3 (JCPDS ficha # 060452).

3.2 Análise microestrutural dos pós

Percebeu-se que, para todas as composições, há partículas com formas irregulares, aparência de agregados, e tamanhos médios na faixa de micron. Além disso, não se observou uma tendência de variação na distribuição da forma ou do tamanho de partícula em função da concentração de lantânio. Na Figura 5 encontram-se uma micrografia representativa dos pós de PLT (PLT18), calcinados a 850° C/3h.

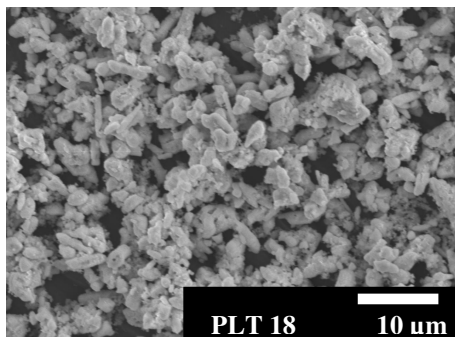


Figura 5. Micrografia representativa dos pós de PLT, calcinados a 850° C/3h.

3.3 Análise estrutural das cerâmicas

A Figura 6 apresenta os padrões de difração de raios X das cerâmicas PLT, densificadas por prensagem a quente, para as diferentes concentrações de lantânio.

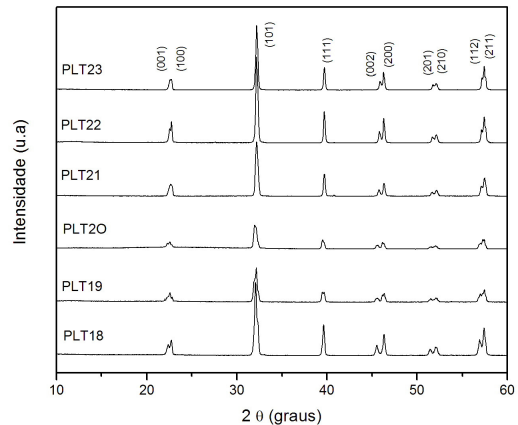


Figura 6. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLT, densificados por prensagem a quente.

Observou-se que todas as composições apresentam, como única fase, a de estrutura perovskita com simetria tetragonal. Não foi detectada a fase cristalizada de PbO ou mesmo referente aos planos cristalográficos da fase La_2O_3 , como no caso dos pós calcinados. Pode-se observar a aproximação que ocorre entre os picos referentes aos planos cristalográficos (001) e (100) e (002) e (200), a medida que se aumenta a concentração de lantânio, indicando tendência para uma estrutura com simetria cúbica. Possivelmente isto ocorre devido à incorporação do cátion La^{+3} à rede do PbTiO_3 .

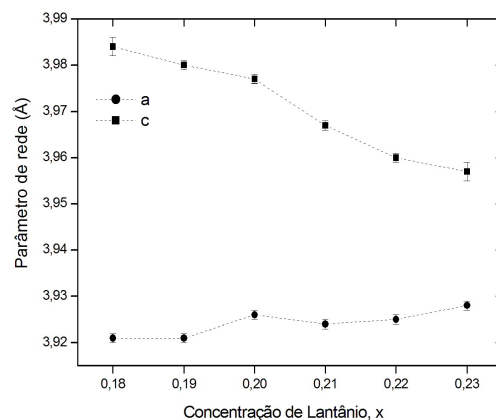


Figura 7. Parâmetros de rede, a e c, dos corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ densificados por prensagem a quente. Os parâmetros foram calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da Figura 6. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos e as barras representam o desvio padrão de cada parâmetro.

Por sua vez a fase óxido de chumbo, encontrada nos pós calcinados, deve ter se alojado em finas

películas ou em uma fase amorfa nos contornos de grão dos corpos cerâmicos densificados, como já observado por Goo e colaboradores em cerâmicas de PZT [13].

A Figura 7 representa a evolução dos parâmetros estruturais em função da concentração de La dos corpos cerâmicos de PLT prensados a quente, calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da Figura 6. Nota-se uma diminuição no valor do parâmetro c e um aumento no parâmetro a , com o aumento da concentração de lantânio. Isto confirma a tendência de transição de fase para uma estrutura cúbica quando se aumenta a concentração de lantânio. Este resultado está em concordância com aqueles publicados na literatura, em trabalhos anteriores que analisaram as características estruturais do sistema PbTiO_3 com a adição de La [11,14,15].

3.3.1 Medidas de densidade

Os valores de comportamento da densidade aparente, ρ_a , e da densidade relativa em função da concentração de lantânio para as cerâmicas de PLT densificadas por prensagem uniaxial a quente são apresentadas na Tabela 1. Ao analisar-se o comportamento do valor da densidade aparente, ρ_a , pode-se ver que este oscila entre 7,36 e 7,46 g/cm^3 , com uma leve tendência a aumentar seu valor quando se aumenta a concentração de La.

Tabela 1. Densidade aparente e relativa dos corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ densificados por prensagem a quente.

Cerâmica	Densidade aparente (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
PLT18	7,38±0,01	100,40
PLT19	7,40±0,01	100,95
PLT20	7,38±0,02	101,51
PLT21	7,42±0,01	102,06
PLT22	7,44±0,02	102,91
PLT23	7,38±0,02	102,93

Observa-se, também na Tabela 1, que, ao aumentar-se a concentração de La^{+3} no PLT, aumenta os valores das densidades relativas. Tal fato pode ser por causa do aumento da concentração de fase PbO devido ao excesso que se origina da fórmula nominal adotada. Além disso, Hennings e Hardtl [16] sugeriram que, para concentrações acima de 10% em mol de lantânio em cerâmicas de PT,

também são formadas vacâncias de Ti^{+4} , além das de Pb^{2+} . Ou seja, o aumento de vacâncias nos sítios de titânio, também pode ser uma das razões desse resultado.

3.4 Análise microestrutural das cerâmicas

Uma análise quantitativa do tamanho médio de grão, em função da concentração de lantânio e dos tratamentos térmicos, para as cerâmicas de PLT prensadas uniaxialmente a quente é apresentada na Figura 8. Nessa Figura, ao analisar-se a influência da concentração de La^{+3} no PLT, observa-se um aumento linear no tamanho de grão com o aumento na concentração de lantânio para todos os tratamentos térmicos. Se os resultados para os valores médios de tamanho de grão são analisados em função do tratamento térmico, percebe-se que quanto maior a concentração de lantânio, maior tempo de tratamento térmico se faz necessário para que ocorra uma variação efetiva de tamanho de grão.

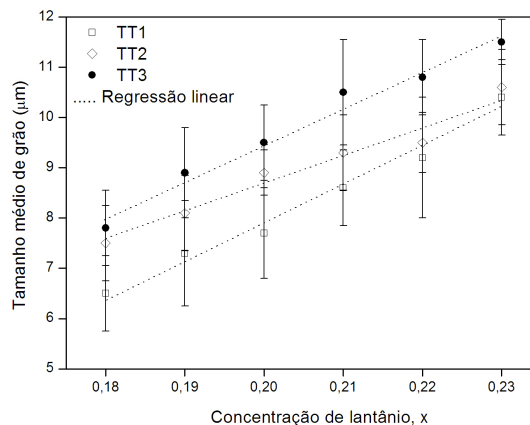


Figura 8. Tamanho médio de grão em função da concentração de lantânio para os diferentes tratamentos térmicos (TT1, TT2 e TT3), após densificação por prensagem a quente. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão e, a linha pontilhada, ajuste linear.

3.5 Análise de transmitância óptica

A obtenção de alta transparência no espectro que abarca o visível é uma necessidade básica para a utilização de um material ferroelétrico cerâmico como dispositivo óptico e eletro-óptico. As cerâmicas obtidas neste trabalho, principalmente após o tratamento térmico TT3, apresenta-se translúcidas ou transparentes. A Figura 9 mostra a fotografia de uma cerâmica ferroelétrica de PLT, obtida após o tratamento térmico TT3.

A influência da concentração de lantânio em função do comprimento de onda da luz incidente na transmitância das cerâmicas de PLT, depois de cada tratamento térmico, pode ser analisada a partir da Figura 10. Em geral se pode afirmar que os valores de transmitância para as amostras de PLT obtidas neste trabalho, após o terceiro tratamento térmico TT3 são adequadas para aplicações ópticas e eletro-ópticas quando comparadas com as cerâmicas de PLZT [17,18].



Figura 9. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLT18, polida opticamente após prensagem a quente e tratamento térmico TT3, com espessura de 600 μm .

Observa-se na Figura 10(a), cerâmicas com menor concentração de La (PLT18–PLT20), cujo comportamento ferroelétrico é maior, apresentam valores superiores de transmitância do que aquelas com altas concentrações (à exceção da PLT21). Isto pode ser um indício de que, para o tratamento térmico TT1, no qual a perda de PbO é menor quando comparado com os outros tratamentos, os centros espalhadores de origem extrínseca (por exemplo, excesso de PbO nos contornos de grão e presença de fases precipitadas com o aumento de La) têm maior influência que os de origem intrínseca (domínios ferroelétricos, distribuídos no volume dos grãos). Para as amostras obtidas após tratamento térmico TT2 (Figura 10b)) observa-se um aumento da transmitância para todos os corpos cerâmicos (à exceção da PLT23), isto devido possivelmente à maior eliminação de PbO nos contornos de grão e ao aumento de tamanho de grão (diminuindo o número total de grãos e sua influência como centro espalhador). A Figura 10(c) mostra os valores de transmitância para as amostras obtidas após o tratamento térmico TT3, nota-se valores altos de transmitância para as cerâmicas PLT20 e PLT21 provavelmente por gerarem menor espalhamento por domínios ferroelétricos (menores c/a) ou por fases segregadas. A baixa transmitância da amostra PLT23 pode ser justificada exatamente

por presença de fases segregadas a base de lantânio (embora não detectadas por DRX) já que o caráter ferroelétrico desta composição seria o mais fraco entre todas, contribuindo muito pouco ao espalhamento por domínios [19].

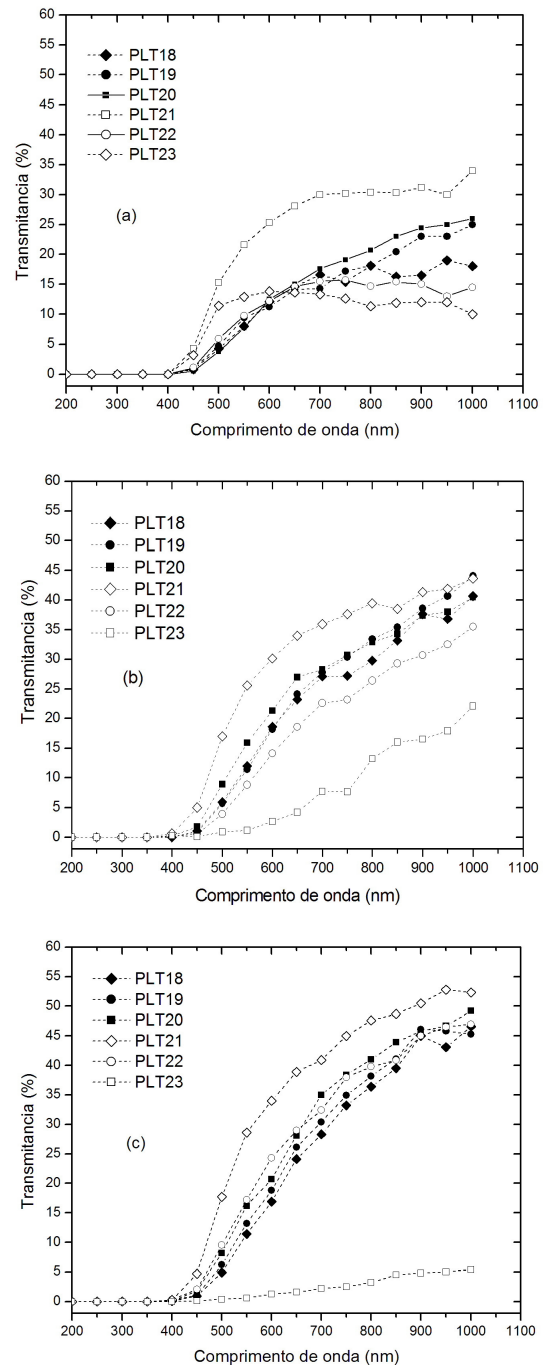


Figura 10. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, para as amostras de PLT, prensadas a quente após tratamento térmico: (a) TT1, (b) TT2 e (c) TT3. Amostras polidas opticamente e com 600 μm de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

4. CONCLUSÕES

Cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$, PLT, foram estudadas para as composições $0,18 \leq x \leq 0,23$. Análise de difração de raios X revelou para todos os corpos cerâmicos densificados por prensagem uniaxial a quente, a formação de fase única perovskita, sendo que a incorporação do lantânio na rede do PT pode ser comprovada pela redução da distorção na cela unitária.

Os resultados microestruturais mostraram um aumento no tamanho de grão com o aumento do conteúdo de lantânio, assim como uma microestrutura caracterizada pela baixa concentração de poros.

A transmitância das cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$, prensadas uniaxialmente a quente, foi fortemente dependente dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio devido possivelmente à redução de fase de PbO nos contornos de grão, a qual não foi detectada através da técnica de DRX.

A transmitância das cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,23$) após 20h de tratamento térmico, apresentou forte dependência com a concentração de lantânio. Ambas, baixas e altas concentrações de La, no intervalo analisado, não conduziram a materiais com alta transmitância óptica, contudo por motivos distintos. Para pequenas concentrações de lantânio, a alta birrefringência e as paredes de domínios ferroelétricos provocam grande espalhamento de luz, e nas amostras contendo maiores concentrações de lantânio este efeito é devido a fases precipitadas nos contornos de grão, que provocam opacidade.

5. AGRADECIMENTOS

À FAPESP, Capes, CNPq e FUNDAYACUCHO pelo apoio financeiro, à Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas pela utilização dos serviços do Lab. de DRX, do IFSC-USP, e ao Sr. Francisco Jose Picon pelo suporte técnico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Haertling GH. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82** (4): 797-818.
- [2] Kingery D. *Introduction to Ceramics*, New York: John Wiley and Sons, 1960.
- [3] Jaffe B, Cook W, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971.
- [4] Tien TY, Carlson W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962; **45** (12): 567-571.
- [5] Ueda I, Ikegami S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1968; **7** (3): 236.
- [6] Ueda I. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1972; **11** (4): 450.
- [7] Yamamoto T, Igarashi H, Okazaki K. *Ferroelectrics*. 1983; **50** (1): 273-278.
- [8] Devilliers DR, Schmid HK. *J. Mat. Sci.* 1990; **25** (7): 3215-3220.
- [9] Lee, E. *Appl. Phys. Lett.* 2005; **86** (3): 1-3
- [10] Yamamoto T, Igarashi H, Okazaki K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983; **66** (5): 363-366.
- [11] Garcia D. *Cerâmicas de titanato de chumbo (PbTiO_3) dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização*, Dissertação (mestrado em física). São Carlos (Brasil): Universidade de São Paulo, 1989.
- [12] Garcia D, Eiras J. A. *Ferroelectric*. 1991; **123** (1): 51-59.
- [13] Goo E K W. al. *J. Am. Ceram. Soc.* 1981; **64** (9): 517-520.
- [14] Chen J, Xing, X, Yu R, Dengand J, Liu G. *J. Alloys Comp.* 2005; **388** (2): 308-313.
- [15] Tickoo R, Tandon RP, Mehra NC, Kotru PN. *Mat. Sci. Eng. B.* 2002; **94** (1): 1-7.
- [16] Hennings D, Hardtl K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972; **55** (5): 230.
- [17] Abe Y, Kakegawa K. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002; **85** (2): 473-475.
- [18] Snow G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1973; **56** (2): 91-96.
- [19] Londoño F. *Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-ópticas do sistema ferroelétrico ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$) TiO_3* , Dissertação (mestrado em física). São Carlos (Brasil): Universidade Federal de São Carlos, 2006.

PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE PELÍCULAS ZnO: a-SiO_x OBTENIDAS POR LA TÉCNICA CVD ASISTIDO POR FILAMENTO CALIENTE

Roberto López^{1*}, Tomás Díaz¹, Enrique Rosendo¹, Godofredo García¹,
Antonio Coyopol¹, Héctor. Juárez¹

1: CIDS-ICUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 14 sur S/N C.U, Puebla, México.

* E-mail: lorr810813@gmail.com

Recibido: 15-Jul-2010; Revisado: 08-Sep-2010; Aceptado: 23-Sep-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

El interés actual por materiales constituidos por más de un componente, se ha incrementado en los últimos años debido a las propiedades que éstos presentan. En este trabajo, se realizó un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de composites ZnO:a-SiO_x. Para la obtención del material, se empleó la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) en un rango de temperaturas entre 900-1100 °C. Se incluyó una fuente sólida de cuarzo (SiO₂) en el ambiente de crecimiento, para estudiar su efecto en las propiedades de las películas depositadas. La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD), y por espectroscopia infrarroja (FTIR), indicaron que las fases de ZnO y a-SiO_x coexisten independientemente de la temperatura de depósito, aunque este parámetro es determinante en la fase que domina la emisión fotoluminiscente.

Palabras Claves: ZnO, HFCVD, PL, a-SiO_x

Abstract

The current interest in materials consisting of more than one component, has increased in recent years due to the properties they present. In this work, we carried out a study of photoluminescent properties of ZnO: a-SiO_x composites. To obtain the material, hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) technique was employed in a temperature range of 900-1100 °C. We include a solid source of quartz (SiO₂) in the growth environment, to study its effect on deposited films properties. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR), indicated that the phases ZnO and a-SiO_x coexist regardless of the deposit temperature, although this parameter is decisive in the dominant photoluminescent emission phase.

Keywords: ZnO, HFCVD, PL, a-SiO_x

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un material de banda prohibida directa, ha sido estudiado ampliamente para aplicaciones optoelectrónicas como led's [1], fotodetectores [2], laser's [3], etc. El ZnO ha sido obtenido sobre diferentes sustratos y por diferentes técnicas como depósito por laser pulsado [4], depósito químico en fase vapor utilizando metal-orgánicos (MOCVD) [5], entre otras. En este trabajo se utilizó la técnica HFCVD para el crecimiento de las películas. Esta técnica muestra diversas ventajas como: una alta razón de depósito, bajo costo, y las películas generalmente presentan buena calidad cristalina. El sistema de crecimiento consiste básicamente en un reactor de depósito químico en fase vapor (CVD), que incorpora una fuente calorífica (filamento), a través del cual, los

precursores son descompuestos térmicamente para después ser transportados hacia la superficie del sustrato, donde reaccionan para formar la película deseada. Además, a través del filamento, el sustrato es llevado a la temperatura de depósito requerida. Para el crecimiento del material, se utilizaron como materiales de partida: comprimidos de ZnO, barras de cuarzo (SiO₂), e hidrógeno molecular como gas reactante.

Es bien conocido el carácter fuera de estequiometría del ZnO, el cual le confiere la condición rico en zinc (Zn) o deficiente en oxígeno (O). Este carácter "natural", modifica las propiedades ideales del ZnO entre las que se encuentran las propiedades fotoluminiscentes. En particular, en el espectro visible, el ZnO presenta una banda de emisión comúnmente centrada en el verde. Esta banda ha

sido ampliamente estudiada para asociar los mecanismos responsables con esta emisión; generalmente, se señala a defectos puntuales intrínsecos. Sin embargo, la controversia con respecto a este tema aun persiste. Aun así, comúnmente se relaciona esta banda con defectos puntuales como vacancias de oxígeno (O), átomos de Zn intersticiales, vacancias de Zn, impurezas de cobre, entre otros.

Dentro de los materiales actuales de estudio, se encuentran los composites, que son aquellos materiales consistentes de dos o más componentes con diferentes propiedades y que en conjunto, se ha encontrado que presentan cualidades interesantes y que estas propiedades, son dependientes de los parámetros de crecimiento y del método de depósito empleado.

Dentro de esta gama de materiales, se incluyen los composites de ZnO tales como ZnO: silicio poroso [6], ZnO: Silicio [7]. Diferentes grupos de investigación han obtenido diferentes composites para estudiar sus propiedades y posibles aplicaciones. Sin embargo, con el fin de obtener películas de estos compuestos de alta calidad y con las propiedades esperadas, es necesario tener un control óptimo de las condiciones de depósito tales como: la temperatura de crecimiento, los precursores, tiempo de proceso, etc. En este trabajo, se realizó la caracterización estructural y óptica de composites ZnO: óxido de silicio amorfo fuera de estequiometría (α -SiO_x) obtenidos por la técnica HFCVD a diferentes temperaturas. La relación entre la fase dominante y la temperatura del sustrato es investigada por las técnicas de XRD, fotoluminiscencia (FL), y FTIR.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó la técnica HFCVD para crecer composites ZnO: α -SiO_x. Se usaron sustratos de silicio (100) para el depósito del material. Como fuente sólida de ZnO se utilizaron comprimidos de ZnO (0.27 g). Como precursor de silicio se emplearon barras de cuarzo (2 mm diámetro x 4 mm altura). Las fuentes sólidas de ZnO y SiO₂ fueron colocadas aproximadamente a dos mm del filamento. Se hizo fluir hidrógeno molecular (50 sccm) a través de la zona de alta temperatura (filamento), para producir hidrógeno atómico [8], capaz de descomponer las fuentes sólidas y obtener los precursores volátiles que reaccionen sobre la superficie del sustrato para formar el composite.

Las temperaturas de sustrato utilizadas se encontraron en el rango de 900-1100 °C. Los tiempos de depósito utilizados fueron de cinco minutos para cada una de las muestras. Se empleó un difractómetro de rayos-X marca Bruker Discovery D8 para la caracterización estructural. El espectro de absorbancia por FTIR fue obtenido con un espectrómetro Bruker 22. Para la caracterización por fotoluminiscencia se empleó un láser con longitud de onda de 405 nm y una potencia 40 mW; el rango de longitud de onda del monocromador fue de 400 a 1100 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de las películas crecidas a 900, 1000, y 1100 °C respectivamente. Se pueden observar varios picos correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO (grupo espacial P6₃mc, ICDD 00-036-1451), además de dos orientaciones de Zn metálico (grupo espacial P6₃/mmc, ICDD 00-004-0831) en las muestras obtenidas a 900, y 1000 °C; no se encontraron otras direcciones cristalinas relacionadas con otra fase en estas películas. La presencia de Zn metálico sugiere una condición no estequiométrica de las películas. También, se puede observar en la película crecida a 1000 °C, que la intensidad relativa de los picos de difracción disminuye con respecto a la muestra crecida a 900 °C; este fenómeno puede estar relacionado con la pérdida de la calidad cristalina del ZnO. La muestra crecida a 1100 °C presenta orientaciones cristalográficas de Zn a 38.99, 43.33 y 54.28 °; solamente se puede observar en esta muestra, un pico de baja intensidad asociado con la estructura de ZnO.

La disminución de la calidad cristalina cuando la temperatura de sustrato se incrementa puede estar relacionada con dos factores: uno son las altas temperaturas de depósito; arriba de 900 °C, los átomos de Zn adsorbidos sobre la superficie pueden tener la energía suficiente para superar la tensión superficial antes de reaccionar, y entonces son difundidos lejos de la zona de crecimiento, originando una baja nucleación de átomos de Zn y O. Consecuentemente, la formación de la estructura ZnO se dificulta dentro de la película y esto provoca que un bajo número de planos cristalinos participen en la difracción ocasionando una baja intensidad del pico. El segundo factor es la presencia de silicio en el ambiente de crecimiento; el enlace entre el átomo de silicio adsorbido y el sustrato es más fuerte con

el incremento de la temperatura, por lo tanto, el tiempo que pasa este átomo sobre la superficie antes de ser desorbido es largo, de esta forma, la probabilidad de que el silicio pueda integrarse con los átomos de oxígeno adsorbidos es alta. Además, este efecto puede dar lugar a que los átomos de Zn nucleen para formar clusters y por consiguiente, se observan picos de difracción asociados con la estructura de Zn. No se encontraron picos de difracción asociados con otra estructura en los difractogramas XRD de las muestras obtenidas, lo que sugiere que el material obtenido puede contener fases de carácter amorfo.

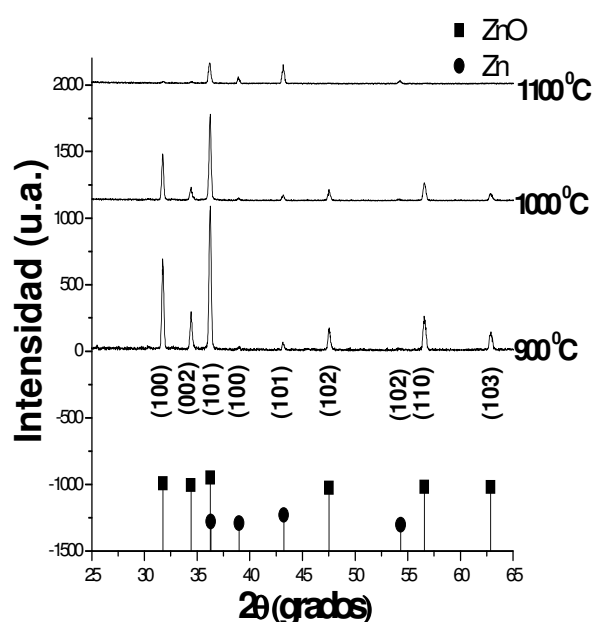


Figura 1. Espectro XRD de las películas depositadas a 900, 1000, y 1100 °C.

En la Figura 2 se observa el espectro de FL de las películas crecidas a diferentes temperaturas de depósito. La muestra obtenida a 900 °C, exhibe una banda en el espectro visible con un máximo alrededor de los 550 nm. Esta emisión conocida como “banda verde”, es atribuida a transiciones radiativas que se producen desde estados energéticos situados dentro de la banda prohibida del ZnO, que a su vez, son originados por defectos intrínsecos dentro de la estructura tales como vacancias de oxígeno y/o átomos de zinc intersticiales [9].

El espectro de la muestra crecida a 1000 °C, presenta una disminución en la intensidad de la banda y además, se observa un corrimiento del

máximo hacia longitudes de onda mayores. Por otro lado, en el espectro de la muestra depositada a 1100 °C, aparece una banda de emisión notablemente amplia cubriendo longitudes de onda desde el verde hasta el cercano infrarrojo. También se observa en este espectro que el máximo de la emisión se presenta alrededor de los 750 nm. Esta emisión es relacionada con el fenómeno de confinamiento cuántico originado por nanocristales de silicio inmersos dentro de la matriz del óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x) [10].

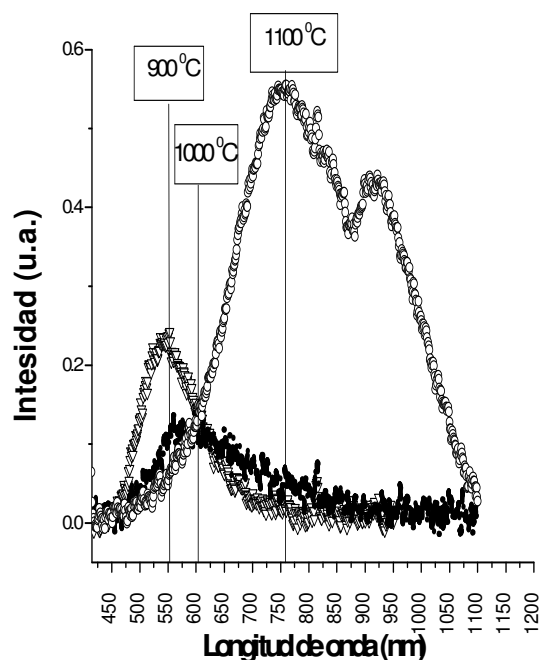


Figura 2. Espectro de fotoluminiscencia de las películas crecidas a 900, 1000, y 1100 °C.

Los siguientes mecanismos pueden explicar la dependencia de la temperatura de crecimiento sobre la emisión fotoluminescente. A temperaturas alrededor de 900 °C, se obtiene principalmente ZnO policristalino como lo mostró el difractograma XRD, esto origina que la emisión sea principalmente influenciada por los centros de recombinación del ZnO; consecuentemente, la banda verde domina el espectro de emisión. Cuando la temperatura se incrementa alrededor de 1000 °C, el número de centros de recombinación en el ZnO decrece debido a la inestabilidad de la reacción para este material, originando que los átomos de silicio puedan enlazarse más fácilmente con los átomos de oxígeno para formar a-SiO_x. Esto da como resultado que existan menos cristales en el material y por lo

tanto menos centros de recombinación de ZnO. El efecto es una baja intensidad de la banda verde. Además, se puede observar en el espectro de la muestra crecida a 1000 °C que el ancho del espectro se incrementa hasta alrededor de 800 nm, lo cual sugiere la presencia de otro mecanismo de emisión y que puede estar relacionado con el efecto producido por los centros radiativos originados por el fenómeno de confinamiento cuántico en los nanocristales de silicio [11].

En la muestra depositada a 1100 °C se observa una banda de emisión intensa y amplia desde el verde hasta el infrarrojo; esta emisión puede ser originada por dos mecanismos; uno debido a los centros radiativos del ZnO, y el otro como ya se comentó anteriormente, por la influencia de los nanocristales de silicio en la matriz del a-SiO_x. Sin embargo el efecto de los nanocristales puede predominar en la emisión debido a la posición del máximo y a la intensidad de la banda.

El espectro absorción en el infrarrojo de las muestras crecidas en los extremos del rango de temperatura estudiado (900 y 1100 °C) se presenta en la Figura 3. Se observan diferentes bandas de absorción para la muestra crecida a 900 °C, estos picos son asignados al modo stretching de ZnO (420 cm⁻¹) [12], rocking Si-O-Si (454 cm⁻¹), y los modos stretching de Si-Si (481, 518 cm⁻¹) [13]. El resultado sugiere que el enlace Zn-O es relativamente fuerte a temperaturas de depósito alrededor de 900 °C, lo que puede ser debido a que los átomos de Zn adsorbidos sobre la superficie tienen una interacción relativamente alta (punto de ebullición 910 °C), por lo tanto, estos átomos pueden reaccionar con el átomo de oxígeno para producir la estructura de ZnO. Este proceso puede evitar que muchos átomos de silicio reaccionen con los átomos de oxígeno, conduciendo a que solo una pequeña fracción de estos puedan formar la estructura a-SiO_x. Por consiguiente, solo se observan en este espectro picos de baja intensidad de Si-O-Si y Si-Si. Por otro lado, el espectro FTIR de la muestra crecida a 1100 °C muestra los picos característicos stretching (1082 cm⁻¹), bending (815 cm⁻¹), y rocking (459 cm⁻¹) de óxido de silicio. Aunque el pico de absorción de Zn-O sigue apareciendo, se puede sugerir que a esta temperatura, una cantidad importante de átomos de Zn han dejado la superficie de reacción y eso origina que la intensidad del pico Zn-O disminuya por el bajo número de enlaces presentes. Desde el punto de vista del espectro de absorbancia por

FTIR, se puede sugerir que las fases de ZnO y a-SiO_x coexisten en la película independientemente de la temperatura de depósito dentro del rango estudiado.

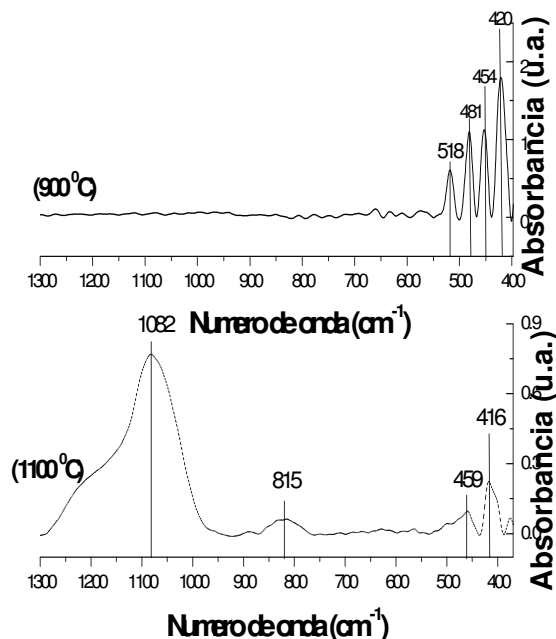


Figura 3. Espectro FTIR de las películas crecidas a 900, y 1100 °C.

Los resultados de XRD y FTIR mostraron que las películas crecidas por la técnica HFCVD en el rango de temperaturas seleccionado son estructuras ZnO:a-SiO_x independientemente de la temperatura de depósito. Sin embargo, las propiedades fotoluminiscentes del compuesto son dependientes de este parámetro. Por ejemplo, los resultados mostraron que a relativa baja temperatura (900 °C), la banda verde asociada a defectos intrínsecos en la estructura de ZnO, domina los mecanismos de emisión en el espectro visible. Cuando la temperatura de sustrato se incrementa a 1000 °C, apareció una banda amplia con máximo alrededor de 600 nm. Este corrimiento y la anchura de la banda pueden ser debidos a que los mecanismos radiativos del ZnO como los de a-SiO_x influyen en el espectro de emisión. Finalmente, a temperaturas de 1100 °C, se observó una banda desde 500 hasta 1100 nm aproximadamente, dominada principalmente por los mecanismos de emisión de la estructura a-SiO_x. Además, desde el punto de vista del difractograma XRD y espectro FTIR, se puede establecer un límite de temperatura para el crecimiento de compuestos de ZnO; esto se dedujo debido a que cuando la temperatura de depósito

alcanzo valores alrededor y por arriba de los 1000 °C, la calidad cristalina y los enlaces Zn-O disminuyeron de manera notable debido probablemente, a la inestabilidad de las reacciones del Zn sobre la superficie de reacción. Este fenómeno probablemente ocasiono una ruptura y falta de formación de la estructura de ZnO que condujo a la pérdida parcial de sus propiedades fotoluminiscentes.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron compositos ZnO: a-SiO_x por la técnica HFCVD. Las propiedades fotoluminiscentes fueron estudiadas en el rango de temperatura seleccionado. Del estudio realizado, la temperatura de crecimiento tiene un efecto importante en las características de las películas. A 900 °C, el ZnO domina prácticamente la composición y la emisión en el espectro visible. A temperaturas alrededor y por arriba de 1000 °C, las características comienzan a ser dominadas por la fase a-SiO_x. Se observó también, una banda ancha en el espectro visible cuando el substrato alcanza un valor de temperatura de depósito de 1000 °C y por arriba de éste, indicando que la emisión fotoluminescente es influenciada por dos mecanismos diferentes y que son asociados a cada una de las fases presentes de la película.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Soki T, Hatanaka Y, Look D. *Appl. Phys. Lett.* 2000; **76**: 3257-3258.
- [2] Liang S, Sheng H, Liu Y, Huo Z, Lu Y, Shen HJ. *Cryst. Growth* 2000; **225**: 110-113.
- [3] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J, Liu J. *Appl. Phys. Lett.* 2008; **93**: 181106-181108.
- [4] Shan FK, Kim BI, Liu GX, Liu ZF, Sohn JY, Lee WJ, Shin BC, Yu YS. *J. Appl. Phys.* 2004; **95**: 4772-4776.
- [5] Wu CC, Wu DS, Lin PR, Chen TN, Horng RH. *Nanoscale Res. Lett.* 2009; **4**: 377-384.
- [6] Bo Z, Qing-Shang L, Hong Xia Q, Ning Z. *Chinese Phys. Lett.* 2006; **23**: 1299-1301.
- [7] Pal U, García-Serrano J. *Rev. Mex. Fís.* 2001; **47**: 26-29.
- [8] Harris SJ, Weiner AM. *J. Appl. Phys.* 1993; **74**: 1022-1026.
- [9] Kang HS, Kang JS, Pang SS, Shim ES, Lee SY. *Mat. Sci. Eng. B* 2003; **102**: 313-316.
- [10] Lacona F, Franzó G, Spinella C. *J. Appl. Phys.* 2000; **87**: 1295-1303.
- [11] Coyopol A, García G, Díaz T, Rosendo E, Juárez H. *Superficies y Vacío* 2010; **23**: 147-152.
- [12] He H, Zhuge F, Ye Z, Zhu L, Zhao B, Huang J. *J. Phys. D: Appl. Phys* 2006; **39**: 2339-2342.
- [13] Pai PG, Chao SS, Takagi Y, Lucovsky G. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1986; **4**: 689-694.

MECHANICAL ALLOYING OF FeCoCr

Gema González^{1, 3*}, Dariusz Oleszak², Amaya Sagarzazu¹, Rafael Villalba¹, Lisseta D'Onofrio³

1: Laboratorio de Materiales, Departamento de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela, 2: Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland, 3: Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

* E-mail: gemagonz@ivic.gob.ve

Recibido: 12-Nov-2009; Revisado: 27-Jul-2010; Aceptado: 04-Ago-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Abstract

The mechanical alloying of Fe-Co-Cr has been studied from the structural point of view by different techniques: XRD, TEM and Mössbauer spectroscopy, following the transformations taking place during milling. The alloys FeCo, Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀ and Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀ were prepared by milling of the elemental powders during 1, 2, 5, 10, 20, 40 and 60 h. The kinetics of alloy formation occurs by incorporation of Co and/or Cr in the Fe structure. For the Fe-Co alloy after 10h of milling a mixture of Fe (Co) solid solution and α -Fe is obtained. For the FeCoCr alloys prolonged milling results in Cr incorporation in the FeCo structure and a mixture of Fe (Co) and Fe (Cr) is formed. A grain size in the range of 2-5 nm is reached after 60h of milling.

Keywords: FeCo, FeCoCr, nanostructured materials, mechanical alloying

Resumen

El proceso de aleación mecánica de Fe-Co-Cr ha sido estudiado desde el punto de vista estructural por varias técnicas: DRX, MET, Espectroscopía Mössbauer, siguiendo las transformaciones que tienen lugar durante la molienda. Las aleaciones FeCo, Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀ y Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀ fueron preparadas a partir de los polvos elementales por molienda durante 1, 2, 5, 10, 20, 40 y 60 h. La cinética de formación de aleación ocurre por incorporación del Co y/o Cr en la estructura del Fe. Para la aleación Fe-Co después de 10 h de molienda se obtiene la mezcla de una solución sólida Fe (Co) y α -Fe. Para las aleaciones FeCoCr, la molienda prolongada resulta en la incorporación de Cr en la estructura de FeCo formándose una mezcla de Fe (Co) y Fe (Cr). Un tamaño de grano en el orden de 2-5 nm es obtenido después de 60 h de molienda.

Palabras Claves: FeCo, FeCoCr, materials nanoestructurados, aleación mecánica

1. INTRODUCTION

Mechanical alloying is able to produce nanostructure materials with unique chemical, structural, electrical and magnetic properties, due to type of disorder created by the high density of defects and the small crystal size.

The Fe-Co system is of particular interest due to its excellent magnetic properties among the Fe-alloys [1, 2]. Co forms a continuous range of solid solution with Fe all of which are ferromagnetic. Fe-50%Co has very high saturation magnetization and low magnetocrystalline anisotropy and low resistivity. The addition of Cr to Fe affects the transition temperatures from α -bcc solid solution to γ -fcc solid solution ($T_{\alpha/\alpha+\gamma}$ $T_{\alpha+\gamma/\alpha}$), increases the resistivity and improve their dynamic properties slightly

decreasing the saturation magnetization by dilution of the magnetic atoms [1], also it improves the corrosion resistance. It has been reported [3] that the addition of Cr to FeCo thin films is essential to improve magneto crystalline anisotropy in order to be use as magnetic recording material. Although several works have been reported in the Fe-Co system obtained by mechanical alloying [4-8], no reports in the Fe-Co-Cr system obtained by mechanical alloying has been found in the literature, as far as the authors know. In the present work the Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀, Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀ and Fe₅₀Co₅₀ systems obtained by mechanical alloying have been prepared to study the effect of the incorporation of Cr in the Fe-Co structure.

2. EXPERIMENTAL

Powders of Fe, Co and Cr (ABCR Germany) with a purity of 99.8% and particle size below 50 μm were used. The powders were mixed to give the final compositions (at.%) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{50}\text{Cr}_{10}$ and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{40}\text{Cr}_{10}$. Fritsch P5 planetary ball mill, equipped with hardened steel vials and balls (10 mm of diameter), was employed for milling with a rotational speed of 250 rpm. 10 g of powder was used and a ball-to-powder weight ratio (BPR) of 10:1. The milling periods were from 1 to 60 h. The milling experiments and all powder handling were performed under protective atmosphere of argon. Small amounts of powders were withdrawn after selected milling times for structural examinations. X-ray diffraction (XRD) was performed on a Siemens 5005 X-ray diffractometer, using $\text{Cu-K}\alpha$ (Ni filter) operating at 40 keV and 20 mA. The powder morphology as a function of milling time was studied by scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis was carried out by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). High resolution transmission electron microscopy was performed in a Philips Field emission Tecnai G2 equipment. The Mössbauer spectra were obtained with a spectrometer running in the triangular symmetric mode for velocity using a driving unit and multichannel analyzer from Wissel Ins., and a ^{57}Co in a Rh matrix. The experimental data were fitted with a Gaussian distribution, which is suitable for disordered solid solutions, since it takes into account the fact that an atom of iron is surrounded by a random number of Co(Cr) atoms. The fitting parameters are: the isomer shift with respect to metallic iron (IS), the electrical quadrupole splitting (QS), the hyperfine magnetic field (HF), the halfwidth of the gaussian distribution (Δ) and the relative subspectral area (RA). Grain size was calculated from the X-ray diffraction data applying the Scherrer equation, and the Williamson-Hall method was used to calculate grain size and strain with milling time.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the XRD patterns for the different alloys milled for different periods, for all the alloys the peaks broaden with milling time, suggesting a decrease in the grain size. For the Fe-Co system a slight shifting of the Fe main reflexion towards higher angles can be observed with the incorporation of Co up to 60 h of milling, this could be due to the high density of defects created during milling generating

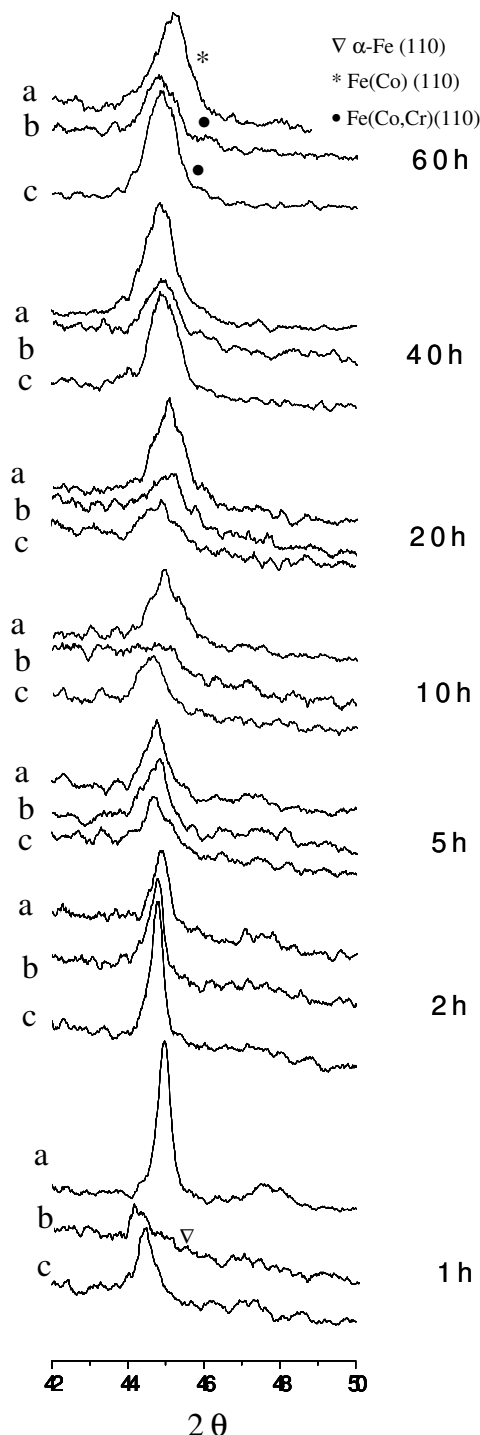


Fig. 1: XRD patterns for different milling times. a. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, b. $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{50}\text{Cr}_{10}$ c. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{40}\text{Cr}_{10}$

a large lattice distortion. The incorporation of Cr into the structure seems to be slower than for Co, after 1 h of milling the main reflexion peak (110) is nearer to the value of Fe (110). However with increasing milling time a shift of this peak towards

higher angles is observed, indicating that the replacement of Cr by Fe causes a decrease in the lattice parameter.

Fig. 2 shows the SEM images and the EDS elemental analysis of the different alloys after 60 h of milling time. The particle agglomerates are observed after this period with smaller particle size for the $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ than for the ternary alloys.

The EDS analysis show a composition almost equiatomic for the $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ and a small amount of oxygen present. For the ternary compounds the atomic composition is very near to the expected from the initial mixture, this is Fe40%at, Co51%at and Cr9%at, for the $\text{Fe}_{40}\text{-Co}_{50}\text{-Cr}_{10}$ and Fe49.2%at, Co42.4%at and Cr 8.4 %at, for the $\text{Fe}_{50}\text{-Co}_{40}\text{-Cr}_{10}$. No evidence of oxygen was found in these alloys. Therefore, it can be concluded that contamination from vials and balls can be neglected. The variation of lattice parameter vs. milling time is shown in Figs. 3 for all the alloys studied. The $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ shows an increase in lattice parameter up to 5 h of milling, probably due to the strong plastic deformation during milling and that the alloy is not yet completely formed. Then a progressive decrease in lattice parameter is observed with milling time reaching a value of 2.832 Å after 60h of milling, attributed to the incorporation of Co in the Fe structure. Moumeni *et al.* [8] has shown that the lattice parameter of Fe (Co) solid solution decreases as the Co content increases in samples milled for 24h.

For the $\text{Fe}_{50}\text{-Co}_{40}\text{-Cr}_{10}$ the lattice parameter decreases from a value near to 2.863 Å to 2.852 Å, after 20 h of milling and remains constant up to 60 h and for the $\text{Fe}_{40}\text{-Co}_{50}\text{-Cr}_{10}$ alloy after 2 h of milling the lattice parameter value is 2.862 Å and progressively decreases with milling time to 2.837 Å after 20 h, and then increases to 2.86 Å after 60 h of milling, probably due to an increase in the degree of order with prolonged milling. The lattice parameter of Fe decreases when Cr is added, for (Fe, Cr) solid solutions is 2.859 Å, reported in the ICDD diffraction data (JCPDS #41-1466).

The deformation versus milling time determined using the Williamson-Hall method for all the alloys is shown in Fig. 4. The $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ shows a rapid increase in deformation up to 5h and then it becomes constant up to 40h, after this period a slight decrease in deformation is observed up to 60h. This may be due to lattice strain relaxation with milling time for prolonged milling.

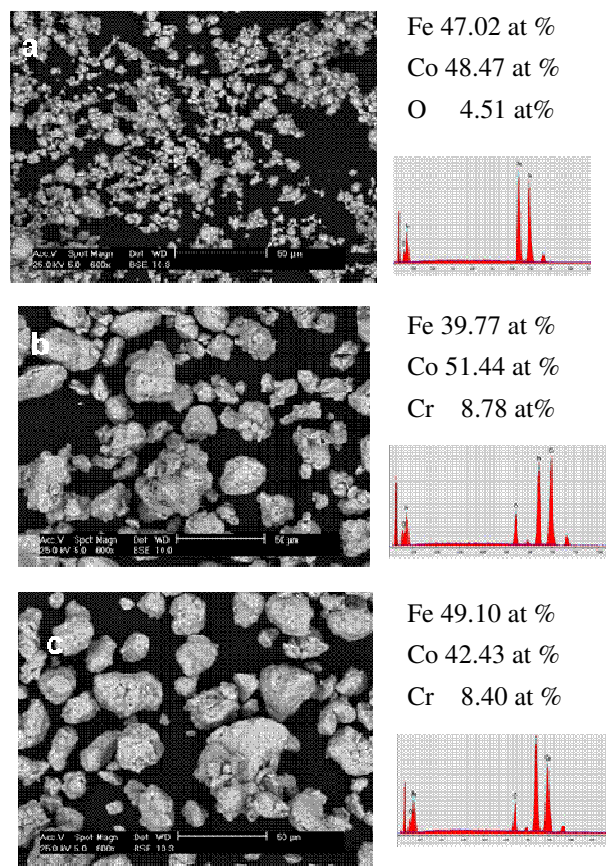


Fig. 2 SEM images and EDS analysis of alloys milled for 60 h, bar 50 μm a. $\text{Fe}_{50}\text{-Co}_{50}$, b. $\text{Fe}_{40}\text{-Co}_{50}\text{-Cr}_{10}$ c. $\text{Fe}_{50}\text{-Co}_{40}\text{-Cr}_{10}$

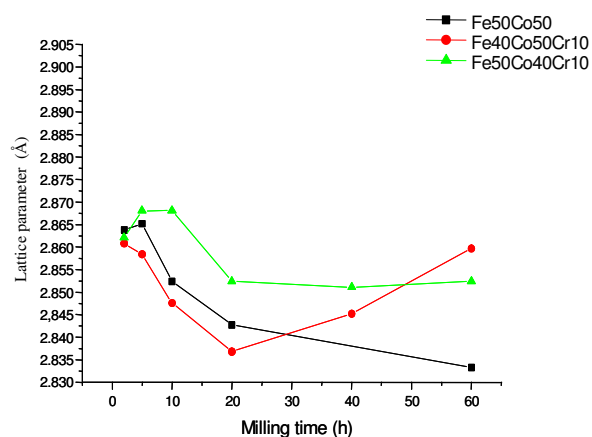


Fig. 3 Lattice parameter vs. milling time for $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ and Fe-Co-Cr alloys

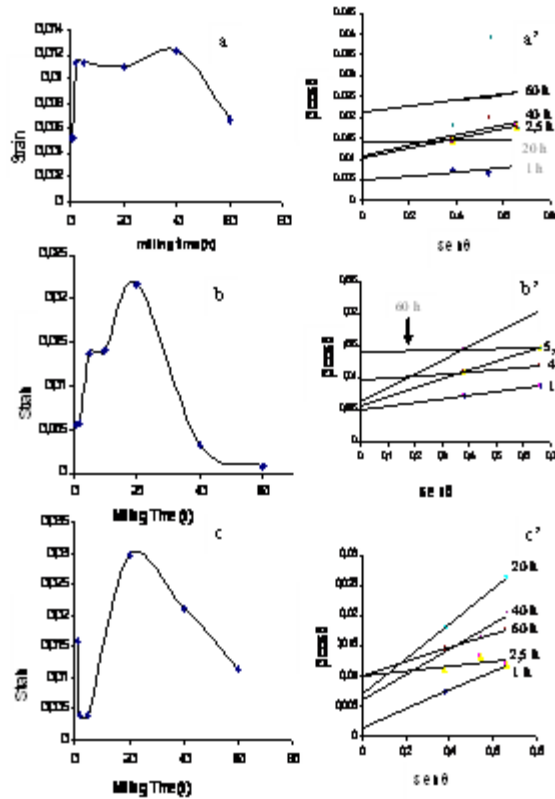


Fig.4: Lattice Strain vs milling time (a',b',c', Williamson-Hall plot) (a,a') Fe₅₀Co₅₀, (b,b') Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀, (c,c') Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀

The Fe₅₀-Co₄₀-Cr₁₀ and Fe₄₀-Co₅₀-Cr₁₀ show an increase in deformation up to approximately 20 h and after this period a continuous decrease is observed up to 60h. The lattice parameters for these two alloys reached the lowest value for 20 h of milling, when maximum strain was observed. The decrease in the lattice parameter may be due to the allotropic transformation, of hcp Co to fcc Co, induced by deformation. This suggests that up to this period these alloys are in the formation process.

The increase in deformation with milling time up to a maximum, for the different alloys, could be due to hardening of the materials with milling. However, the softening of the materials observed with prolonged milling can be attributed to the rearrangement of dislocation networks due to recovery of the material with the increase in temperature due to the milling process. The Scherrer equation was used to calculate grain size and the Williamson-Hall (W-H) method was used to calculate grain size and lattice strain [9]. The grain size vs. milling time for the different alloys studied is shown in Fig. 5.

A rapid decrease in grain size with milling time is

observed for all the alloys. For the Fe₅₀Co₅₀ (Fig.5a) after 5h of milling the grain size decreased to 15 nm and to 7 nm after 60h of milling. For the Fe₅₀-Co₄₀-Cr₁₀ the values calculated by W-H show a continuous decrease in grain size with milling time down to 10 nm after 60 h.

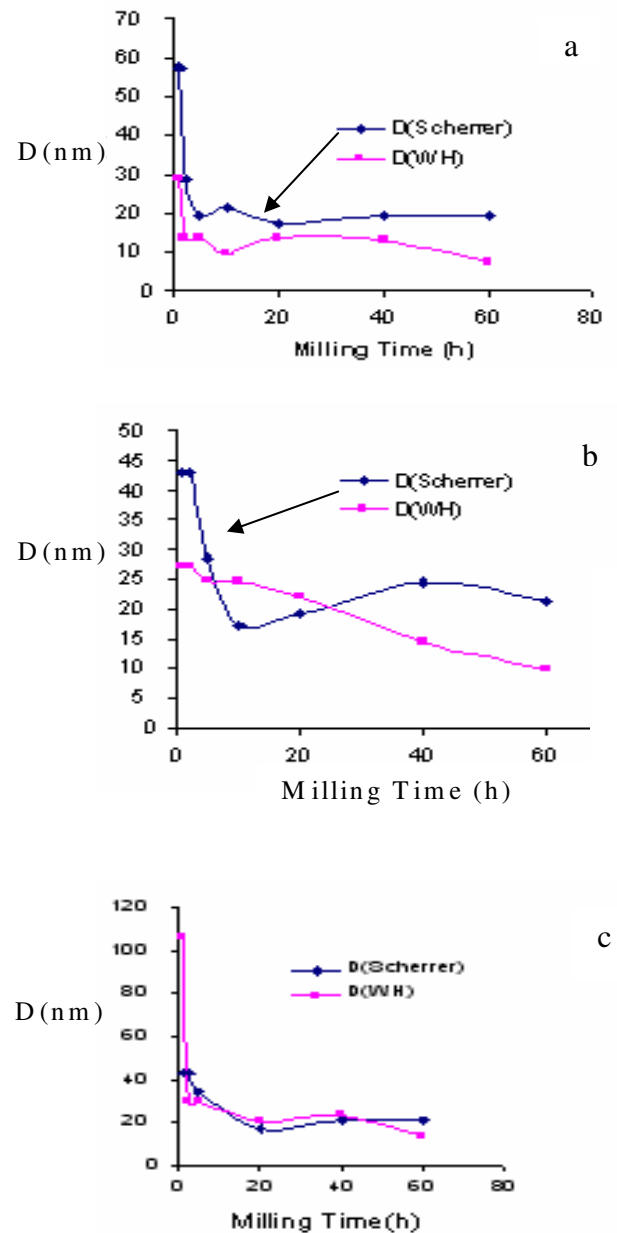


Fig. 5: Grain size vs. Milling time, calculated using Scherrer equation and by Williamson-Hall method a. Fe₅₀Co₅₀, b. Fe₅₀-Co₄₀-Cr₁₀, c. Fe₄₀-Co₅₀-Cr₁₀

For the Fe₄₀-Co₅₀-Cr₁₀ a continuous decrease in

grain size with milling time up to 20 h is observed, reaching a value of 18 nm that remains constant with prolonged milling.

The smallest grain size observed in FeCo alloys after 60 h of milling compared to the grain size in ternary alloys after the same period of milling is probably due the higher strain obtained in the binary alloys after this period.

Transmission electron microscopy confirms the decrease in grain size with milling time. All alloys reached a grain size in the range of 10-20 nm after 5h and 2- 8 nm after 60 h of milling (Fig 6). The increase in the density of defects is evident for longer milling periods; Fig. 6c, e and f show the HRTEM images after 60 h of milling, a high density of defects, twins and areas with short range order are present. Also, very small grains from 1-2 nm can be observed.

The alloys milled 60 h show a disordered region around the grains boundaries, especially evident in the $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, this would explain the decrease in deformation observed for prolonged periods. The Mössbauer spectra at 300°K for the different alloys with milling periods of 1, 10 and 60h are shown in Fig. 7. The fitting parameters of the spectra are given in table 1. After 1 h of milling all the alloys show a HF value of 33 T corresponding to Fe. The spectra for the Fe-Co system, after 10h (Fig. 7a), show the characteristic sextet with broaden lines; two subspectra were used for the fitting process, one assigned to Fe (33 T) and the other with a HF of 34.5T assigned to Fe sites preferentially surrounded by Co atoms in the first coordination spheres, forming a disordered FeCo solid solution. DeMayo *et al.* [10] measured the variation of the hyperfine magnetic field in FeCo alloys with the composition and ordering, these authors found that the value of the hyperfine magnetic field is lower for the ordered compound than for the disordered one, the values obtained for the ordered $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ was 33.8 T and 34.8 T for the disordered one.

After milling for 60 h, also two subspectra were used for the fitting, a magnetic one with values of the hyperfine magnetic field of 34.5 T assigned to disordered $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ and a small paramagnetic component, probably associated to an oxide. Moumeni *et al.* [11] followed the formation of FeCo solid solution using mechanical alloying, by the evolution of the hyperfine field distribution as a function of milling time. They reported a Gaussian curve center in 35 T

after 24h of milling, related to the formation of bcc FeCo disordered solid solution.

For the Fe-Co-Cr alloys the values of the hyperfine magnetic field for the different milling periods are very similar. The spectra for 10 h of milling were fitted with two subspectra, one corresponding to Fe (33T) and other with a hyperfine magnetic field value of 34.5 T for $\text{Fe}_{50}\text{-Co}_{40}\text{-Cr}_{10}$, and a slightly lower field, 34.3 T for $\text{Fe}_{40}\text{-Co}_{50}\text{-Cr}_{10}$, due to the lower Fe content and assigned to a disordered solid solution of Fe(Co).

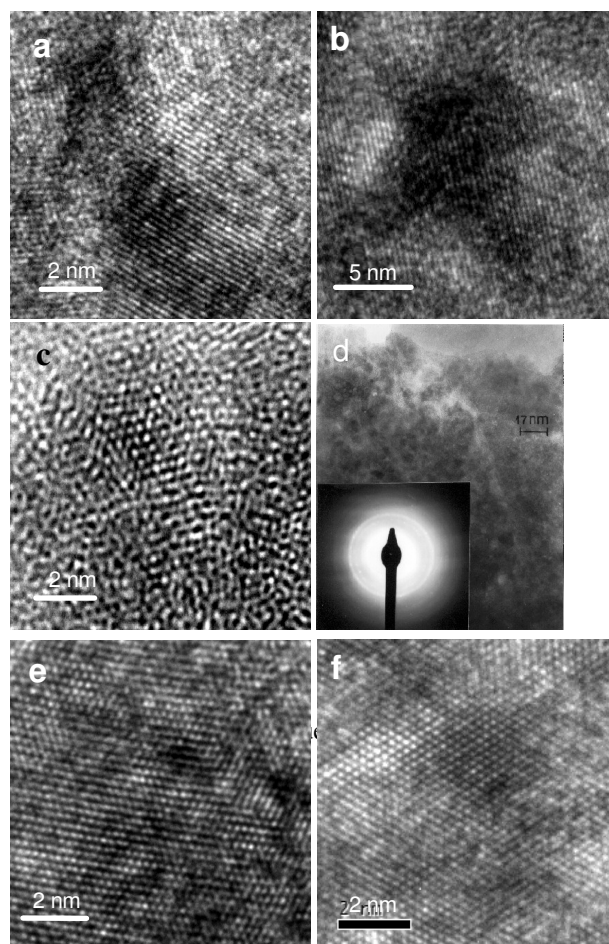


Fig. 6: TEM images a. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -5h, b. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{40}\text{Cr}_{10}$ 5h, c. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -60h, d. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -60h e. $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{40}\text{Cr}_{10}$ -60h

After 60 h of milling the characteristic sextet with broaden lines, due to the high disorder present in the alloys, is observed. Two subspectra were used in the fitting, one component having a field of 30.3 T assigned to the solid solution Fe(Cr) and the second component having a hyperfine magnetic field value

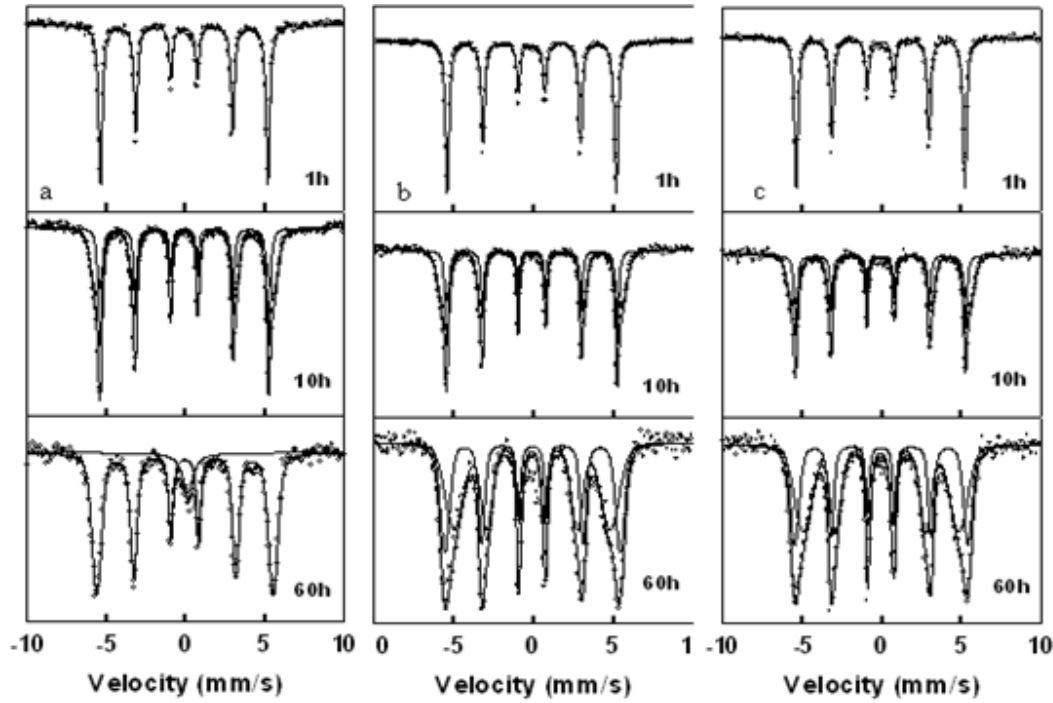


Fig.7: Mössbauer spectra of alloy for different milling periods (a)Fe₅₀Co₅₀ (b) Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀ (c) Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀

Table 1: Mössbauer parameters

Sample	MA time (h)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF T	Δ T	RA %
Fe ₅₀ Co ₅₀	1	0.00	0.00	33	NA	100
	10	0.00	0.00	33	3.0	41
		0.03	0.00	34.5	1.8	59
	60	0.04	0.00	34.5	1.4	91
		0.22	0.00	0.0	NA	9
Fe ₅₀ Co ₄₀ Cr ₁₀	1	0.00	0.00	33	NA	100
	10	0.00	0.00	33	0.2	38
		0.03	0.00	34.5	1.9	62
	60	0.00	0.00	30.3	3.1	59
		0.04	0.00	34	1.5	41
Fe ₄₀ Co ₅₀ Cr ₁₀	1	0.00	0.00	33	NA	100
	10	0.00	0.00	33	0.2	36
		0.03	0.00	34.3	1.9	64
	60	0.00	0.00	30.3	3.0	62
		0.04	0.00	33.7	1.3	38

IS:isomeric shift, QS: electrical quadrupole splitting, HF: hyperfine magnetic field, Δ : Halfwidth of the Gaussian fitting, RA: relative subspectral area, N.A.= not applicable

of 34.0 T for Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀ and 33.7 T for the Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀, assigned to Fe(Co) disordered solid solution. The small decrease of the HF value

observed in the second component with respect of that of FeCo (34 and 33.7 instead of 34.5) may be related to an increased degree of order in these alloys. It can be observed that Cr decreases the value of the Fe hyperfine magnetic field as has been reported elsewhere [12].

The relative areas of both phases, after this milling time, are $\cong 40\%$ Fe(Co) and 60% Fe(Cr), the increase in the relative area is observed with milling time, indicating that diffusion of Cr in Fe is slightly higher in the alloy with lower Fe content. A detailed discussion of the Mössbauer results has been published by D'Onofrio *et al* [13].

4. CONCLUSIONS

For the Fe-Co system a mixture of Fe(Co) solid solution and α -Fe is formed after 10h of milling, for FeCoCr alloys a mixture of Fe(Co) and Fe(Cr) solid solutions is obtained for this period. After prolonged milling Cr incorporates in the FeCo structure and a mixture of Fe(Cr) and FeCoCr solid solutions is obtained. All the alloys reached a uniform nanograin size in the range of 2-5 nm after 60 h of milling, with high density of defects. The addition of Cr decreases the hyperfine magnetic field of FeCo. A maximum lattice deformation is reached after 20 h of milling for the alloys with Cr additions and then a decrease, probably due to strain release with prolonged milling time.

The hyperfine magnetic field parameters for both Fe₄₀Co₅₀Cr₁₀ and Fe₅₀Co₄₀Cr₁₀ alloys were very similar, however higher Cr diffusion into the Fe(Co) structure is observed for the alloy with lower Fe content.

5. REFERENCES

- [1] Couderchon C and Tiers JF. *J. Mag.and Mag. Mat* 1982; **26**: 196-214.
- [2] Vincze I, Campbell IA, Meyer AJ. *Sol. State. Comm* 1974; **15** (9): 1495-1499.
- [3] Bozorth RM, *Ferromagnetism*, IEEE, (NY): 1991.
- [4] Kuhrt Ch, Schultz L. *J. Appl. Phys.* 1992; **71**(4): 1896-1900.
- [5] Collins GS and Meeves BH. *Script. Metall. Mat.* 1993; **29**: 1319-1323.
- [6] Kim YD, Chung JY, Kim J, Jeon H. *Mat. Sci. Eng.* 2000; **A291**: 17-21.
- [7] Gonzalez G, Sagarzazu A, Villalba R, Ochoa J, D'Onofrio L. *Mat. Sci. Forum* 2001; **360-362**: 355-360.
- [8] Moumeni H, Alleg S, Djebbari C, Bentayeb FZ, *J. Mat. Sci.* 2004; **39**: 5441-5443.
- [9] Williamson GK, Hall WH, *Acta Metall.* 1953; **1**:22-31.
- [10] DeMayo B, Forester DW, Spooner S. *J.Appl. Phys.* 1970; **41** (3):1319-1320.
- [11] Moumeni H, Alleg S, Greneche JM. *J. Alloys and Compounds* 2005; **386**:12-19.
- [12] Fnidiki A, Lemoine C, Teillet J. *Physica* 2005; **B357**: 319-325.
- [13] D'Onofrio L, Gonzalez G, Oleszak D, Sagarzazu A, Villalba R. *Hyperfine Interactions*, 2010 ; **195**(1-3) :167-171.

CHARACTERIZATION OF NATURAL RUBBER/CASSAVA STARCH/MALEATED NATURAL RUBBER FORMULATIONS

Miren N. Ichazo ^{1*}, Carmen Albano ^{2,3*}, Marianella Hernández ¹, Jeanette González ¹, Jenny Peña ²

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

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

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

* E-mail: michazo@usb.ve; carmen.albano@ucv.ve

Recibido: 10-Jul-2009; Revisado: 37-Jul-2010; Aceptado: 22-Sep-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el comportamiento reológico y tensil de los compuestos de caucho Natural (NR) con almidón de yuca natural (CS) y plastificado (PCS) para evaluar la posible utilización de estos materiales como carga reforzante. También, se sintetizó el caucho natural maleado (MNR) y se estudió su influencia como un agente acoplante para las formulaciones en estudio. Los resultados obtenidos indican que la adición de CS al NR incrementa el torque máximo y produce una ligera disminución de los tiempos scorch y de curado. La adición de MNR al NR con y si CS retarda el proceso de curado. También, se demostró que una proporción de 20 ppc de CS no altera las propiedades tensiles del NR vulcanizado, lo que implica que es posible lograr una formulación menos costosa. Las propiedades de los compuestos con PCS se mantuvieron similares a las de los compuestos de NR/CS. Con respecto al uso de MNR como agente acoplante, se demostró que no produce efectos positivos en el comportamiento global del NR. De los estudios termodegradativos del NR, se infiere que el comportamiento térmico del NR no se ve afectado por la adición de CS, mientras que el PCS acelera el proceso degradativo del compuesto.

Palabras Claves: Caucho natural, Caracterización, Almidón de yuca, Caucho natural maleado, Vulcanización.

Abstract

The objective of this research study was to study the rheological and tensile behavior of natural rubber (NR) compounds with cassava starch (CS) and plasticized cassava starch (PCS), with the aim of using cassava as potential filler for NR vulcanizates. The authors also evaluated the synthesis and use of maleated Natural Rubber (MNR) as a coupling agent. The results obtained indicate that the presence of CS originates changes such as an increase in the maximum torque and a slight reduction in scorch and curing time. The addition of MNR to the blends of NR with and without CS also retarded the curing process. With regard to the mechanical properties, 20 phr of CS did not alter the tensile properties of the NR vulcanizates, so a cheaper formulation with equivalent properties can be obtained. The properties of the compounds with PCS were similar to those of the NR/CS compounds. Concerning the use of MNR as a coupling agent, it did not improve the overall properties of NR. Finally, the thermal degradation behavior of NR was not affected by the addition of CS, while the use of PCS accelerated the degradative process of NR.

Keywords: Natural rubber, Characterization, Cassava starch, Maleated natural rubber, Vulcanization.

1. INTRODUCTION

Over the past few years, the effects of different types of fillers on Natural Rubber compounds have been studied, in search of improvements on their physical and mechanical properties. Recently, the use of fillers of organic nature has been object of interest due to their low cost, light weight, environmentally friendly nature, and because they enhance the mechanical properties of the filled materials [1,2].

Several cellulose materials such as ground wood waste, nut shells, bamboo, white rice husk, and cereal straw have been used as fillers for plastics [3,4] and elastomers [5–9].

Starch is one of the substances most widely found in nature. It is a biopolymer consisting of amylose and amylopectin. In addition, due to its hygroscopic nature (high hydroxyl group content), starch must be treated in such a way that it becomes more compatible with non-polar polymers such as polyolefins and rubbers of general use.

One of the modifications that may be made to starch is the addition of hydroxylic compounds such as glycerol [10], formamide [11], or mixtures of urea and formamide [12]; all of them form hydrogen bonds with the starch and replace the strong interactions between the hydroxyl groups of the starch molecule, so it becomes less brittle and more thermoplastic, in such a way that the interactions that this material may have with a non polar polymer may be enhanced.

Another way to improve the polymer–filler interaction is by using compatibilizing agents, such as polymers modified by chemical reactions. Functionalized polymers are obtained by the grafting of carboxylic acids and anhydrides, via free radical. Such groups react with the active site existing on the other component, thus creating a functional polymer [13,14]. The functionalization in the molten state of different types of elastomers, in order to use them as compatibilizers in blends with other polymers (thermoplastics, elastomers) or with organic and inorganic fillers, has been studied [15,16].

Some research studies on the influence of starch on the rheological and curing properties of NR, NR/MNR (natural rubber functionalized with maleic anhydride) blends [17], NR/Epoxidized natural rubber blends [18,19] and Natural Rubber–g–Poly(methyl methacrylate) [20,21] have been reported. Nonetheless, only few research works [22] have studied the effects of Cassava Starch and the use of maleated Natural Rubber (MNR) on the physical properties of Natural Rubber (NR).

Thus, this research is aimed at assessing the potential use of cassava starch (CS) in Natural Rubber compounds in its natural state and after been plasticized (PCS), by studying the rheological and tensile behavior and thermal ageing of vulcanized NR compounds. The authors also studied the synthesis and use of maleated Natural Rubber (MNR) as a coupling agent.

2. EXPERIMENTAL

Compounds prepared were based on Natural Rubber (NR) supplied by Distribuidora Poliquímica and 10, 20, 40 and 60 phr of cassava starch (CS). The latter came from plantations in Miranda state, Venezuela.

Glycerol (Aldrich) was used to treat the Cassava Starch. The Maleic Anhydride (MAH) used to prepare the graft copolymer was also obtained from Aldrich Chemical Company. Toluene and ethanol

used for washing and recovering the graft copolymer were supplied by J. T. Baker. Xylene (Fisher Scientific) was employed as a solvent for titration. A solution of sodium hydroxide in methanol was prepared as the titration solution. Phenolphthalein (Fisher Scientific) was used as a titration indicator.

The thermoplastic starch (PCS) was prepared in an internal mixer Haake Rheomix, varying the water and glycerol content. The optimum composition chosen was 33% water, 19% glycerol and 48% cassava starch [23]; if the water content increased, the starch obtained was very viscous and very difficult to work with, while if the water percentage was lowered, a hardening of the starch occurred. The increase in glycerol content gave rise to a gel-type starch, which was very difficult to process.

In order to select the mixing conditions of the starch, glycerol and water blend, the temperature and the rotor speed were varied, with the optimum values being 70°C and 50 rpm. Mixing time was reduced to the minimum (5 min) where the blend could be homogeneous and have a plasticized consistency, that is to say, with the possibility of milling it for mixing it afterwards with the polymer.

Before the plasticization, the starch, glycerol and water blend was let stand at room temperature for one hour, so starch particles could swell in the water. The thermoplasticized starch (CSP) obtained was dried for 24 hours in a convection oven at 90°C. Then, it was passed through a mortar and milled until the minimum particle size was obtained.

NR was modified through a functionalization process for the purpose of using it as a coupling agent. Natural Rubber functionalized with maleic anhydride (MNR) was prepared in a Haake Rheomix with a capacity of 50 g. The functionalization took place without the presence of a chemical initiator; the shear action of the rotors was sufficient for generating the free radicals.

Before functionalizing the NR, it was dried in a vacuum oven at 40°C for 24 h. Then it was introduced in the internal mixer and mixed for 2 min at 135°C and at a rotor speed of 60 rpm. A determined quantity of maleic anhydride (3, 5, 7, 9 and 11 wt%) was then incorporated, mixing it at the same temperature and rotor speed for 10 min. The non reactive maleic anhydride was removed from the mixture by reflux in toluene at 100°C for 6 h. The solution was precipitated with an excess of

acetone, and then filtered and dried in a vacuum oven for 24 h at 40°C [24].

The quantity of MA grafted onto the NR was determined by titration of the acidic groups derived from the anhydride functions. The dried and purified functionalized NR (0.3 g) was again dissolved in 30 ml of xylene at 120 °C. Distilled water was added to hydrolyze the anhydride functional groups into carboxylic acid functional groups. Then the solution was refluxed for 2 h to complete the hydrolysis. The carboxylic acid concentration was determined by titration of a sodium hydroxide solution in methanol 0.01 M. The indicator used was a solution of 1% phenolphthalein in methanol. The carboxylic concentration was converted to the grafted MA content as follows [25,26]:

$$\% \text{ grafted MA} = \frac{V_t C_t E_W}{E_W} 100 \quad (1)$$

Where: V_t is volume of NaOH solution in MeOH (L); C_t is concentration of NaOH in MeOH (mol/L); E_W is specific weight of maleic anhydride (98g/mol) and W is sample weight (g).

Pressed molded films of each MNR were analyzed in a Nicolet Magna 750 FT-IR spectrophotometer, within the range of 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} .

Additives for all formulations based on 100 parts of rubber were: 1 phr of antioxidant, 5 phr of zinc oxide (ZnO) and 2 phr of stearic acid used as activation complex, 1 phr of dibenzothiazole disulphide (MBTS) used as the accelerator and 2.5 phr of sulfur (S) used as the vulcanizing agent.

All compounds shown in Table 1 were prepared using a Banbury® internal mixer, at a rotor speed of 60 rpm. NR and MNR were mixed in ratios of 90/10 and 80/20, respectively. For each proportion of MNR, one formulation without cassava starch and one with 20 phr of cassava starch were prepared.

Curing characteristics were studied using a Rotorless rheometer model EKT-2.000SP at 160°C and 0.5° oscillation according to the ASTM D5289 procedure. Tensile and tear properties of the vulcanized blends were determined using a Lloyd Instruments machine model EZ20 according to the ASTM D412 and ASTM D624 procedures. Test for hardness was carried out using a Shore type A Durometer in accordance with ASTM D2240.

Crosslinking density was determined by equilibrium swelling measurements in toluene, of small pieces of vulcanizates during 72 h at room temperature.

Table 1. Formulations.

Materials	NR (phr)	MNR (phr)	CS or PCS (phr)
NR	100	-	-
NR/CS10; NR/PCS10	100	-	10
NR/CS20; NR/PCS20	100	-	20
NR/CS40; NR/PCS40	100	-	40
NR/CS60; NR/PCS60	100	-	60
NR/MNR(90/10)	90	10	-
NR/MNR(80/20)	80	20	-
NR/MNR(90/10)/CS20	90	10	20
NR/MNR(80/20)/CS20	80	20	20

The swollen samples were weighed, the solvent was removed in air for three days, and then the dried pieces were weighed again. The volume fraction of the rubber in the swollen vulcanizates (V_r) was then calculated using the following equation [27]:

$$V_r = \frac{(m_1 / \rho_r) - V_f}{(m_1 / \rho_r) - V_f + (m_2 - m_3) / \rho_s} \quad (2)$$

Where: m_1 is the initial weight of the specimen; m_2 is the weight of the swollen specimen; m_3 is the weight of the specimen after solvent evaporation; V_f is the volume of the filler, ρ_r is the density of rubber; and ρ_s is the density of the solvent (866.9 kg/m^3 for toluene) [28]. V_r was then replaced in the Flory–Rehner equation:

$$M_c = \frac{\rho_r V_0 (V_r^{1/3} - V_r / 2)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2} \quad (3)$$

Where M_c is the molecular weight of polymer chains between two crosslinks, μ is the polymer–solvent interaction parameter ($\mu = 0.42$ for NR–toluene) [27], and V_0 is the molar volume of solvent ($V_0 = 106.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ for toluene) [27]. Crosslinking density (ν) can be calculated as $1/2M_c$.

The thermal ageing resistance test of NR vulcanizates was performed in order to determine the influence of elevated temperatures and time on the mechanical properties and on the crosslinking density of vulcanized rubber with and without cassava starch, compared to the unaged specimens, based on ASTM D 573–88 and ASTM D 2000. The dumbbell specimens were placed in a hot-air oven at a temperature of 70°C for 70 h.

Morphological studies of cryogenically fractured samples of NR with CS and PCS were carried out using a scanning electron microscope (SEM), Hitachi S-2400. Samples were fractured in liquid nitrogen and the surface covered with a thin layer of platinum–palladium.

The temperature for the initiation of the degradation process (T_{id}) and the activation energy (E_a) were determined from the thermograms obtained in a thermogravimetric analyzer (TGA) Mettler Toledo Star System. In particular, the activation energy is a parameter related to the thermal stability of the material, thus it can be used as an indicative of the beginning of the degradative process. The conditions at which the thermograms were obtained were: heating rate of 10°C/min in nitrogen atmosphere and within temperature range from 20 to 650°C. The average weight of the samples was 10 mg. The values of T_{id} were determined by the derivative of the weight loss curve as a function of temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Concerning the morphology of the treated starch, Figure 1 shows that there occurs a major formation of agglomerates due to swelling [29], if compared to the size of the original structure of the natural cassava starch (Figure 2).

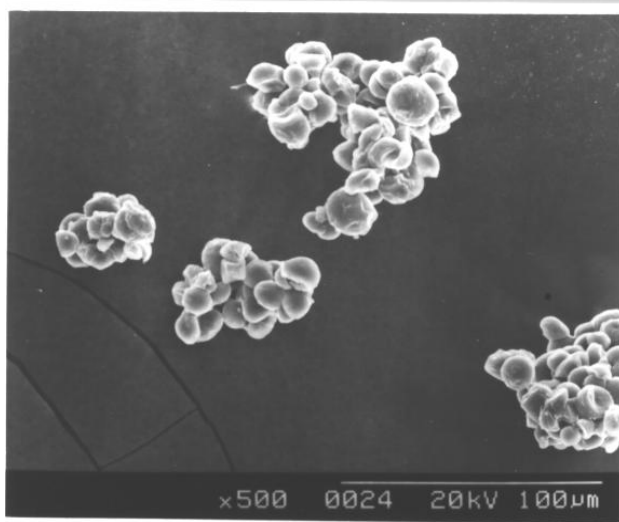


Figure 1. Microphotograph of plasticized cassava starch.

From the FT-IR spectra of the maleated natural rubber (MNR) presented in Figure 3, we can notice the presence of peaks corresponding to the absorbances at 1667 and 836 cm^{-1} resulting from the stretching of the C=C bond of the NR, and at 1720 cm^{-1} characteristic of the carbonyl groups due to the

carboxylic acid formed by the reaction of the anhydride functional group with moisture (the anhydride peaks at 1850 and 1780 cm^{-1} have disappeared, indicating that a ring-opening reaction of the anhydride group has taken place) [30]. The possible mechanisms of functionalization of NR with AM and of hydrolysis of the MNR are shown in Figures 4 and 5 [21].

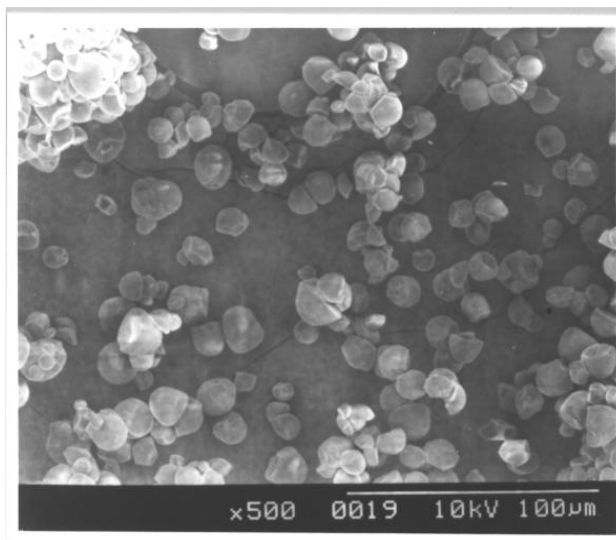


Figure 2. Microphotograph of natural cassava starch grounded.

Also, with respect to the functionalization of NR, Figure 6 shows an increase in the grafting degree with the monomer content, until a maximum is reached at 7 wt% of maleic anhydride. This behavior is due to possible reactions of homopolymerization of the MAH when the amount of MAH increases [31]. In spite of this result, the NR functionalized with 7 wt% was employed for the compatibilization of the compounds studied in this work.

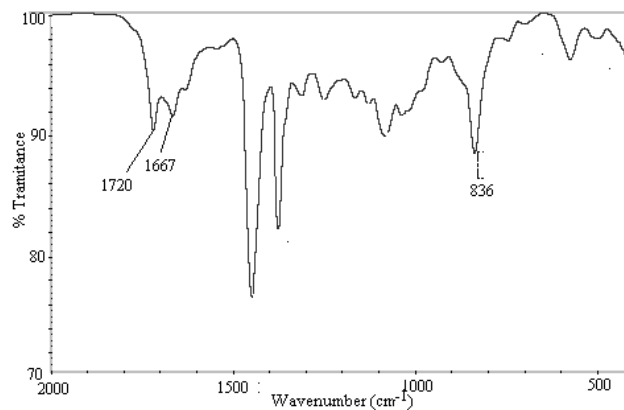


Figure 3. Spectrophotometry of MNR with MAH (7wt%).

An example of the curing behavior of NR and NR blended with 20 phr of CS is presented in Figure 7. Both curing curves have a maximum torque and a slight reversion at the final stage of the test. The reversion process is typical for a NR vulcanized with a conventional system, where the amount of sulfur is larger than the amount of accelerants, and basically consists of the progressive decrease of the crosslink structures due to the temperature and shear effect. The level of reversion is slightly lower for the compound with CS.

Table 2 shows that the minimum and maximum elastic torque ($S'_{\min}$ and $S'_{\max}$) of NR formulations increased slightly with the CS content. In general, the presence of fillers restricts deformation, and

consequently, the compound becomes harder and stiffer thereby increasing the torque of the vulcanizates. However, at a similar filler loading, PCS-filled vulcanizates consistently exhibit lower $S'_{\max}$ than CS-filled vulcanizates, being this effect more pronounced for higher contents of PCS (40 and 60 phr). On the other hand, the minimum torque for the NR/PCS compounds does not exhibit changes while the PCS content increases; in this case, there seems to be a competition between two processes: the rise in the viscosity of the elastomers due to the presence of a rigid filler and the decrease in viscosity as a result of the plasticization effect of the glycerol.

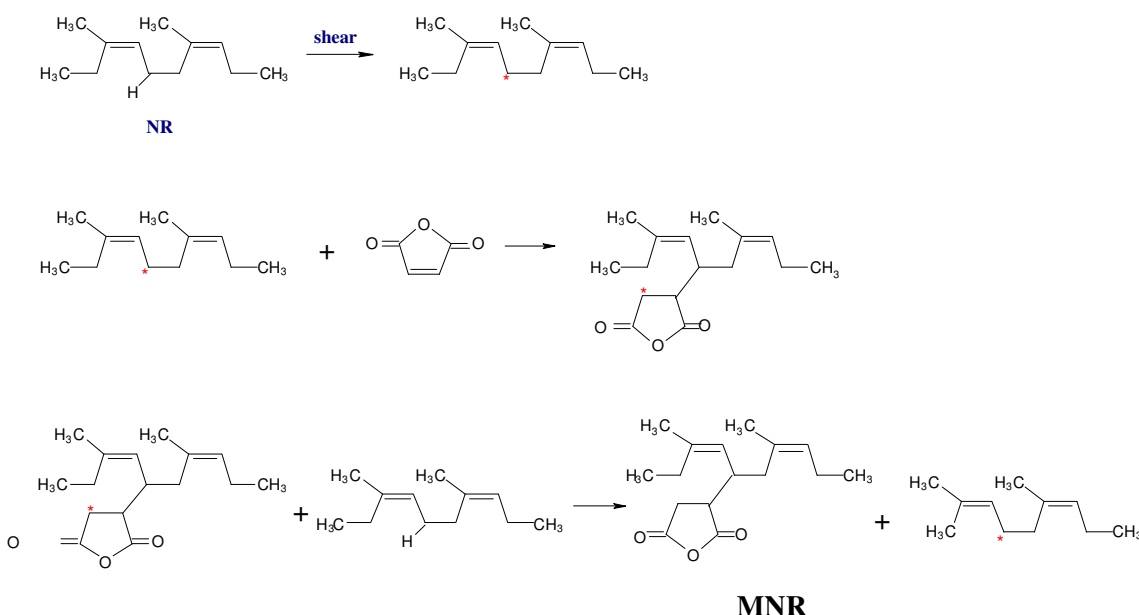


Figure 4. Possible mechanisms of functionalization of NR with AM²¹.

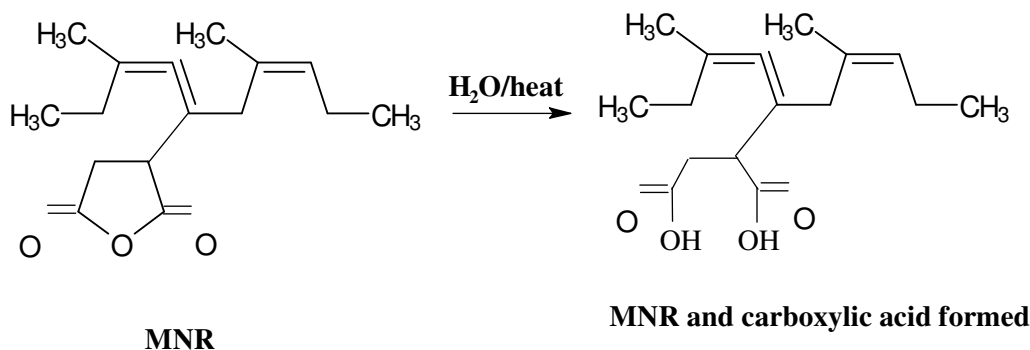


Figure 5. Hydrolysis of the MNR²¹.

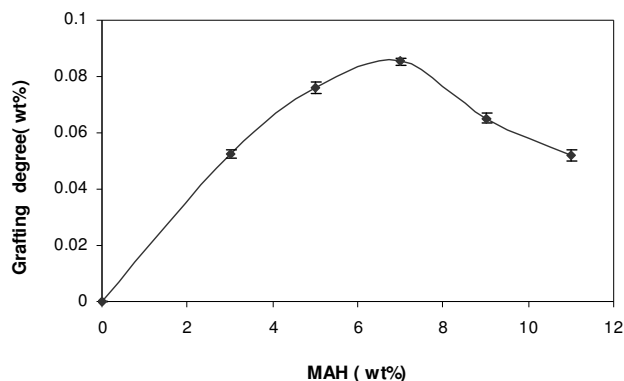


Figure 6. Functionalization degree vs. maleic anhydride (MAH) content.

The data presented in Table 2 also indicates that the time needed to reach 90% of the maximum torque (t_{90}) and the scorch time (t_{s2}) of those formulations filled with CS are slightly lower than those of NR. The decrease in t_{s2} values can be related to the basic character of cassava starch, which is responsible for the shorter times that the filled composites need for beginning the cure reaction. Similar results were obtained by Martins *et al.* [32] in their work on the addition of cellulose II to polychloroprene, where they reported a decrease in the scorch time due to the basic nature of the cellulose. It is known that the presence of small amounts of organic bases accelerates the vulcanization process of natural rubber with sulphur [33].

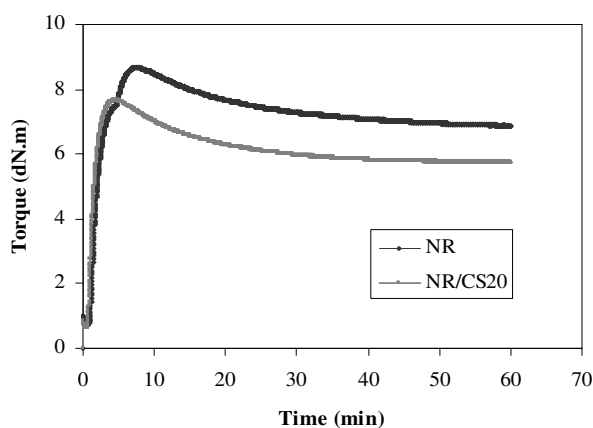


Figure 7. Curing curves of NR and NR/CS20.

In the formulations with PCS, the decrease in the scorch time and in t_{90} with respect to pure NR is higher than in the formulations with CS. This tendency is even more evident in the curing rate index (CRI) values (Table 2). The CRI is a parameter proportional to the average slope of the curing rate in the step region ($100/(t_{90}-t_{s2})$). The

positive effect of the treated filler on the curing rate is probably attributed to the increase in the amount of OH groups caused by the use of glycerol in the plasticization process of the cassava starch that enhances the curing rate even more [33].

On the other hand, when replacing part of the NR by its maleated homologous (MNR), t_{s2} and t_{90} increased considerably for both the formulations with CS as well as without CS (Figure 8); the delay of the curing of mercapto-accelerated compounds is due to the reaction between the MBTS and the free maleic anhydride and/or succinic acid (from a ring-opening reaction of the grafted maleic anhydride) [12]. The occurrence of this type of reactions decreases the amount of accelerant that will effectively actuate in the vulcanization reaction of the rubber. Therefore, when increasing the proportion of MNR in the blend, the increase in both times (t_{s2} and t_{90}) is even more evident. In addition, Table 3 presents the values of the minimum and maximum torque of the MNR and of the NR/MNR blends. As it can be seen, the maximum torque of the MNR is markedly lower than the value corresponding to NR (Table 2). This result is probably a consequence of the degradative action suffered during the synthesis, which lowers the molecular weight of this rubber.

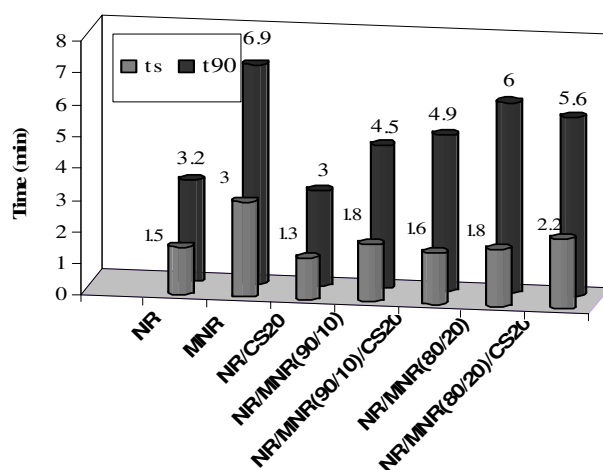


Figure 8. Scorch time and cure time of NR, MNR and NR/MNR blends with and without CS.

Besides, the NR/MNR blends in ratios of 90/10 and 80/20 show torque values lower than those obtained for the pure polymers, but very close to those of MNR. The effect of the filler on these parameters is similar to the behavior already discussed for the NR-CS formulations.

Regarding the mechanical performance of the blends hereby studied, Table 4 shows the tensile strength of the NR compounds. It is worth mentioning that the values of the tensile stress at 100% (σ_{100}) and at 300% (σ_{300}) of elongation of the NR/CS compounds increase up to 20 phr and then decrease with further filler loading. The incorporation of the filler into the rubbery matrix improves the stiffness of the vulcanizates [32].

Also, the tensile strength (σ_r) and the elongation at break (ϵ_r) of the NR compounds with up to 20 phr of CS are not considerably modified, since the values are similar to those of pure NR. However, when the CS content is further increased (40 and 60 phr), the tensile properties decrease due to the formation of filler aggregates that act as an isolated body that

cannot be dispersed in the NR matrix, and consequently, increase the hardness of the compound, acting as stress concentration points and decreasing modulus.

For the NR/PCS blends, σ_{300} and σ_r decrease with the PCS content; these values are generally lower than the ones obtained with the unmodified CS. This behavior can be attributed to the fact that the PCS has a less reinforcing effect, possibly due to the water content and to the glycerol content used in the gelling process that can exert a plasticizing effect (also observed on the lower values of σ_{100}), as well as to the greater size of agglomerates when the starch is plasticized as previously mentioned. Nonetheless, the elongation percentage does not vary when the PCS is added.

Table 2. Curing Parameters of NR, NR/CS and NR/PCS.

Formulation	S'_{min} (dN.m)	S'_{max} (dN.m)	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	CRI (min^{-1})	$S'_{max}-S'_{min}$ (dN.m)
NR	0.66	7.30	1.45	3.2	57.8	6.64
NR/CS10	0.68	7.08	1.3	2.9	61.3	6.40
NR/CS20	0.69	7.93	1.28	3.0	64.5	7.24
NR/CS40	0.79	8.04	1.35	3.0	62.5	7.25
NR/CS60	0.83	8.40	1.32	3.0	58.8	7.57
NR/PCS10	0.70	6.39	1.27	2.9	69.9	5.69
NR/PCS20	0.71	5.89	1.35	3.0	88.2	5.20
NR/PCS40	0.69	4.62	1.48	3.0	73.9	3.93
NR/PCS60	0.65	4.69	1.48	3.0	68.0	4.04

Table 3. Curing Parameters of MNR, NR/MNR and NR/MNR blends with and without CS.

Formulation	S'_{min} (dN.m)	S'_{max} (dN.m)	CRI (min^{-1})	$S'_{max}-S'_{min}$ (dN.m)
MNR	0.47	5.5	26	5.03
NR/MNR(90/10)	0.61	5.0	41	4.39
NR/MNR(80/20)	0.75	5.1	36.4	4.35
NR/MNR(90/10)/CS20	0.83	7.3	34.5	6.47
NR/MNR(80/20)/CS20	0.93	8.2	34.1	7.27

Tear strength of the NR (Table 4) decreases proportionally with the CS and with the PCS content. Greater rubber–filler interactions imply greater energy to produce a failure in the rubber, thus we can presume that in the NR/CS and NR/PCS compounds there is a predominance of filler–filler interactions and so tear strength decreases [34].

With respect to the hardness of the NR compounds, the data shown in Table 4 reflects that this property increases with the addition of CS; the viscosity of the rubber increases and so the elasticity of the chains is reduced, resulting in a more rigid rubber, a fact that is in accordance with the increase in the values of the maximum torque (Table 2) and in the tensile stress at 300% of elongation (Table 4). On

the other hand, the NR hardness when CS modified with glycerol is added (PCS), does not present significant variations. This tendency could be the result of a compromise between the plasticizing effect that produces the treatment of the starch and the increase in stiffness due to the presence of the filler.

As a preliminary conclusion, we can say that the addition of 20 phr of CS to NR brings about an increase in the curing rate (CRI), while the minimum torque does not vary significantly; in

other words, these two facts guarantee that the processing conditions of the NR will not be affected by the presence of the CS.

On the other hand, the treatment with glycerol does not apparently contribute to the improvement of the rubber–filler interactions and of the mechanical properties. This is the reason why 20 phr of untreated cassava starch were chosen as the optimum percentage for studying the effect of MNR in NR/CS blends.

Table 4. Physical properties of NR/CS and NR/PCS.

<i>Formulation</i>	σ_{100} (MPa)	σ_{300} (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	<i>Tear strength</i> (kN.m)	<i>Hardness</i> (Shore A)
NR	0.90±0.07	1.8±0.1	22.4±1.8	1063±58	51.3±2.8	41
NR/CS10	0.94±0.05	1.8±0.1	18.6±1.6	1184±61	44.8±3	42
NR/CS20	1.20±0.05	2.1±0.1	21.3±1.9	1003±23	43.3±2.9	44
NR/CS40	1.17±0.1	1.8±0.1	14.2±1.1	967±23	36.2±2.9	47
NR/CS60	0.97±0.03	1.5±0.05	9.7±0.7	920±21	29.3±1.8	49
NR/PCS10	0.74±0.03	1.4±0.05	20.4±1.3	1302±16	45.6±3	40
NR/PCS20	0.96±0.05	1.6±0.1	16.5±1.2	1021±16	40.9±2.1	41
NR/PCS40	1.00±0.05	1.5±0.05	14.2±1.0	1002±26	35.7±3	41
NR/PCS60	1.06±0.05	1.4±0.1	12.2±1.1	1007±30	27.2±1.3	42

According to Table 5 the MNR did not act as a coupling agent, since the incorporation of 10 and 20 phr of MNR negatively affected the properties of pure NR and of NR filled with 20 phr of CS, by decreasing their tensile strength.

We also analyzed the influence of CS on the crosslinking degree (ν). The values obtained (Figure 9) denote that the presence of CS renders the vulcanization process of the NR compounds more difficult, even though a higher curing rate is achieved. We assume that this could be due to the

poor rubber–filler interactions, and consequently, it may possibly be the reason why the mechanical properties (tensile strength and elongation at break) decrease with respect to the unfilled NR. The crosslinking degree of the NR/PCS compounds did not show significant differences with respect to the NR/CS blends. In addition, the crosslinking degree decreases slightly with the use of MNR, and it seems independent of the quantity of MNR used. The incorporation of 20 phr of CS to these blends seems to make this behavior even more marked.

Table 5. Physical properties of NR/MNR formulations.

<i>Formulation</i>	σ_{100} (MPa)	σ_{300} (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	<i>Tear strength</i> (kN.m)	<i>Hardness</i> (Shore A)
NR/MNR(90/10)	0.69±0.04	1.3±0.08	14.2±1.2	1098±55	41±3	37
NR/MNR(80/20)	0.67±0.02	1.3±0.04	15.6±1.3	1134±45	36.4±1.7	37
NR/MNR(90/10)/CS20	0.74±0.03	1.4±0.05	14.3±1.1	1078±52	34.5±2.8	40
NR/MNR(80/20)/CS20	0.69±0.03	1.3±0.05	13.9±0.5	1105±41	34.1±3	40

Figure 10 corresponds to the microphotographs of the NR/CS blends with different proportions of CS

(20 and 40 phr). The presence of two phases and the lack of a complete adhesion between the starch

particles and the NR can be clearly observed. The lack of adhesion was expected since no compatibility is achieved due to the polar nature of the starch and the non-polar characteristics of the NR. On the other hand, as the amount of CS increases, dispersion of the particles becomes more difficult and more agglomerates are formed, generating bigger particles with a more irregular shape. This fact could explain the decrease in the tensile properties for the greater filler proportions used. Concerning the plasticized cassava starch particles (Figure 11), they present shapes different to the natural starch due to the “gelatinous” consistency provided by the glycerol, as mentioned before.

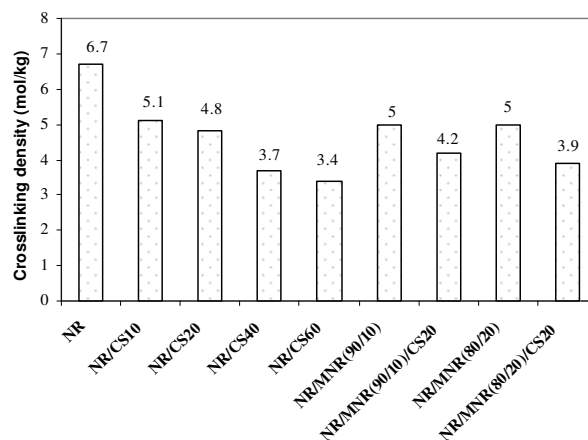


Figure 9. Crosslinking density of some of the formulations studied.

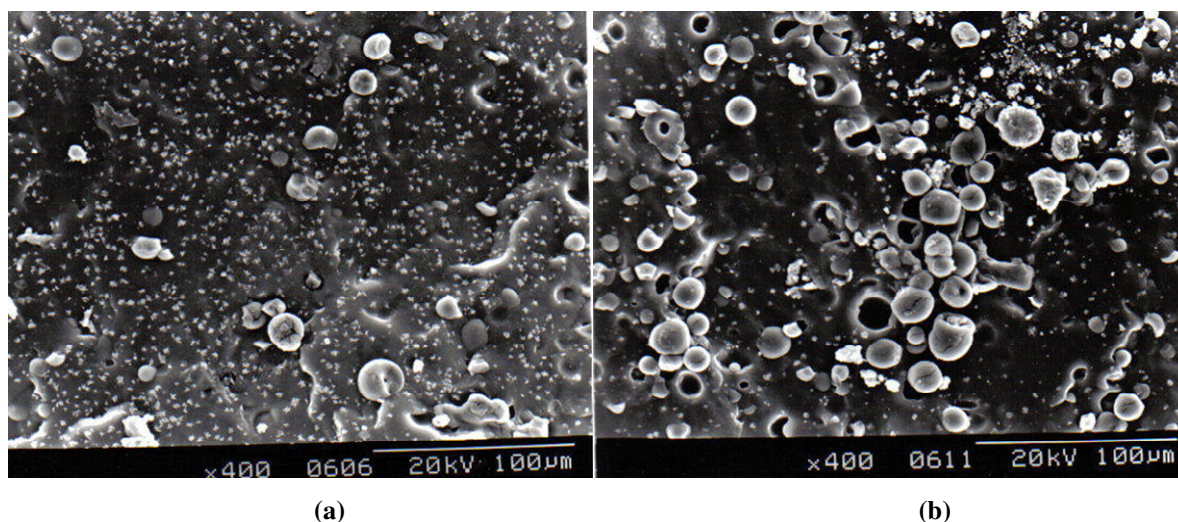


Figure 10. Microphotographs of NR/CS formulations with (a) 20 phr of CS and (b) 40 phr of CS.

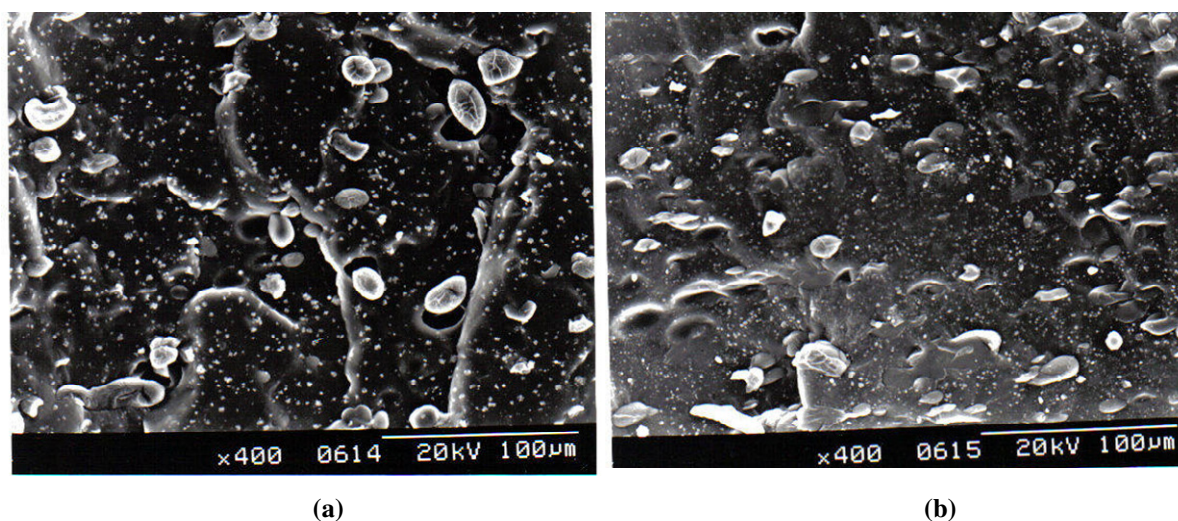
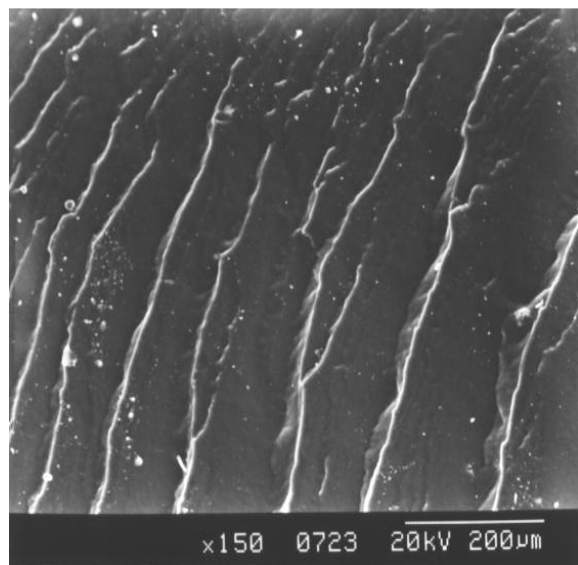


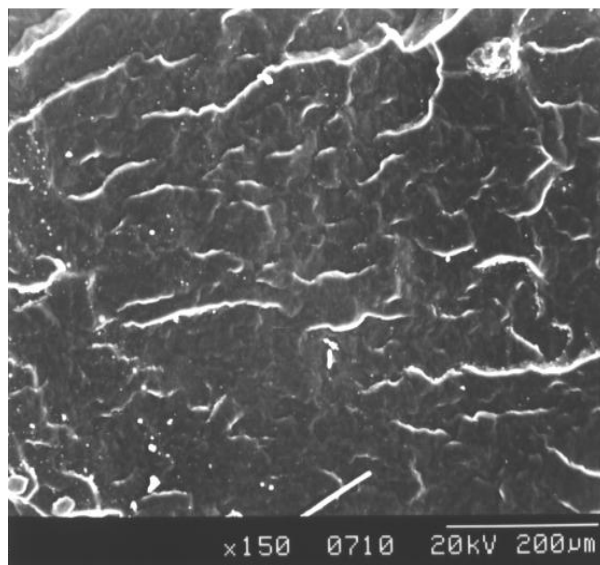
Figure 11. Microphotographs of NR formulations with (a) 20 phr of PCS and (b) 40 phr of PCS.

It can also be observed that the fracture surface of the NR changes with the MNR content (Figure 12). On the other hand, when 20 phr of filler are added for both blend ratios, greater adhesion with the elastomeric matrix can be observed. Figure 13b

shows that there are fewer cavities when compared with Figure 13a; therefore, it could be said that the interfacial adhesion could improve with a greater amount of MNR even though the mechanical properties do not increase.

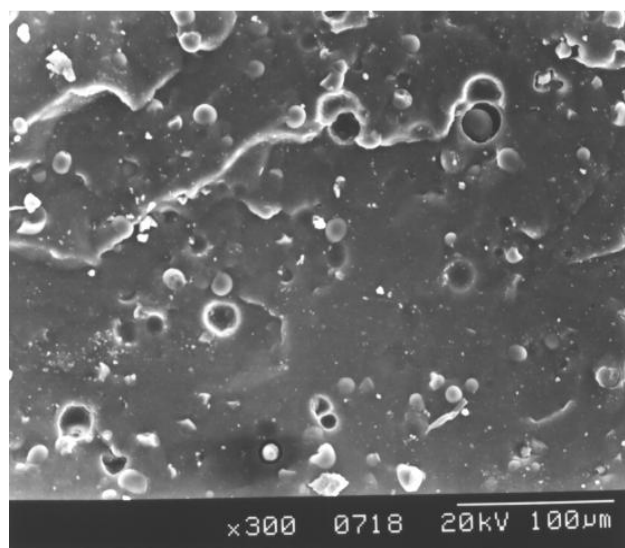


(a)

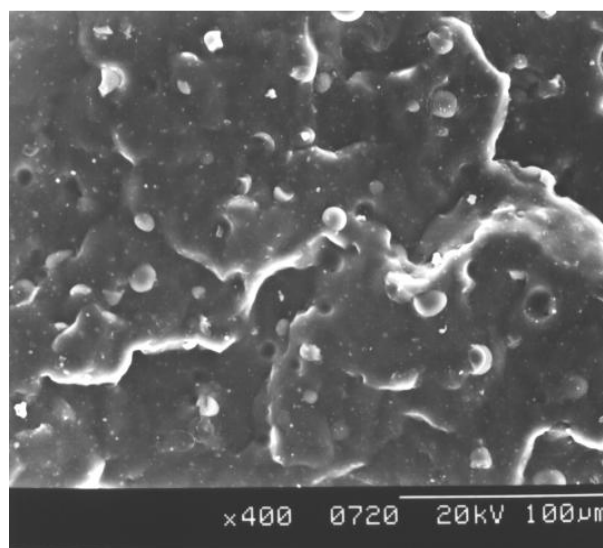


(b)

Figure 12. Microphotographs of the NR/MNR formulations: a) without MNR and b) with 10% MNR.



(a)



(b)

Figure 13. Microphotographs of the NR/MNR formulations with 20wt% CS: a) with 10% MNR and b) with 20% MNR.

The ASTM 2000 standard classifies the vulcanized elastomers according to the analysis of an accelerated ageing test. The purpose of this classification system is to orient the manufacturer as to how to select, in a practical and economic sense,

an elastomeric material. The results must be reported as the percentage variations (except hardness) that the mechanical properties suffer.

Table 6 shows the ageing effect on the mechanical

properties of the NR vulcanizates expressed according to the aforementioned standard. It can be seen that the tensile strength and the elongation at break decrease while the tear strength increases due to the action of temperature and oxygen. NR (poly(cis-1,4-isoprene)) has double bonds which render it particularly sensitive to oxidation in the presence of molecular oxygen [35]. The oxidation of the NR in solid state is complex and involves two competitive processes: scission and crosslinking which can occur simultaneously. Both processes can change the physical properties of the material.

Chain scission produces a drop in the molecular weight of the NR and molecular entanglements, thus resulting in a loss of stiffness and elasticity, whereas the increase in crosslinking reactions will result in increased stiffness and elasticity.

Table 7 presents the percentage variations of the crosslinking density due to ageing of some of the formulations studied; it can be seen that the change is positive for all of them, thus indicating an increase in the property. This effect is generally due to a deficient vulcanization of the NR during the molding process, and so the action of temperature in the ageing process produces the so-called post curing effect. The increase in the crosslinking density necessarily produces a greater stiffness in the rubber, reflected as a positive change in the tensile stress at 100% and at 300% of elongation and in hardness ($\Delta\sigma_{100}$, $\Delta\sigma_{300}$ and ΔH respectively).

The same behavior was observed by Pimolsiriphol [36] in a study on thermal ageing of NR vulcanizates. Ngolemasango *et al.* [37], in their study on the effect of ageing kinetics on the tensile properties of NR, concluded that the scission reactions have higher activation energy (for the modulus) than the crosslinking reactions. Therefore, at lower ageing temperatures between 70 and 100°C, crosslinking reactions prevail, and so an increase in the modulus at 100% occurs.

The decrease observed in tensile strength and elongation at break (negative values of $\Delta\sigma_r$ and $\Delta\epsilon_r$) can be explained according to the two mechanisms previously mentioned, since the scission reactions would cause a decrease in strength because the tensile stress would be carried on fewer chains. However, crosslinking should not necessarily have a negative effect on the mechanical properties associated to the rupture energy such as tear strength, tensile strength and elongation at break. These properties present a parabolic variation with the crosslinking density, that is to say, an increase until a maximum is reached and then, the property starts to decrease [38,39]. So, when NR faces an ageing process in the presence of oxygen, positive or negative variations on the above mentioned properties can be produced, depending on where the maximum value for each property is located with respect to the crosslinking density.

Table 6. Variation on the mechanical properties of aged NR and its formulations at 70 °C for 70 h.

Formulation	$\Delta\sigma_{100}(\%)$	$\Delta\sigma_{300}(\%)$	$\Delta\sigma_r(\%)$	$\Delta\epsilon_r(\%)$	ΔTS	ΔH (shore A)
NR	+6	+35	-12	-19	+10	+8
NR/CS10	+19	+2	-10	-8	+8	+9
NR/CS20	-7	+2	-28	-17	+15	+10
NR/CS40	+3	+7	-15	-14	-2	+8
NR/CS60	+29	+30	-13	-16	+6	+10
NR/PCS10	+43	+49	-22	-34	+5	+12
NR/PCS20	+23	+31	-10	-16	+24	+11
NR/PCS40	+45	+41	-7	-18	+14	+20
NR/PCS60	+40	+41	-11	-18	+25	+23
NR/MNR(90/10)	+15	+21	+39	+2	+18	+3
NR/MNR(80/20)	+19	+23	+30	0	+32	+2
NR/MNR(90/10)/CS20	+23	+29	+17	-5	+15	+4
NR/MNR(80/20)/CS20	+32	+36	+24	-8	+20	+3

In addition, Table 6 shows the variations in the tensile strength of the formulations with MNR; in this case, they are all positive, thus indicating an increase in this property. The crosslinking density of these compounds also increased when aged. Nonetheless, the optimum degree of curing was not surpassed due to the lower activity that these formulations presented faced with curing, as previously discussed (considerable rise in t_{90}).

Based on these results it can be determined that the NR/CS, NR/MNR and NR/MNR/CS compounds are in accordance with the requirements specified by the ASTM D2000 standard for a material classified as “2” AA grade when exposed to ageing. These changes correspond to maximum variations of $\pm 30\%$ in σ_{100} , σ_{300} and σ_r , $\pm 50\%$ in ϵ_r and ± 15 points in hardness.

Table 7. Variation on the crosslinking density of aged NR and some of its formulations at 70 °C for 70 h.

Formulation	$\Delta\delta(\%)$
NR	+24
NR/CS20	+29
NR/CS60	+16
NR/PCS20	+28
NR/PCS60	+13
NR/MNR(90/10)	+32
NR/MNR(80/20)	+30
NR/MNR(90/10)/CS20	+31
NR/MNR(80/20)/CS20	+30

The activation energy was determined by the E_2 function method [40], based on these results it can be observed that the activation energy (E_a) of the vulcanized NR (Table 8) is 67 kJ/mol. The addition of CS does not practically affect this property. This

result is contrary to the one observed in a study on PP/CS blends, where the addition of CS delayed the decomposition process of the PP [41]. It is important to specify that the degradative process of starch is highly complex, where the starch structure is destroyed and the amylase and amylopectine chains degrade.

With respect to the blends of NR with plasticized starch, one can see that E_a decreases, remaining constant with the PCS content. This means that the PCS accelerates the degradative process of the NR. With respect to the initial decomposition temperature (T_{id}), Table 8 shows that this value remains constant with the CS and PCS content. In addition, there is a rise in the residue with the starch content; González *et al.* [41] attribute this behavior in PP/CS blends to a crosslinked structure that is present in the starch granules, since it is impossible to eliminate all the water present due to the starch highly hygroscopic nature. For the NR/PSC compounds, the residue is even higher when compared to the non modified starch; this behavior is attributed to the swelling of the starch when it is heated with water and glycerol, giving rise to a paste, which would be the final residue. According to Sanguanpong *et al.* [42], this residue can be approximately 50% or more depending on the plasticization time, a fact that agrees with the results obtained in this study from the thermograms.

Table 9 presents the thermogravimetric analysis of the NR/MNR formulations. It is noticeable that the addition of MNR to NR brings about a decrease in the activation energy. This is probably due to the lower molecular weight of the MNR (lower value of S'_{min}) which is the result of the shearing action induced during the functionalization of the NR with DEM in the internal mixer.

Table 8. Activation Energy values and Initial Decomposition Temperature of NR/CS and NR/PCS formulations.

Filler (phr)	CS			PCS		
	E_a (kJ/mol)	T_{id} (° C)	Weight loss (%)	E_a (kJ/mol)	T_{id} (° C)	Weight loss (%)
0	67	342	6.5	67	342	6.5
10	70	339	11.1	46	340	10.8
20	69	341	16.6	47	338	20.3
40	68	338	22.2	48	340	30.7
60	66	339	25.7	45	337	31.5

Table 9. Activation Energy values and Initial Decomposition Temperature of NR/MNR formulations with and without CS.

<i>Formulation</i>	<i>E_a</i> (kJ/mol)	<i>T_{id}</i> (° C)	<i>Weight loss</i> (%)
NR/MNR(90/10)	45	344	6.4
NR/MNR(80/20)	45	340	7.3
NR/MNR(90/10)/CS20	44	336	16.1
NR/MNR(80/20)/CS20	44	338	16.1

4. CONCLUSIONS

Natural rubber–maleic anhydride graft copolymer (MNR) was successfully prepared in an internal mixer by the shear action of the rotors and without the need of initiators.

The addition of cassava starch as a filler in a NR compound resulted in an increase in the maximum torque and a slight decrease in the scorching and curing time. Besides, the addition of MNR to the blends of NR with and without CS retarded the curing process.

When cassava starch, considered a biopolymer, was incorporated in a proportion of 20 phr to NR compounds, it did not alter the tensile properties of this elastomer, thereby rendering the formulation cheaper. The treatment of the starch with glycerol did not apparently contribute to improving the rubber–filler interactions, since the mechanical properties obtained when treated CS was added to the NR where in general lower than those of the vulcanizates filled with the natural starch.

The blends with MNR with and without CS did not improve the overall properties of NR.

The NR/CS, NR/MNR and NR/MNR/CS compounds were in accordance with the requirements specified by the ASTM D2000 standard for a material classified as AA. That was not the case of the compounds with PCS.

The thermal degradation behavior of NR was not affected by the addition of cassava starch, while the use of plasticized cassava starch accelerated the degradative process of the NR.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the DID–USB, the technical staff from Laboratorio E–USB, Universidad Central de Venezuela, IVIC and FONACIT for the financial support through the grant G–2001000817.

6. REFERENCES

- [1] Ichazo MN, Albano C, González J, Perera R, Candal MV. *Composite Structures*. 2001; **54**: 207–214.
- [2] Ichazo MN, Albano C, González J. *Polym. Int.* 2000; **49**: 1409–1416.
- [3] Albano C, Reyes J, Ichazo M, González J, Chipara M. *Polym. Deg. Stab.* 2001; **73**: 225–236.
- [4] Wang Y, Liu W, Sun Z. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **92**: 344–350.
- [5] Ismail H, Ishiaku US, Aribab AR, Mohd Ishak ZA. *Int. J. Polymeric Mat.* 1997; **36**: 39–51.
- [6] Zurima M, Ismail H, Bakar AA. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **92**: 3320–3332.
- [7] Vladkova TG, Dineff PD, Gospodinova DN. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **92**: 95–101.
- [8] Vladkova TG, Dineff PD, Gospodinova DN. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **91**: 883–889.
- [9] Hernández M, Ichazo M, González J, Albano C. *ANTEC Proc.* 2004; **3**: 238–242.
- [10] Zuchowska D, Hlavata D, Steller R, Adamiak W, Meissner W. *Polym. Deg. Stab.* 1998; **64**: 339–346.
- [11] Xiaofei M, Jiugao Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **93**: 1769–1773.
- [12] Xiaofei M, Jiugao Y, Feng J. *Polym. Int.* 2004; **53**: 1780–1785.
- [13] Simons A, Baker WE. *Polym. Eng. Sci.* 1998; **29**: 1117–1123.
- [14] Botros SH, Moustafa AF. *J. Elast. Plast.* 2002; **34**: 15–32.
- [15] Ichazo M, Hernández M, Albano C, Auimatre A, Gonzalez J. *ANTEC Proc.* 2005; **3**: 2456–2460.
- [16] Wilhelm HM, Felisberti MI. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; **83**: 2953–2963.

- [17] Nakason C, Kaesman A, Homsin S, Kiatkamjornwong S. *J. Polym. Sci.* 2001; **81**: 2803–2813.
- [18] Nakason C, Kaesman A, Wongkul T, Kiatkamjornwong S. *Plast. Rubber Comp.* 2001; **30**: 154–161.
- [19] Nakason C, Kaesman A, Sainamsi W, Kiatkamjornwong S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; **91**: 1752–1762.
- [20] Nakason C, Kaesman A, Rungvichaniwat A, Kiatkamjornwong S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; **89**: 1453–1463.
- [21] Nakason C, Saiwaree S, Tatun S, Kaesaman A. *Polym. Test.* 2006; **25**: 656–667.
- [22] Kiatkamjornwong P, Surunchanajirasakul P, Tasakorn P. *Plast. Rubber Comp.* 2001; **30**: 318–327.
- [23] Rodríguez FJ, Ramsay BA, Fabis BD. *Polymer* 2003; **44**: 1517–1526.
- [24] Nakason C, Saiwaree S, Tatun S, Kaesaman A. *Polym. Test.* 2006; **25**: 656–667.
- [25] Li HM, Chen HB, Shen ZG, Lin S. *Polymer* 2002; **43**: 5455–5461.
- [26] Nakason C, Kaesaman A, Supasanthitikul P. *Polym. Test.* 2004; **23**: 35–41.
- [27] Castro DF, Suarez JCM, Nunes RCR, Visconte LLY. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **94**: 1575–1585.
- [28] Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, *Polymer Handbook*, 1999; 4th edn., Wiley-Interscience, Vol 1: p. III-61.
- [29] Gupta AP, Sharma M, Kumar V. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2008; **47**: 953–959.
- [30] Saleao J, Phinyucheep P. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; **95**: 28–38.
- [31] Ganzeveld KJ, Janssen PB. *Polym. Eng. Sci.* 1992; **32**: 467–474.
- [32] Martins AF; De Meneses SM, Visconte LL, Nunes RC. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **92**: 2425–2430.
- [33] Morton M, *Physical Testing of Vulcanizates, Rubber Technol.*, 2da Ed. Van Nostrand Reinhold Com. 1995, p. 74–75.
- [34] Wang MJ, Zhang P, Mahmud K. *Rubber Chem. Technol.* 2001; **74**: 124–137.
- [35] Brydson JA, (ed), *Rubber Chemistry*, 1978; Applied Science Publishers. Chap.4: 70-98.
- [36] Pimolsiriphol V, Saeoui P, Sirisinha C. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2007; **46**: 113–121.
- [37] Ngolemasango EF, Bennett M, Clarke J. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006; **102**: 3732–3740.
- [38] Mark JE, Erman B, Eerich FR. *Sci. Technol. Rubber*, 1994; Academic Press.
- [39] González L, Rodríguez A, Marcos A, Chamorro C. *Rubber Chem. Technol.* 1996; 69(2): 203–214.
- [40] Chen H, Lai K, Lin Y. *J. Chem Eng. Japan* 2004; **37**: 1172–1178.
- [41] González J, Albano C, Hernández M, Ichazo MN. *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV.* 2009; **24**: 31–44.
- [42] Sanguanpong S, Chotineeranat S, Piyachamkwan K, Oates CG, Chinachoti P, Sriroth K. *J. Sci. Food Agric.* 2003; **83**: 760–768.

IMPLEMENTACIÓN DE LA PRUEBA DE HARTMANN PARA EL ESTUDIO DE TEXTURA DE SUPERFICIES METÁLICAS

Aarón Muñoz^{1, 2*}, Luis Porras¹, Samuel Aquino¹, Hebert Molero¹.

1: Grupo de Instrumentación y Óptica, Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología Universidad de Carabobo, Valencia. Venezuela.

2. Laboratorio de Ultraestructura, Centro de Investigaciones Médica y Biotecnológica de la Universidad de Carabobo, Valencia. Venezuela

* E-mail: aamunoz@uc.edu.ve

Recibido: 24-Nov-2009; Revisado: 15-Oct-2010; Aceptado: 22-Oct-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

La prueba de Hartmann es una prueba óptica utilizada para el estudio de aberraciones transversales en sistemas ópticos. Se presenta una modificación a esta herramienta óptica diseñada con el objetivo estudiar y servir como control en la calidad de preparación de superficies de acero inoxidable 316L por procedimientos metalográficos. Se utilizó una cámara digital para obtener el Hartmangrama correspondiente y posteriormente fueron analizadas utilizando un software desarrollado en MATLAB[®] el cual cuantificó la intensidad y grado de homogeneidad de toda la superficie en cada sustrato, calculando la media de la intensidad de los Hartmangramas y la desviación cuadrática media de la intensidad, respectivamente. La modificación de la prueba ha probado ser útil en la determinación de la calidad de preparación de superficies metálicas de forma cuantitativa y cualitativa.

Palabras Claves: Prueba de Hartmann, Preparación metalográfica, Metal.

Abstract

The test of Hartmann is an optical test that is used for the study of cross-sectional aberrations in optical systems. We present a modification of this optical test designed to serve as a quality assurance tool during the surface preparation of 316L stainless steel substrates to a mirror quality, when metallographic methods are employed. We used a digital camera to obtain the Hartmann's patterns which were later analyzed by means of a computer program, developed in MATLAB[®], which quantified the intensity and the homogeneity of the surface of each one of the substrates studied, by calculating the average and the average quadratic deviation of the intensity of the Hartmann's patterns, respectively. The modification of this optical test was found to be useful for the determination of the preparation quality of metallic surfaces in both, a quantitative and a qualitative manner.

Keywords: Test of Hartmann, Metallographic methods, Metals.

1. INTRODUCCIÓN

Hartmann propuso una prueba a principios del siglo XX [1], la cual se usa para el control óptico en un gran rango de aplicaciones. Como ejemplo de ello, hace 100 años atrás, Hartmann estudió los espejos primarios del gran telescopio Zelentchouk durante su construcción señalando con ello el nacimiento de la prueba y donde el rápido impacto de esta técnica reside en su fácil montaje debido a su simplicidad [2].

El objetivo de este trabajo es presentar un nuevo arreglo de la prueba de Hartmann clásica para ser utilizada en el control de calidad de pulido y estudio morfológico de sustratos de acero inoxidable 316L

para su aplicación en biomateriales, encontrando una configuración para lograr la mayor resolución, sin perder sensibilidad y no entrar en el límite de la difracción.

En las siguientes secciones se describirá la prueba clásica de Hartmann que será de gran ayuda para la compresión de los diferentes Hartmangramas (imágenes obtenidas por medio de esta prueba óptica) obtenidos en el estudio de sustratos de acero inoxidable pulidos a calidad espejo y se demostrará, de acuerdo a los resultados, la potencialidad de esta prueba como herramienta de certificación y control de superficies metálicas pulidas.

2. FENOMENOLOGÍA DE LA PRUEBA DE HARTMANN

La prueba clásica de Hartmann [1] hace uso de una pantalla con múltiples agujeros pequeños con una incidencia de un haz colimado, para producir rayos de luz discretos que se utilizan para medir la aberración transversal de los rayos reflejados en las diferentes regiones de la superficie bajo prueba, para luego ser procesados a través de un algoritmo de integración numérica (o procedimiento equivalente), y con ello determinar las aberraciones de frente de onda y/o la forma de la superficie. Por lo general, el número de agujeros en la pantalla de Hartmann se limita a cerca de cien [2]; y para telescopio astronómico que constan de grandes espejos este número puede ser aumentado a varios cientos [1]. Una limitación importante para aumentar el número de los agujeros, es el hecho de que el diámetro de los agujeros no puede ser reducido indefinidamente, porque los efectos de difracción se tornan importantes para el agujero de pequeñas aberturas [2]. Además, incluso desde el punto de vista de la óptica geométrica los puntos de luz en la superficie se hacen tan grande que casi se solapan entre sí, de modo que imposibilitan las medidas.

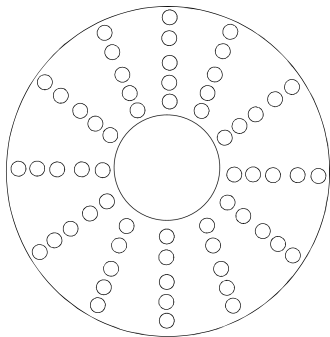


Figura 1. Pantalla típica de Hartmann para pruebas de espejos

Inicialmente para el registro de los datos, esta se realizaba a través de placas fotográficas pero, con el advenimiento de los CCD y computadoras de alta velocidad; la prueba se ha modernizado haciéndola un proceso mucho más rápido.

Las ventajas de la prueba de Hartmann son:

- Es simple y robusta - insensible a la atmósfera y la vibración.
- Se puede utilizar directamente sin óptica auxiliar (como interferómetros).

2.1 Pantalla de Hartmann Cuadriculada

En la descripción clásica de la prueba de Hartmann, se considera una distribución radial de los agujeros (ver figura 1) en una pantalla circular. En este punto se presentará una modificación a esta configuración (ver figura 2), debido principalmente al tamaño de las muestras las cuales se encuentran en el orden de unos cuantos centímetros, con ello se evitan los efectos de difracción.

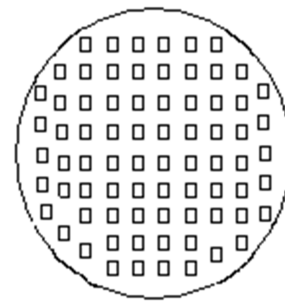


Figura 2. Pantalla de Hartmann modificada

Cualquier posible desplazamiento lateral de la estructura donde se encuentra colocada la pantalla de Hartmann, introduce una inclinación en el frente de onda, el cual puede ser recuperado de los datos. El centro de gravedad para las medidas se estableció en el origen del sistema de coordenadas, esto hace nulo el valor de X y Y de la medida que se encuentre localizada en el origen y de la resta de estos valores de cada medición. La razón de este paso es que la intersección del eje simétrico de la placa con el eje óptico de la muestra es desconocida y el método de centroide establece la intersección. Las deformaciones en la superficie que se producen en forma simétrica se traducirán en un conjunto de punto cuyo centro de gravedad corresponde la ubicación de la intersección del eje óptico y la placa.

Es importante señalar que el desenfoque en la prueba de Hartmann introduce un componente importante en las aberraciones, lo que equivale a una componente en el frente de onda y esta se puede estimar, calculando un mínimo cuadrado entre las aberraciones transversales y el desenfoque; así el corrimiento de los agujeros de la pantalla, puede ser escrito, según Geary [3] como:

$$\Delta x_m = A_x + Bx_m \quad (1)$$

$$\Delta y_m = A_y + By_m \quad (2)$$

Donde A_x , A_y y B son constante, “x” y “y” son las

medidas correspondiente a los agujeros de la pantalla.

El estudio de las aberraciones transversales según Born [4] se puede separar en dos etapas debido a la simetría del problema, el cual para determinar el centro de gravedad considerando todos los agujeros de la pantalla se puede obtener de la siguiente manera:

$$A_x = \frac{\sum_{m=1}^N \Delta x_m}{N} \quad (3)$$

$$A_y = \frac{\sum_{m=1}^N \Delta y_m}{N} \quad (4)$$

donde N corresponde al número de hoyos de la pantalla.

El centro de gravedad se ha establecido como el origen de las coordenadas del sistema y esta debe ser la posición ideal para el patrón de desenfoque. Mediante un doble ajuste lineal de los mínimos cuadrados se puede determinar que el mínimo de desenfoque B se puede escribir:

$$B = \frac{\sum_{m=1}^N x_m (\Delta x_m) + \sum_{m=1}^N y_m (\Delta y_m)}{\sum_{m=1}^N x_m^2 + \sum_{m=1}^N y_m^2} \quad (5)$$

Al final se puede determinar la aberración geométrica transversal en el mínimo desenfoque como:

$$TA_{xm} = TA_{xm_medido} - \Delta x_m \quad (6)$$

$$TA_{ym} = TA_{ym_medido} - \Delta y_m \quad (7)$$

Estos valores de la aberración transversal pueden ser usados para estimar la distribución de la luz devuelta por el espejo bajo prueba, de la siguiente manera:

$$r = \sqrt{TA_{xm}^2 + TA_{ym}^2} \quad (8)$$

Donde r indica una medida de que tanto se encuentra desviada la luz que regresa de la muestra con respecto al Hartmangrama obtenido de la muestra patrón.

3. METODOLOGÍA

3.1 Corte y pulido de las muestras

Se prepararon una serie de discos o arandelas ciegas de un diámetro de 1,5 cm y espesor de 3,0 mm de acero inoxidable 316L, cortadas de una barra de 6,0 m de longitud. Los discos fueron rectificadas para obtener una muestra con ambos planos paralelos, y durante el proceso de corte y rectificación se usó un

refrigerante para asegurar que las muestras no se calentaran.

Posteriormente las muestras fueron pulidas utilizando papel de carburo de silicio con “grit” de 120, 180, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 y 2000; asegurando la uniformidad del proceso de pulido con una lupa estereoscópica. Posteriormente se empleó una máquina pulidora Buehler modelo Dynamatic donde se utilizó alúmina de 1,0 μm y posteriormente de 0,05 μm realizando movimientos radiales hasta alcanzar un pulido a calidad espejo.

3.2 Montaje de la prueba de Hartmann

El sistema óptico (ver Figura 3) utilizado consta de un LASER de He-Ne de 633 nm de longitud de onda con una potencia 10 mW fabricado por JDS Uniphase. El haz de luz fue ampliado y colimado por un sistema auto-colimador obteniéndose un haz con un diámetro del orden del diámetro de la muestra. Fue utilizado un semi-espejo para separar la luz y de esta forma reducir la intensidad del haz que incide sobre la muestra potenciando el uso del LASER al dejar disponible parte de la luz para otros experimentos.

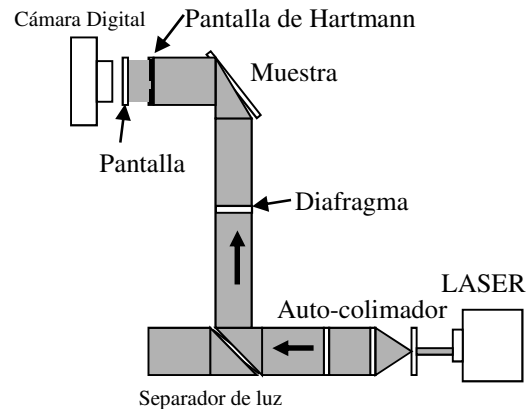


Figura 3. Sistema óptico para la prueba de Hartmann.

Entre el separador de luz y la muestra se colocó un diafragma para eliminar el exceso de iluminación que incide sobre la muestra, luego de la reflexión sobre la muestra la luz incide sobre una pantalla con cuadrados que permiten el paso de la luz (pantalla de Hartmann), el número y tamaño de los cuadrados depende de la resolución deseada en la prueba, posteriormente la luz que abandona la pantalla de Hartmann se proyecta sobre una pantalla de papel tensado donde se le toma una fotografía por la parte

posterior utilizando una cámara de video Handicam de Sony y la imagen es grabada en un computador para futuros análisis.

Se usó el software AHsoftUC, desarrollado por nuestro grupo, para analizar la intensidad y cuan homogénea es la superficie de la muestra por medio del estudio de la media de la intensidad de los patrones obtenidos. Estos resultados se compararon con los de la muestra patrón (espejo plano). Adicionalmente se calcula la desviación cuadrática media (rms) de la intensidad de los Hartmangramas.

3.3 Programa Computacional AHsoftUC

El software se desarrolló en un ambiente MATLAB® 7.0 R14 utilizando un computador Pentium 4 3.06 GHz y las imágenes se obtuvieron directamente de la Handicam sin ningún tratamiento adicional para no producir ruidos experimentales en las imágenes que eventualmente nos llevarían a concluir erróneamente sobre los resultados.

El programa computacional AHsoftUC calcula la intensidad media de los Hartmangramas eliminando los puntos de baja intensidad u oscuros, de esta forma se asegura que dichos puntos no perturben el resultado final.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 Análisis del diseño óptico de la prueba de Hartmann

Previo a la implementación de la prueba se realizó un análisis de trazado de rayos del diseño óptico utilizando el programa de diseño OSLO Premium Edition 6.2, empleando los parámetros Gaussianos de las componentes ópticas del sistema.

En el análisis del trazado de rayos del sistema (ver Figura 4), se obtuvieron las posiciones óptimas de las lentes así como se determinaron las aberraciones bajo el modelo de Seidel que se muestran en la Tabla 1.

Las aberraciones calculadas son tolerables para el presente estudio, siendo la de mayor magnitud la aberración esférica, lo cual es de esperarse por que se está dentro del límite paraxial. Esto ocasiona pocas distorsiones en las imágenes, lo cual es importante porque son precisamente estas distorsiones generadas por las muestras que se están estudiando con el presente diseño.

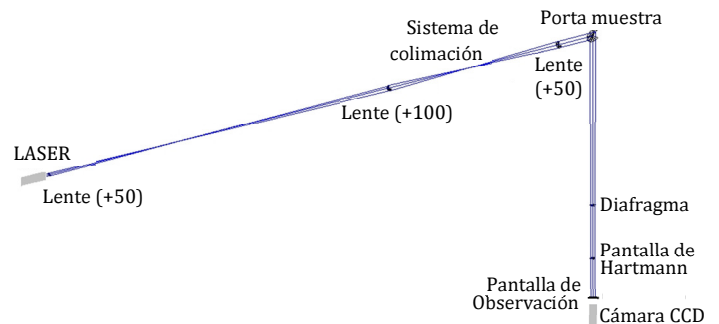


Figura 4. Análisis del trazado de rayos del sistema óptico para la prueba de Hartmann.

Tabla 1. Valores de los Coeficientes de las Aberraciones de Seidel del Sistema Óptico.

Aberración	Coefficiente de Seidel
Esférica	$4,8072 \times 10^{-2}$
Coma	$9,8599 \times 10^{-7}$
Astigmatismo	$3,1278 \times 10^{-11}$
Peztval	$2,6542 \times 10^{-12}$
Distorsión	$2,0293 \times 10^{-15}$

Hay una serie de variables que deben ser atendidas para obtener una prueba de Hartmann que sea confiable y cuyos resultados sean reproducibles. Las variables a estudiar son [5]: El número de cuadrados en la pantalla de Hartmann que determina la resolución de la prueba y la distancia *Pantalla de Hartmann-Pantalla de papel*, en donde según el análisis realizado en la sección anterior es muy importante asegurar que se esté la distancia apropiada para obtener una auto-imagen de la pantalla de Hartmann.

Con respecto al número de cuadrados intuitivamente aumentaríamos el número para que la resolución superficial sea la mas alta, pero según lo observado en la Figura 5 esto no es posible, porque al utilizar cuadrados por debajo de 1 mm de lado (período espacial de 2 mm) los problemas de difracción debido a los bordes es tal que la imagen comienza a distorsionarse. (Véase Figura 5C). Esta difracción imposibilita analizar el Hartmangrama de forma confiable, indicando que este es un valor límite para el arreglo experimental. Para tamaños de lado muy grandes a 1 mm la resolución disminuye apreciablemente reduciendo la capacidad de análisis de la prueba.

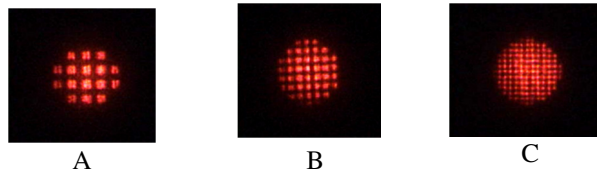


Figura 5. Hartmangramas del espejo de referencia para periodos espaciales de: A) 3,2 mm, B) 2,0 mm, C) 1,2 mm.

Utilizando la ecuación (5) se determina la posición donde se obtienen el mínimo desenfoque para pantallas con diferentes periodos espaciales y se muestran en la Tabla 2 hasta el orden 5. A partir de estos resultados se colocó la pantalla a una distancia de 50,55 cm correspondiente a la pantalla de Hartmann con periodo espacial de 2 mm, que como se discutió anteriormente presenta el tamaño de cuadro para el cual el compromiso entre la difracción y resolución fue óptimo.

Por otro lado es necesario señalar que la distancia es importante cuando las muestras a analizar presentan aberraciones ópticas de tal magnitud que la distorsión producida no permita obtener una imagen sobre la pantalla de análisis lo suficientemente nítida y completa para ser analizada.

Tabla 2. Posición de la imagen para pantallas de Hartmann con diferentes periodos espaciales.

Periodo Espacial	Posición de la Desenfoque (cm)				
	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2
	mm	mm	mm	mm	mm
1	8,09	12,64	18,20	24,77	32,35
2	16,18	25,28	36,40	49,54	64,71
3	24,27	37,91	54,60	74,31	97,06
4	32,35	50,55	72,80	99,08	129,42
5	40,44	63,19	91,00	123,85	161,77

Observaciones de la aplicación de la prueba a superficies sin mayores tratamientos mecánicos o metalográficos mostraron que no es posible obtener imágenes nítidas debido a la reflexión difusa que exhiben tales superficies. Esto define otra restricción de la prueba porque es necesario poseer una muestra que no presente un alto grado de reflexión difusa para poder ser analizada. La prueba pudo ser aplicada a muestras tratadas metalográficamente con papel de carburo de silicio con “grits” por encima de 1200.

Se obtuvo un Hartmangrama de referencia analizando

la imagen producida por un espejo plano comercial con pocas aberraciones ópticas y una planicidad muy alta y donde este es utilizado como referencia para establecer comparaciones en el momento de analizar las muestras desconocidas. Es importante señalar como una sana práctica metodológica, analizar un espejo de referencia justo antes de realizar nuevas medidas, para eliminar o disminuir las variables no sistemáticas como son la temperatura, densidad del aire, intensidad del LASER, etc.

Los Hartmangramas de varias muestras pulidas a calidad espejo se muestran en la Figura 6 junto al Hartmangrama de la muestra patrón o referencia, Figura 6A. Aquí se observa que si hay una diferencia apreciable en términos de la uniformidad de las imágenes, se puede inferir sin más análisis la presencia de aberraciones ópticas de magnitud apreciables entre las muestras preparadas y un proceso de pulido con sus inevitables deficiencias.

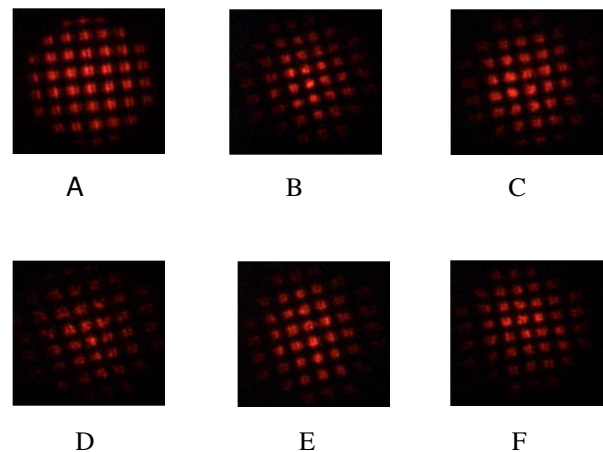


Figura 6. Hartmangramas del espejo de referencia y una serie de muestras pulidas a espejo.

En la Tabla 3 se presentan los valores de la intensidad media del Hartmangrama de referencia (espejo) y de las muestras pulidas a calidad espejo, donde claramente la intensidad promedio del espejo de referencia es mayor que la de las muestras, encontrándose que la diferencia varía entre un 8 % y un 24 %. Inmediatamente es posible concluir con certeza que la muestra C es la que presenta el mejor proceso de pulido en términos de su capacidad para reflejar la luz.

Si se observa con detenimiento la Figura 6 es sencillo concluir que la imagen de la muestra C (Figura 6C) es más nítida que la presentada por la muestra D (Figura 6D), pero establecer una

diferencia entre la muestra C y E se hace más difícil al hacerlo intuitivamente (a simple ojo). Para ello se observa que los resultados arrojados por el software AHsoftUC muestran una clara diferencia entre los resultados de ambas muestras, por lo tanto la prueba de Hartmann modificada permite llegar a conclusiones rápidas y precisas sobre la calidad en el acabado de superficies pulidas.

Tabla 3. Cálculos de la intensidad promedio para el espejo de referencia y una serie de muestras de Acero Inoxidable 316L.

Muestra	Intensidad Promedio (UA)	Desviación Cuadrática Media de la Intensidad	Desviación Porcentual (%)
Espejo	58,81	15,72	0
B	50,19	20,55	14,66
C	53,96	17,30	8,24
D	44,85	22,94	23,73
E	51,40	18,35	12,61
F	49,97	22,83	15,03

Adicionalmente en la Tabla 3 se muestran los valores de la desviación cuadrática media que puede ser interpretada como la homogeneidad de la reflexión sobre la superficie, revelándose información directa y valiosa sobre cuan uniforme fue el proceso de pulido de cada una de las muestras. El valor de 15,719 en la desviación cuadrática media de la referencia es mucho menor que el valor de la desviación cuadrática media de las muestras, las cuales variaron entre 17, 295 y 22,934.

Como era de esperarse, las muestras mejor pulidas (con mayor intensidad promedio) también presentan una superficie reflectora más homogénea a aquellas que presentaron una intensidad promedio menor.

Como se ha discutido anteriormente, esta prueba óptica ha mostrado ser sensible a la calidad de pulido y a las aberraciones en el proceso de obtención de superficies planas y pulidas, proporcionándonos una potencial aplicación de la prueba en procesos industriales en donde es necesario obtener una certificación de planicidad y textura de las superficies a preparar.

Por medio de la observación directa de los Hartmagramas mostrados en la figura 6 es posible inferir inmediatamente sobre la calidad de la preparación de la superficie, de esta manera se venía

realizando la prueba de Hartmann clásica a sistemas ópticos. En el presente trabajo se ha desarrollado una metodología y un software que permite la eliminación de la subjetividad de la prueba al obtener valores cuantificables y reproducibles de la calidad de preparación de superficies.

5. CONCLUSIONES

La modificación de la prueba de Hartmann presentada permite ampliar las aplicaciones de la misma en otros procesos industriales distintos al de la óptica. Fue posible establecer parámetros cuantitativos para hacer el análisis de los Hartmagramas utilizando el software AHsoftUC eliminando con ello, el componente subjetivo de la prueba. Las muestras de acero inoxidable 316L se pueden pulir a valores por debajo del 10 % al comparar su proceso de pulido final al de un espejo comercial.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Malacara D, Ghozeil I. “*Hartmann and Other Screen Test*” En: Malacara D (ed), *Optical Shop Testing* 2nd Ed. New York (EE.UU): Wiley-Interscience., 1991, p.67.
- [2] Zverev V, Rodionov S, Sokol'skii M, Usoskin V, Sov. J. Opt. Technol 1977; **44**:127-129.
- [3] Geary JM, *Introduction To Wavefront Sensors*, 1st Ed, Londres (Inglaterra), Spie Press., 1995, Cap1.
- [4] Born M, Wolf E, *Principles of Optics*. 7ma Ed, New York (EE.UU), Pergamon Press., 1980, Cap 7.
- [5] Yang H, Lee Y, Song J, Lee I, *Optics Express* 2005; **13**(6): 1839-1847.

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TEMPERATURA MÁXIMA DE POLIMERIZACIÓN DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS MODIFICADOS CON MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA

*Dainelys Guadarrama Bello **, *Mónica López Hernández*, *Nayrim Brizuela Guerra*

Dpto. de Investigación-Desarrollo, Grupo de Biomateriales y Nanoestructuras, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Ciudad Habana, Cuba

* E-mail: dainelys.guadarrama@cnic.edu.cu

Recibido: 16-Dic-2009; Revisado: 24-Jul-2010; Aceptado: 26-Oct-2010

Publicado On-Line el 15-Dic-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

En este trabajo se prepararon cementos óseos acrílicos de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) modificados con 30, 55 y 80 % en peso de dos tipos de hidroxiapatita: CORALINA® Porosa HAP-200 y nanopartículas de hidroxiapatita con un tamaño promedio de $66 \pm 7 \mu\text{m}$ y $57 \pm 4 \text{ nm}$ respectivamente. Las nanopartículas de hidroxiapatita se sintetizaron mediante precipitación química por vía húmeda y fueron caracterizadas mediante Espectroscopia Infrarroja, Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión. Las formulaciones fueron sometidas a ensayos mecánicos estáticos, obteniéndose valores máximos de resistencia a compresión axial y a tracción de $95,5 \pm 0,9 \text{ MPa}$ y $32,4 \pm 0,1 \text{ MPa}$ respectivamente. Se evidenció que a medida que aumenta el contenido de relleno inorgánico en los cementos disminuyen los valores de ambas propiedades en comparación con un cemento convencional. Las formulaciones que contienen un 55 y 80 % de relleno presentaron resultados satisfactorios de temperaturas máximas de polimerización, pues las mismas no excedieron los 90°C .

Palabras Claves: Cementos óseos acrílicos, PMMA, Nanopartículas de hidroxiapatita

Abstract

In this work, acrylic bone cements of polymethyl methacrylate (PMMA) were prepared. The formulations were modified with 30, 55 and 80 % in weight of two types of hydroxyapatite: CORALINA® Porous HAP-200 and hydroxyapatite nanoparticles with an average size of $66 \pm 7 \mu\text{m}$ and $57 \pm 4 \text{ nm}$ respectively. Hydroxyapatite nanoparticles were synthesized by a wet chemical precipitation and were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The formulations were subjected to static mechanical testing, obtaining maximum values of axial compressive strength and tensile strength of $95.5 \pm 0.9 \text{ MPa}$ and $32.4 \pm 0.1 \text{ MPa}$ respectively. The study showed that with increasing the cement inorganic filler content, both values of mechanical properties diminished in comparison with a conventional cement. The formulations containing 55 and 80 % filler showed satisfactory results in the polymerization temperatures, since they do not exceed 90°C .

Keywords: Acrylic bone cements, PMMA, Hydroxyapatite nanoparticles

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de las cerámicas más utilizadas en el campo de los biomateriales se destaca la hidroxiapatita (HA), principal componente inorgánico del tejido óseo y uno de los biomateriales de mayor biocompatibilidad con el hueso, debido a que no provoca reacción de rechazo al ser implantado.

Los biomateriales cerámicos y los poliméricos pueden combinarse para constituir materiales compuestos o *composites*, lo que permite la obtención de implantes que reúnen mejores características biológicas y mecánicas que los

materiales de origen para su empleo como sustitutos óseos [1].

La introducción de partículas de hidroxiapatita biocompatibles, osteoconductoras y osteofílicas [2] como relleno de cementos acrílicos convencionales, tiende a mejorar la biocompatibilidad del polímero. Estas partículas son capaces de estimular el crecimiento óseo, por lo que el hueso puede crecer y formar un enlace químico con la hidroxiapatita presente en el cemento para lograr así una interfase hueso-implante mucho más resistente y duradera [3].

En particular, las nanopartículas de hidroxiapatita (HAN) no solamente juegan un papel primario en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de los nanocomposites, también le proveen un ambiente favorable para la osteoconducción, la adhesión de proteínas y proliferación de osteoblastos, lo que proporciona al biomaterial una mayor funcionalidad a largo plazo [4-6].

Las propiedades termoanalíticas y mecánicas de estos materiales compuestos dependen de diferentes factores, dentro de los que se encuentran la composición de la matriz, así como el tipo y concentración de relleno a emplear en las formulaciones.

La reacción de polimerización de los cementos acrílicos convencionales es altamente exotérmica, lo cual provoca daño térmico en los tejidos circundantes y debilita la unión en la interfase hueso-cemento, por lo que la temperatura máxima de polimerización ($T_{\text{máx}}$) es un parámetro muy importante a tener en cuenta en la obtención de *composites*.

Por otro lado, las propiedades mecánicas de un material limitan su uso en aplicaciones en las cuales se requiere el soporte de cargas; por lo tanto, es útil entender la terminología de dichas propiedades así como algunos de los ensayos empleados para su determinación [7]. Según las condiciones de ensayo (carga constante, carga cíclica, deformación constante) geometría de probeta y modo de sollicitación mecánica, se pueden diferenciar dos tipos de ensayos: estáticos y dinámicos. De forma general, los huesos que forman el esqueleto soportan cargas de distintos tipos debido a las diversas actividades del individuo, tanto compresivas, como de tracción o de cizalladura [8]. El hueso trabecular trabaja principalmente a compresión, mientras que el hueso cortical trabaja a compresión, tracción y cizalladura. El colágeno presente en el hueso le proporciona la resistencia a la tracción, mientras que la resistencia a la compresión y a cizalladura se debe a la fase mineral presente en el mismo. El ensayo de compresión axial (σ) resulta fundamental, debido a que el organismo humano ejerce una elevada carga sobre el eje axial de prácticamente todo el tejido óseo y por esa razón la compresión en este eje es la principal propiedad mecánica para materiales que pretendan sustituir este tejido.

El objetivo de este trabajo consiste en determinar las propiedades mecánicas estáticas: resistencia a compresión axial y tracción, así como la

temperatura máxima de polimerización de cementos óseos acrílicos modificados con micro y nanopartículas de hidroxiapatita. Es preciso resaltar, que el polímero utilizado es de origen nacional con probadas aplicaciones en la estomatología para la confección de prótesis dentales, de ahí que la importancia de este estudio sea la obtención de un nuevo producto polimérico modificado con micro y nanopartículas de HA para usos ortopédicos con adecuadas propiedades, tanto mecánicas como bioactivas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de las Nanopartículas de Hidroxiapatita

Se prepararon disoluciones de ácido fosfórico e hidróxido de calcio con concentraciones de 0,3 mol/L y 0,5 mol/L respectivamente. La disolución de ácido fosfórico se adicionó a la de hidróxido de calcio manteniendo un goteo invariable a temperatura ambiente y agitación constante. Empleando hidróxido de amonio, el pH se mantuvo por encima de 10 durante todo el proceso de síntesis. Una vez concluida la adición de todo el volumen de ácido fosfórico se mantuvo la agitación durante 16 horas. El precipitado obtenido se conservó en reposo durante 5 días, luego fue sometido a varios lavados con etanol. Posteriormente se secó a 110 °C por 2 horas y fue disgregado manualmente.

2.1.1 Caracterización de las Nanopartículas de Hidroxiapatita y la HAP-200

Para la determinación de los principales grupos funcionales de la hidroxiapatita obtenida (HAN) se empleó un espectrofotómetro Thermo Nicolet's Avatar (FT-IR) con un rango de trabajo entre 400 y 4000 cm^{-1} . A partir de la Difracción de Rayos X se identificó la fase presente en la misma utilizando un equipo Philips PW-1710 en un rango de 20 a 60° con una radiación $K_{\alpha}\text{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ y un paso de 0,05° con un tiempo de conteo de 3 segundos. Para obtener las características morfológicas de estas partículas de HAN, se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión Philips modelo CM10 con una aceleración de voltaje de 80 kV. A partir de la imagen obtenida, utilizando el programa Image J se midieron 55 partículas para determinar el tamaño promedio de las mismas.

Las propiedades físico-químicas de la HAP-200 utilizada en este estudio se encuentran reportadas

[9], mientras que para determinar la morfología superficial y el tamaño de estas partículas se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-5410 con imágenes de electrones secundarios. El tamaño de partícula fue determinado siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente.

2.2 Preparación de las Formulaciones

Las formulaciones fueron preparadas manteniendo una relación sólido-líquido de 2:1 (p/p). Se utilizó como fase sólida poli (metacrilato de metilo) (PMMA) (FERSOdental) el cual contiene 1,2 % de peróxido de benzoilo (PBO) como iniciador de la reacción de polimerización y un relleno inorgánico de Hidroxiapatita Porosa CORALINA® HAP-200 y nanopartículas de hidroxiapatita (HAN) sintetizadas en el laboratorio de Biomateriales del CNIC [10]. La fase líquida empleada estuvo constituida por metacrilato de metilo (MMA) (FERSOdental) el cual contiene 0,4 % de la amina *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (DMpT) que actúa como activadora de la reacción de polimerización. La formulación empleada como cemento convencional presentó igual composición que el resto de las formulaciones, exceptuando la carga inorgánica utilizada como relleno. Todos los *composites* se prepararon de forma manual con la ayuda de una espátula de acero inoxidable.

Se aplicó un diseño experimental multinivel factorial 2x3 (Tabla 1), para un total de seis experimentos con el objetivo de disminuir el número de ensayos a realizar. Las variables estudiadas fueron: contenido de carga de hidroxiapatita (%) (A) y tipo de hidroxiapatita empleada (B). Las respuestas analizadas fueron: resistencia a compresión axial, resistencia a tracción y temperatura máxima de polimerización. Las proporciones utilizadas para cada variable se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental empleado en el estudio.

Nomenclatura	Carga de Hidroxiapatita (% peso)	Tipo de Hidroxiapatita
C1	80	HAP-200
C2	30	HAN
C3	55	HAP-200
C4	30	HAP-200
C5	55	HAN
C6	80	HAN

2.2.1 Determinación de las Propiedades Mecánicas Estáticas

La resistencia a compresión axial se determinó en una máquina universal de ensayos Material Test System MTS 810 con una celda de carga de 100 kN. Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de 20 mm/min y las probetas se estandarizaron preparándolas en moldes de teflón en forma de cilindros con las dimensiones de 12 mm de altura y 6 mm de diámetro (Figura 1).

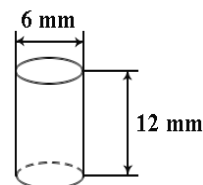


Figura 1. Dimensiones de las probetas utilizadas para los ensayos mecánicos de compresión.

Para calcular la resistencia a compresión axial (σ) se utilizó la ecuación siguiente:

$$\sigma = \frac{F}{\pi d^2} \quad (1)$$

Donde F: carga máxima de rotura expresada en N, d: diámetro de la probeta expresado en m.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos Adamel Lhomargy, empleando probetas con las dimensiones mostradas en la Figura 2. La toma de datos se realizó con el programa de adquisición digital, Wave Maker, quedando registrados los valores de tiempo, fuerza, desplazamiento y deformación. Con el Software MTS® Test Work® 4 versión 4.08B se determinaron los valores de resistencia a tracción. El ensayo se realizó a velocidad de desplazamiento constante de 5 mm/min, temperatura ambiente y con una celda de carga de 100 kN.

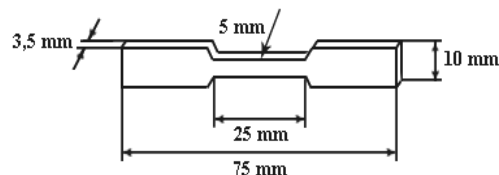


Figura 2. Dimensiones de las probetas utilizadas para los ensayos mecánicos de tracción.

2.2.2 Determinación de la Temperatura Máxima de Polimerización

Se utilizó un sistema de análisis térmico DSC

Perkin-Elmer modelo Pyris 1 para la determinación de la temperatura máxima de polimerización de los diferentes *composites*. Fueron colocados 10 mg de cada muestra en cápsulas de aluminio herméticas. Se utilizó el régimen dinámico con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Todas las determinaciones se realizaron a una temperatura ambiente de 23 ± 1 °C y humedad relativa de 48 ± 1 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3 muestra el espectro infrarrojo de la HAN obtenida, en el mismo se pueden observar las bandas fundamentales correspondientes a las vibraciones de los principales grupos de la hidroxiapatita.

Alrededor de los 3570 cm^{-1} , se aprecia una banda fina correspondiente a la vibración de valencia del grupo hidroxilo estructural $\nu(\text{OH}^-)$ típica de la hidroxiapatita y su respectivo doblaje fuera del plano (ρ) se visualiza alrededor de los 625 cm^{-1} . Sobre los 3300 cm^{-1} se observa la vibración de valencia del hidroxilo (OH^-) correspondiente al agua (humedad).

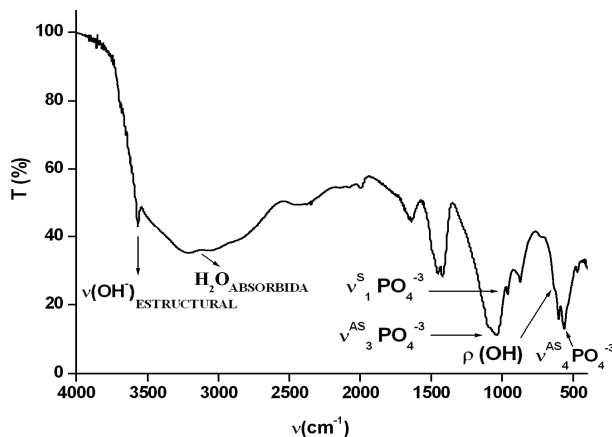


Figura 3. Espectro infrarrojo de la HAN

Centrada alrededor de los 1000 cm^{-1} , se encuentra la señal más importante de la hidroxiapatita, la vibración antisimétrica del grupo fosfato $\nu_3^{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})$, la cual se identifica por la presencia de un doblete con máximos definidos alrededor de 1087 y 1046 cm^{-1} . Sobre los 950 cm^{-1} aparece la vibración simétrica $\nu_1^{\text{s}}(\text{PO}_4^{3-})$ y sobre los 550 y 600 cm^{-1} aproximadamente, la vibración antisimétrica $\nu_4^{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})$ [9, 11].

A partir del difractograma obtenido (Figura 4) y mediante el método de Hanawalt se identificó la fase presente en la muestra de hidroxiapatita, coincidiendo los valores de distancias interplanares

de todas las reflexiones, con los valores reportados en la tarjeta No. 09-0432 de la Cartoteca de la ICDD [12]. De esta forma se verificó la obtención de una hidroxiapatita pura y estequiométrica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

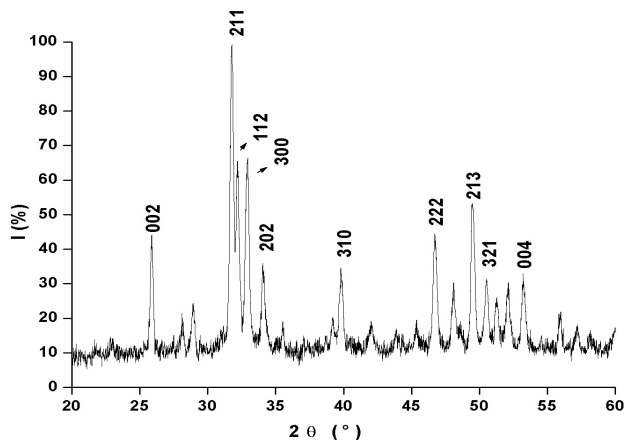


Figura 4. Difractograma de la HAN

La micrografía de transmisión (Figura 5) muestra la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas, donde se aprecia el carácter nanométrico de las mismas, observándose además una cierta aglomeración entre las partículas. A partir de la imagen tomada, se determinó el tamaño promedio de partícula concluyendo que presentan una longitud de unos $67 \pm 17\text{ nm}$ aproximadamente.

En la Figura 6 podemos apreciar la imagen de microscopía electrónica de barrido correspondiente a las micropartículas de HAP-200, así como la distribución normalizada, donde se observa que el tamaño promedio es de $68 \pm 20\text{ }\mu\text{m}$, mostrando una forma irregular.

Las propiedades mecánicas de los cementos modificados con relleno, dependen de diferentes factores tales como, la composición de la matriz, el tipo y concentración de relleno, etc. [13].

El primer requerimiento que deben cumplir los cementos óseos acrílicos es una elevada resistencia a compresión axial, lo cual se fundamenta en que es la principal sollicitación que afecta al tejido óseo al realizar ejercicios tales como caminar o correr. El hecho de que los cementos óseos presenten adecuadas propiedades mecánicas es esencial para prevenir las fallas de las prótesis empleadas en aplicaciones biomédicas [14].

Para evaluar los resultados experimentales de los ensayos de resistencia a compresión axial se utilizó como referencia la norma ISO 5833 [15].

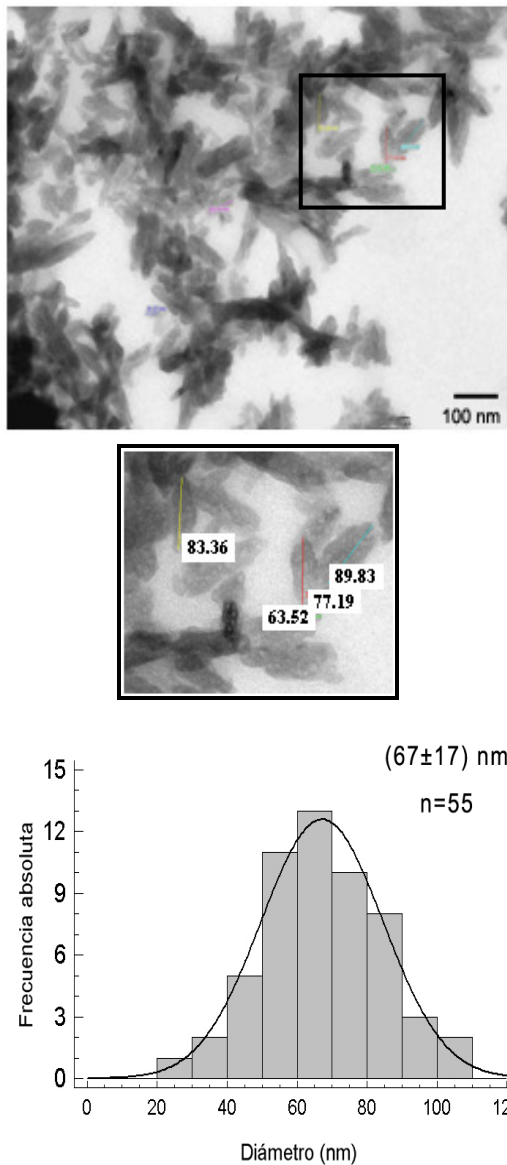


Figura 5. Micrografía (parte superior) e histograma de frecuencia absoluta de la HAn (parte inferior).

Como se puede apreciar (Figura 7), cuatro de las seis formulaciones en estudio, presentaron valores de resistencia a compresión axial superiores a lo establecido (≥ 70 MPa) [15], observándose una escasa dispersión entre las réplicas analizadas para cada *composite*.

Al evaluar el efecto de la variable A: % de HA, podemos observar que las formulaciones que contienen un 30 y 55 % de dicha carga inorgánica (C2, C3, C4 y C5) cumplieron con las exigencias para ser usados como cementos óseos acrílicos, no sucediendo lo mismo con las formulaciones que contienen un 80 % de relleno. Este comportamiento

era esperado, pues es conocido que el aumento del contenido tanto de nanopartículas como de micropartículas de HA en la matriz de un cemento óseo acrílico, ocasiona una disminución de la resistencia a compresión, debido a que el PMMA se encuentra en menor proporción, siendo éste el responsable de los elevados valores de propiedades mecánicas.

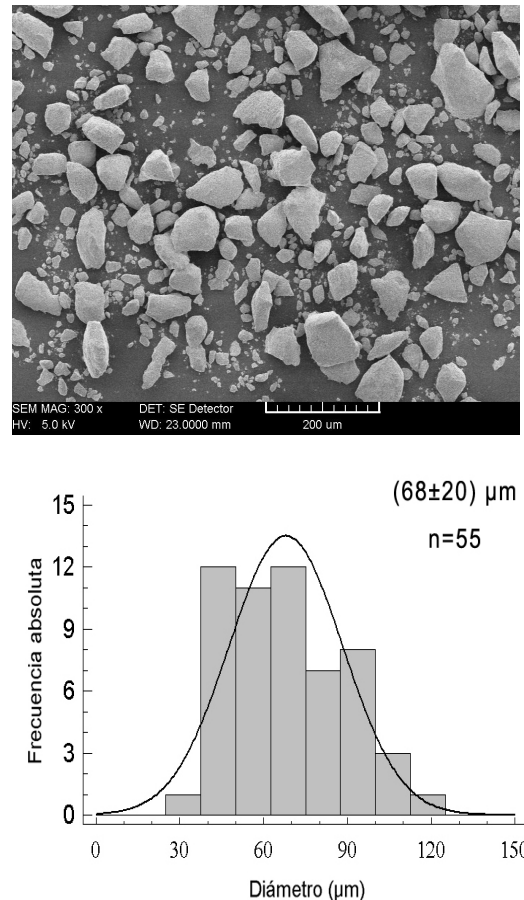


Figura 6. Micrografía (parte superior) e histograma de frecuencia absoluta de la HAP-200 (parte inferior).

No obstante, las formulaciones C1 y C6, aunque no cumplan los requerimientos para ser empleadas como cementos óseos acrílicos, podrían ser usadas como relleno de hueso trabecular, dado que la resistencia a compresión de este tipo de tejido oscila entre los 3 y 20 MPa [16].

Existen autores [17], que plantean que la incorporación de hasta un 8 % de HA puede incrementar la resistencia a compresión, ya que a bajas concentraciones estas partículas pueden distribuirse más homogéneamente dentro de la matriz, comportándose como concentradoras de carga y además plantean [18] que solamente se

puede añadir entre un 10 y un 20 % de HA para mantener buenas propiedades mecánicas.

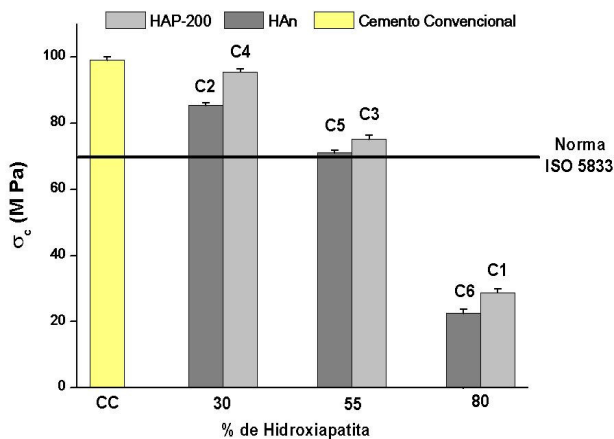


Figura 7. Resistencia mecánica a compresión axial de las seis formulaciones en estudio.

Otros estudios con *composites* PMMA-HA con 2, 5, 10 y 15 % de hidroxiapatita (HA), demostraron que hasta un 15 % en peso de HA pudiera adicionarse para aumentar el modulo de flexión y resistencia a la fractura. No obstante, la mejor combinación de propiedades mecánicas con facilidad de manipulación de la pasta fue obtenida con la adición de aproximadamente 3 % de la cerámica [19].

Otros autores plantean a su vez, que hasta un 12,5 % en peso de HA pudiera ser añadido a cementos óseos Simplex-P para mejorar sus propiedades mecánicas [20]. Reportes de otros estudios revelan que hasta 40 % en peso de partículas de HA pudiera ser adicionado a cementos óseos de PMMA, utilizando como monómero metacrilato de n-butilo (nBMA) para aumentar la resistencia a la flexión [21].

En nuestro caso, donde existen altas concentraciones de HA, la disminución de los valores de resistencia a compresión puede estar relacionada con una distribución no homogénea de estas partículas, provocando una agregación de las mismas con poca adhesión a la matriz. [22].

La variación en los tipos de relleno empleados (variable B: Tipo de HA) puede influir de manera apreciable en las propiedades mecánicas. Se puede observar, que para un mismo contenido de carga inorgánica, las formulaciones que presentan HAn, manifiestan valores de resistencia a compresión axial menores que las que presentan HAP-200. Este resultado contradice algunos reportes de la literatura [23,24], donde se plantea que la incorporación de

nanopartículas de HA como relleno de la matriz polimérica de cementos acrílicos aumenta las propiedades mecánicas de los mismos. Sin embargo, si analizamos la micrografía de transmisión de la HAn empleada en nuestro estudio (Figura 5), podemos apreciar que las nanopartículas se encuentran formando aglomerados entre sí, constituyendo esto puntos débiles que se rompen cuando se le aplica un esfuerzo mecánico, provocando el fallo estructural del material. Por otro lado, debido al pequeño tamaño que presentan estas partículas y el área superficial tan grande que poseen, la parte líquida del cemento es absorbida por el relleno, dificultando que se forme una pasta homogénea. Para evitar dichas aglomeraciones, algunos investigadores [25] adicionan agentes surfactantes, los cuales favorecen la dispersión de los polvos de HA, por lo que el empleo de estos agentes podría resultar conveniente para incrementar las propiedades de nuestros materiales.

Existen otras propiedades mecánicas que pueden caracterizar los materiales empleados en la restauración ósea y que complementan los resultados de la resistencia a compresión axial, dentro de las que se encuentra la resistencia a tracción.

La resistencia a tracción máxima de cada material se obtuvo de los ensayos uniaxiales de tracción, en los que se registran la fuerza, el desplazamiento y la deformación. Al analizar el efecto de la carga en nuestras formulaciones podemos apreciar que un incremento del contenido de HA provoca una disminución de la resistencia a tracción, comportamiento que concuerda con los reportes de Cauich *et al.* [22].

Los cementos que contienen HA de tamaño nanométrico, mostraron, al igual que en los resultados de resistencia a compresión, menores valores de resistencia a tracción, para un mismo contenido de carga, en comparación con los que contienen HAP-200. Los resultados de resistencia a tracción obtenidos en los cementos estudiados son menores que la resistencia a tracción del hueso. La resistencia del fémur humano en una persona de 20 a 39 años es de 124 ± 1 MPa [26] valor superior al máximo obtenido en nuestro trabajo $32,4 \pm 0,1$ MPa (Figura 8).

Los valores de resistencia a tracción tanto en los cementos comerciales como en los modificados son siempre inferiores a la resistencia a tracción del hueso. A pesar de esto, podemos apreciar como las

formulaciones que contienen un 30 % de carga inorgánica (C2 y C4) en su composición cumplen con lo establecido por la norma ASTM D638 [27].

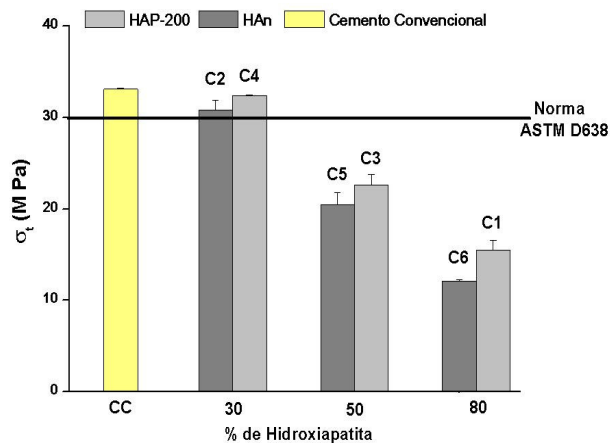


Figura 8. Resistencia mecánica a tracción de las seis formulaciones en estudio.

Comparando las propiedades mecánicas del cemento convencional (CC) con los resultados obtenidos para cada formulación evaluada, se puede apreciar que las mismas presentaron valores de propiedades mecánicas inferiores al cemento convencional. Sin embargo, la inclusión de HA en los cementos está relacionada fundamentalmente con el aumento de su biocompatibilidad, para incrementar así la durabilidad de los mismos [13].

Los ensayos para determinar la temperatura máxima de polimerización en los cementos óseos acrílicos resultan vitales, ya que permiten valorar los cambios que se producen en la muestra bajo un régimen programado de calentamiento, que podría simular el comportamiento del organismo al reaccionar frente a un implante de un material de este tipo, que aunque colocado para mejorar una patología ósea pudiera ser “interpretado” por este como una invasión a su estructura natural.

Para valorar los resultados experimentales de dichos ensayos, se empleó como referencia nuevamente la norma ISO 5833 [15], la cual destina un acápite a la determinación de la temperatura máxima de polimerización, estableciendo el valor de 90 ± 5 (°C) como el máximo permitido para cementos óseos acrílicos.

En el estudio se obtuvieron *composites* con temperaturas máximas de polimerización en un rango entre 41 y 95 °C aproximadamente. Como puede apreciarse (Figura 9), todas las formulaciones ensayadas, satisfacen las exigencias de la norma

descrita para cementos óseos acrílicos implantables. Sin embargo, se conoce que altos valores de temperaturas en el organismo pueden causar la necrosis del tejido circundante al implante, por lo que no sería adecuado el uso de aquellas formulaciones que presenten valores de temperaturas muy cercanos al límite establecido por la norma.

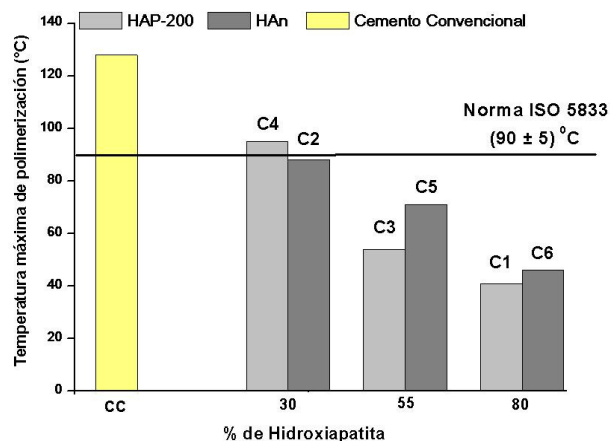


Figura 9. Valores de temperatura máxima de polimerización de los seis *composites* en estudio.

Analizando la influencia de la variable A (% de HA), podemos apreciar que a medida que aumenta el contenido de carga inorgánica en las formulaciones, disminuyen los valores de temperatura máxima de polimerización, coincidiendo estos resultados con lo planteado por Cauich et al. [22] y Espigares et al. [28]. Dicho comportamiento se debe a que las partículas de hidroxiapatita empleadas como relleno, constituyen núcleos absorbentes de calor, reduciendo el calor generado durante la reacción de polimerización y evitando que se disipe hacia el medio circundante.

Nótese que las formulaciones que contienen 55 y 80 % de HAP-200 presentan temperaturas inferiores que las que contienen HAn. Este comportamiento puede ser explicado dado que la HAP-200 es una cerámica porosa con estructura tridimensionalmente interconectada y con tamaño de microporos de 5 a 30 μm, por lo que cuando ocurre la reacción de polimerización el calor que se desprende es absorbido por dichos poros [9].

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron formulaciones con valores de resistencia a compresión y tracción superiores a los establecidos por la normas ISO 5833 y ASTM D638 respectivamente. Se comprobó además, que a

medida que aumenta el contenido de relleno inorgánico, disminuyen las propiedades mecánicas evaluadas. Las formulaciones con un 55 y 80 % de relleno inorgánico, así como el cemento C2, presentaron valores de temperatura máxima de polimerización menores que 90 °C. A partir de los resultados obtenidos podemos plantear que las formulaciones con un 55 % de carga inorgánica independientemente del tipo de hidroxiapatita empleada, son las más adecuadas para ser utilizadas como cementos óseos acrílicos.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Brekke J, Toth J. *J. Biomed Mater Res*, 1998; **43**: 380-398.
- [2] Harper J. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H*, 1998; **212**: 113-116.
- [3] Morejón L, Jasso C, Davidenko N, Mendizábal E. *Dossier Ciencia, Ingeniería y Vida. Revista Universidad de Guadalajara*, 1999; **14**: 42-46
- [4] Murugan R, Ramakrishna S. *Biomaterials*, 2004; **25**: 3829-3835.
- [5] Kim S, Park M, Jeon O, Choi C, Kim S. *Biomaterials*, 2006; **27**: 1399-1409.
- [6] Ferráz MP, Monteiro FJ, Manuel CM. *J. Appl. Biomater. Biomech*. 2004; **2**: 74-80.
- [7] Cuadrado TR, Abraham G. *Biomateriales*, Faenza Editrice Ibérica S.L., 2004, p. 151-171.
- [8] S.C. Cowin, "The Mechanical Properties of Cortical Bone Tissue". En: Cowin SC. (ed.), *Bone Mechanics*. Boca Raton (EE.UU): CRC Press Inc., 1991, p. 98-127.
- [9] González R, Melo M, Rodríguez A, Pérez A. *Química Nova*, 1993; **16**: 509-512.
- [10] Guadarrama D. *Preparación y Caracterización de Cementos Óseos Acrílicos Modificados con Micro y Nanopartículas de Hidroxiapatita*, Tesis de Diploma. Ciudad Habana (Cuba): Universidad de La Habana, 2009.
- [11] Peón E, Fuentes G, Delgado JA, Morejón L, Almirall A y García R. *Latin Am. Appl. Res.*, 2004; **34**: 225-228.
- [12] ICDD, *PCPDFWin* v.1.30 *JCPDS-International Center for Diffraction Data*, 1998.
- [13] Morejón L, Delgado JA, Mendizábal E, Davidenko N *et al. Revista CNIC Ciencias Químicas*, 2006; **37**: 155-161.
- [14] Morejón L, Mendizábal E, Delgado JA, Davidenko N *et al. Latin Am. Appl. Res.*, 2005; **35**: 175-182.
- [15] Norma ISO 5833-02, *Implants for Surgery-Acrylic Resin Cement*, International Standard Organization, 2002.
- [16] Cano J, Campo J, Palacios B, Bascones A. *Avances en Odontoestomatología*, 2007; **23**: 2-12.
- [17] Servetci K, Korkusuz F, Hasirci N. *J. Med. Sci*, 2000; **30**: 543-547.
- [18] Mousa W F, Kobayashi M, Shinzato S, Kamimura M, Neo M, Yoshihara S, Nakamura T. *Biomaterials*, 2000; **21**: 2137-2146.
- [19] Vallo CI, Montemartini PE, Fanovich MA, Porto JM and Cuadrado TR. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl Biomater.*, 1999; **48**: 150-158.
- [20] Castaldini A. and Cavallini A. "Creep Behaviour of Composite Bone Cements". En Christel P, Munier A, Lee AJC (eds.). *Biological and Biomedical Performance of Biomaterials*, Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1986, p. 525-530.
- [21] Harper E.J, Behiri J.C and Bonfield W. *J. Mater. Sci. Mater. Med*, 1995; **6**: 799.
- [22] Cauich J, Vargas R, Cervantes J, Vera R, Martínez A. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, 2001; **22**: 54-57.
- [23] Wang X., Li Y., Wei J., Groot K. *Biomaterials*, 2002; **23**: 4787-4791.
- [24] Wei G, Ma PX. *Biomaterials*, 2003; **25**: 4749-4757.
- [25] Hae-Won Kim. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2007; **83A**: 169-177.
- [26] Virto R. *Optimización Mediante Modificaciones Farmacotécnicas de Matrices Poliméricas: Desarrollo de Formulaciones Alternativas*, Tesis Ph.D. Madrid (España): Universidad Complutense de Madrid, 2005.
- [27] Norma ASTM D638-03, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. Vol. 08.01. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [28] Espigares I, Elvira C, Mano JF, Vázquez B, San Román J, Reis RL. *Biomaterials*, 2002; **23**: 1883-1885.

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*).

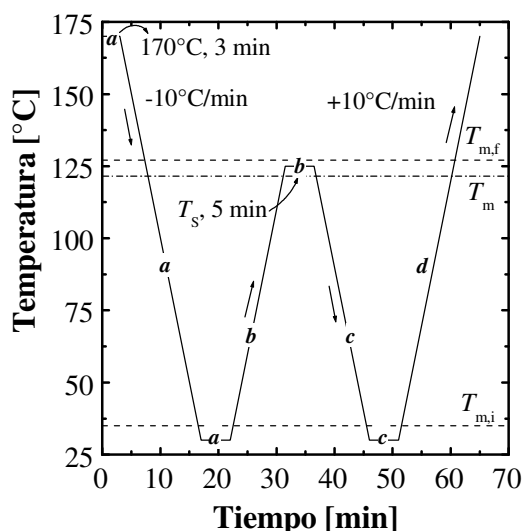


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

^a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-¹H) 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 (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) 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")

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (Latin American Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

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. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

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**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

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, 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 considerado 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 es necesario que los autores hagan 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 por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta de aceptación definitiva donde se indicará el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - 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 Latioamericanas en Ciencias
- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y

Tecnología.

- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

- Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos. Por lo tanto, los artículos publicados en la revista por investigadores venezolanos cumplen los criterios de evaluación curricular establecidos en la Convocatoria 2008 para ingresar o renovar la acreditación en el Programa de Promoción del Investigador (PPI) que auspicia el *ONCTI*.