



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MAGNETITA PULVERIZADA.**

ANDRÉS ORLANDO GARZÓN POSADA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Maestría en Ingeniería – Materiales y Procesos de manufactura

Bogotá, Colombia

2015

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDAD Y MAGNETITA PULVERIZADA.

ANDRÉS ORLANDO GARZÓN POSADA

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos de manufactura

Director:

Ph.D., MSc David Arsenio Landínez Téllez

Codirector:

Fabio Enrique Fajardo Tolosa

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Maestría en Ingeniería – Materiales y Procesos de manufactura

Bogotá, Colombia

2015

DEDICATORIA:

Dedico este trabajo a Dios mi Fuerza y mi baluarte.

A mis padres por su incondicional apoyo, infinitas enseñanzas y amor.

A mi hermana por llenar de alegría cada momento de mi vida.

A mi novia porque a través de ella llego el mejor regalo que un hombre puede tener.

A TODOS ELLOS POR EL SIMPLE HECHO DE EXISTIR.

*«Hay dos formas de vivir. La primera es pensar que nada es un milagro. La
segunda, que todo lo es».*

ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

AGRADECIMIENTO:

Al profesor David Landínez Téllez por su constante interés y dedicación en la dirección de este trabajo de investigación. Al profesor Fabio Fajardo por el acompañamiento y seguimiento a lo largo de la realización de este trabajo. Agradezco enormemente al profesor Gabriel Peña y colaboradores del grupo de investigación en tecnología cerámica de la Universidad Francisco de Paula Santander, por su incondicional colaboración y apoyo durante la etapa de fabricación de las muestras. Al profesor Jairo Roa por el aporte de sus conocimientos y consejos a lo largo del desarrollo del presente trabajo y finalmente al profesor Carlos Parra y grupo de investigación en física de materiales de la universidad Pedagógica y tecnológica de Tunja por facilitar sus instalaciones y su conocimiento para llevar a cabo la caracterización magnética de las muestras.

Gracias.

RESUMEN

En este trabajo se pretende producir un material compuesto a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y magnetita pulverizada (Fe_3O_4) con el fin de caracterizar sus propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas. Este tipo de matrices poliméricas reforzadas con magnetita han sido motivo de estudio en los recientes años con el fin de desarrollar materiales con aplicaciones tecnológicas enfocadas a la ingeniería y a la biomedicina. Para optimizar el enfoque y el uso tanto de este material compuesto como de sus aplicaciones, la investigación acá desarrollada pretende aportar al mejor conocimiento y entendimiento de sus propiedades.

La elaboración del polímero reforzado con partículas de magnetita se llevó a cabo por medio de una extrusora mono-husillo con tres zonas de calentamiento. Siendo esto una de las novedades del trabajo desarrollado, ya que en los trabajos consultados, la producción de este tipo de material se lleva a cabo por medio de extrusoras de doble husillo y mezcladoras con elevadas temperaturas de funcionamiento. Se produjeron cilindros de diferentes diámetros, así como muestras cubicas que se cortaron y adaptaron para ser caracterizadas. Los análisis llevados a cabo comprendieron estudios de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, polarización eléctrica, magnetización y resistividad. Los resultados obtenidos por medio de la difracción de rayos X muestran como el porcentaje de cristalinidad aumenta en la medida que se adiciona más volumen de magnetita a las muestras. También permitió la identificación de la fase hematita dentro de la magnetita, y como la cantidad de esta fase se incrementa a medida que se aumenta la temperatura de extrusión. Por su parte, la caracterización magnética deja en evidencia un aumento lineal en la magnetización de saturación y en la susceptibilidad magnética en función de la cantidad de magnetita adicionada al material. Esta misma caracterización magnética en función de la temperatura permite confirmar el cambio de fase estructural que experimenta la magnetita cerca de los 120K llamada transición de Verwey. Por su parte la caracterización morfológica por medio de SEM, así como las pruebas de resistividad y polarización electrónica permitieron determinar un umbral de percolación cerca al 30-33% en contenido en volumen de magnetita en el material, todos estos resultados son muy semejantes a los reportados por otros autores.

La síntesis y caracterización del material compuesto permite determinar la variación de sus propiedades en la medida que se aumenta el volumen de magnetita presente en la matriz polimérica y como estas pueden llegar a ser afectadas por el método de fabricación empleado, así como las propiedades de los precursores. El material pasa de ser un material completamente aislante, para contenidos en volumen de magnetita del 0-20%, a un material que permite el flujo de corriente para contenidos superiores al 30% en volumen de magnetita. Estas propiedades eléctricas, así como las magnéticas hacen que este material sea una materia prima prometedora para el desarrollo de productos y aplicaciones biomédicas, farmacéuticas y de ingeniería. Estas aplicaciones incluyen el diseño y producción de contenedores para dispositivos electrónicos con blindaje contra radio frecuencias perturbadoras, fabricación de stents, entrega focalizada de medicamentos y tratamiento de tumores, debido a la baja citotoxicidad de la magnetita.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of a composite material based on magnetite filled HDPE in order to characterize their mechanical, magnetic and electrical properties. This kind of polymer matrices reinforced with magnetite has been studied in recent years in order to develop materials with technological applications focused on engineering and biomedicine. To optimize the use of the composite and its applications, this work aims to contribute to a better knowledge and understanding of their properties.

The composite material synthesis was performed through a single-screw extruder with three heating zones. This is one of the innovations of the work performed, as in previous consulted works the synthesis of this type of material was performed in a twin-screw extruders and mixers at high temperatures. Were produced cylinders of different diameters and cubic samples were cut and adapted to be characterized. The samples were studied through XRD, scanning electron microscopy, electric polarization, magnetization and volumetric resistivity. The results obtained by X-ray diffraction shown that as the volume percent of magnetite increases the crystallinity of the samples increases. The XRD studies also allowed the identification of the hematite phase in the powdered magnetite and the amount of this phase increases as the extrusion temperature is increased. The magnetic characterization shows how the saturation magnetization and the magnetic susceptibility increase linearly with the amount of magnetite added to the material. The magnetic characterization as a function of the temperature confirms the structural phase change that the magnetite undergoes near to the 120 K called the Verwey transition. Meanwhile the characterization by SEM and the resistivity's and electronic polarization tests allowed to determine a percolation threshold close to 30-33% of magnetite volume content in the material, these results are very similar to those reported for others authors.

The production and characterization of the composite allows determining the variation in its properties as long as the volume of magnetite in the polymeric matrix is increased and how the samples may become affected by the extrusion method used, as well as the properties of the magnetite used as precursor material. The material goes from being a completely insulating material for a volume magnetite content of 0-20%, to a material which allows the flow of current for contents above 30% by volume of magnetite. These properties make of this material a promising raw material for product development and biomedical, pharmaceutical and engineering applications. These applications include the design and production of containers for electronic devices with wireless interference frequency shielding, manufacturing stents, targeted drug delivery and treatment of tumors, this due in part to the low cytotoxicity of the magnetite.

Tabla de Contenido

DEDICATORIA:	5
AGRADECIMIENTO:.....	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3 ANTECEDENTES.....	3
1.4 HIPÓTESIS.....	8
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
2.1 POLÍMEROS.....	9
2.2 POLÍMEROS CRISTALINOS	9
2.2.1 <i>Cristales poliméricos</i>	10
2.2.2 <i>Grado de cristalinidad de los polímeros</i>	11
2.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....	12
2.3.1 <i>Generalidades, propiedades y aplicaciones</i>	12
2.4 MAGNETITA	13
2.5 PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	15
2.5.1 <i>Tipos de magnetismo</i>	16
2.6 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA MAGNETITA Y LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	18
2.6.1 <i>Transición de Verwey</i>	19
2.7 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	19
2.7.1 <i>Materiales dieléctricos</i>	19
2.7.2 <i>Capacitancia</i>	20
2.8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTRÓNICAS DE LA MAGNETITA.	21
2.9 PROPIEDADES MECÁNICAS.	22
2.9.1 <i>Propiedades a la compresión</i>	24
2.9.2 <i>Dureza</i>	25
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	26
3.2 ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS	27
3.2.1 <i>Máquina Extrusora</i>	27
3.2.2 <i>Elaboración de las muestras</i>	29
3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	33
3.3.1 <i>Emisión de rayos X</i>	33
3.3.2 <i>Difracción de rayos X e intensidad de líneas</i>	34
3.3.3 <i>Refinamiento Rietveld</i>	36
3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	37
3.4.1 <i>Especificaciones del equipo utilizado</i>	39
3.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA:	40

3.5.1 Ensayo de compresión	40
3.5.2 Ensayo de desgaste	40
3.6 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA: MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE Y EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.	42
3.6.1 Especificaciones del equipo utilizado	43
3.7 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA:	44
3.7.1 Medidas de polarización eléctrica.	44
3.7.2 Caracterización Eléctrica: Medidas de resistividad eléctrica y curvas I vs V a temperatura ambiente.....	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	49
4.1.1 Comparación de los patrones de difracción y análisis semicuantitativo de las muestras.	51
4.1.2 Porcentaje de cristalinidad de las muestras.	57
4.2 REFINAMIENTO RIETVELD DE LA MAGNETITA USADA COMO PRECURSOR	61
4.2.1 Tamaño de cristal de la magnetita en polvo.....	62
4.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA: MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	63
4.4. MEDIDAS MECÁNICAS.....	67
4.4.1 Ensayo de Desgaste	67
4.4.2 Medida de compresión	69
4.5 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA:	72
4.5.1 Curvas de histéresis en función del campo tomadas a diferentes temperaturas	73
4.5.1.1 Efecto del refuerzo:	75
4.5.2 Curvas de Magnetización y susceptibilidad en función de la temperatura.....	78
4.6 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA:	85
4.6.1 Medida de polarización.....	85
4.6.2 Medida de resistividad volumétrica y curvas I-V a temperatura ambiente.	88
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	93
5.1 CONCLUSIONES:	93
5.2 PERSPECTIVAS:	96
6. BIBLIOGRAFÍA.	98
A. ANEXO: PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS INTERNACIONALES EN EL DESARROLLO DE LA TESIS.	105
B. ANEXO: ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE EL DESARROLLO DE ESTA TESIS.....	114

1. INTRODUCCIÓN.

El polietileno de alta densidad es uno de los polímeros más usados a nivel nacional y mundial debido a su bajo costo, facilidad de procesamiento, multifuncionalidad y buen rendimiento, además de ser conocido como un polímero termoplástico reutilizable y de fácil obtención. Durante la última década se ha buscado mejorar aún más el desempeño de este material en aplicaciones específicas, adicionándole a la matriz polimérica diferentes tipos de refuerzos a modo de fibras o material particulado como los silicatos y algunos otros minerales ferrimagnéticos naturales, conformando de esta manera un material polimérico compuesto. La magnetita, por ejemplo, es un material abundante, económico y de fácil consecución debido a la buena cantidad de yacimientos que se encuentran a lo largo del territorio nacional, de los cuales se pueden resaltar aquellos ubicados en el departamento del Huila y la región del altiplano Cundiboyacense.

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de una matriz plástica se ha adicionado a esta silicatos como la montmorillonita, conformando un material plástico compuesto, empleado como bloque de construcción para edificaciones [1]. En otros casos con la adición de un mineral conductivo como el grafito o la magnetita a una matriz polimérica, se ha logrado explorar las propiedades conductivas del material resultante. Esto, con el fin de ser utilizado en aplicaciones tecnológicas como lo son los disipadores de calor o empaques de dispositivos electrónicos con blindaje contra radio frecuencias perturbadoras y microondas [2,3]. Aunque el uso de la magnetita en matrices termoplásticas y termoestables es relativamente nuevo, se han implementado en la industria automotriz, en dispositivos informáticos de almacenamiento de información y en el diseño de piezas para uso biomédico que modifican su forma ante la presencia de campos magnéticos para la fabricación de stents [4,5]. La baja citotoxicidad de la magnetita [6-7] es responsable del uso de los materiales compuestos plásticos en el campo de la biomedicina, además de su implementación en aplicaciones farmacéuticas que incluyen la entrega focalizada de medicamentos, reconstrucción de tejidos, marcación de órganos y tratamiento de tumores [8-10].

Las buenas características magnéticas y eléctricas de la magnetita frente a otro tipo de óxidos de hierro, está relacionada con su estructura de espinela inversa. En esta estructura, la mitad de los cationes de Fe^{3+} ocupan espacios tetraédricos, mientras que la otra mitad de los cationes Fe^{3+} y todos los Fe^{2+} ocupan espacios octaédricos. Normalmente las espinelas inversas son ferrimagnéticas ya que el momento magnético de spin en un sitio tetraédrico se alinea antiparalelamente a un momento magnético de spin en un sitio octaédrico. En la magnetita el momento magnético de spin de Fe^{3+} se anula entre sí tanto en los sitios tetraédricos como octaédricos. Por el contrario, el catión Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección en las posiciones octaédricas y su momento total es el responsable de la

magnetización de la magnetita. La transferencia y el salto de electrones entre el Fe^{+2} y el Fe^{+3} en los sitios octaédricos, es el responsable de la conductividad eléctrica del material [11].

Las propiedades anteriormente mencionadas que hacen de la magnetita uno de los materiales de refuerzo más interesantes para ser utilizado en materiales compuestos, se combinan con la facilidad de conformación y buenas propiedades mecánicas del HDPE para fabricar el material plástico compuesto del presente trabajo. Las características del producto final, sus posibles aplicaciones, así como la facilidad de consecución de sus precursores son lo que han generado el interés para la elaboración de esta tesis de maestría.

La primera parte de este trabajo contempla la descripción de algunos conceptos y descripción de las propiedades de los precursores empleados para la síntesis del producto final. Más adelante se describen los procesos de síntesis y caracterización, posteriormente se realiza la presentación y discusión de los resultados, para finalizar con las conclusiones y recomendaciones.

1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar estructural, magnética y eléctricamente un material compuesto a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y magnetita pulverizada (Fe_3O_4), para diferentes concentraciones de los precursores.

1.2 Objetivos específicos

1. Obtener diferentes muestras de un material compuesto a partir de mezclas en varias proporciones de polietileno de alta densidad y magnetita pulverizada.
2. Determinar las características microestructurales y propiedades mecánicas de las muestras por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y ensayos de esfuerzo deformación.
3. Estudiar la respuesta eléctrica de las muestras a través de medidas de conductividad eléctrica y polarización eléctrica.
4. Estudiar la respuesta magnética de las muestras mediante medidas de magnetización en función de un campo magnético a temperatura ambiente.

1.3 Antecedentes

Los polímeros en general son conocidos por sus propiedades como buenos aislantes eléctricos, magnéticos y térmicos debido a los enlaces covalentes presentes en sus cadenas de carbono saturadas. Sin embargo, la aparición de los polímeros conductivos se dio por primera vez en la década de los setenta, cuando al agregar una cantidad excesiva de catalizador para aumentar la velocidad de polimerización del poliacetileno se modificaron las propiedades estructurales de este, haciéndolo inusualmente más conductivo respecto a los demás polímeros conocidos en la época. Desde entonces se conoce el concepto de “polímeros conductivos” y el estudio de estos se convirtió de especial interés [12-13]. La conductividad descubierta en los plásticos para esa entonces, se debía a la adición de sustancias (dopado) y también en algunos casos a la existencia de dobles enlaces alternados con enlaces simples permitiendo el flujo libre de electrones. A partir de este descubrimiento y de la mano de los nuevos desarrollos científicos y tecnológicos se han generado nuevos materiales poliméricos conductores o semiconductores con características especiales como baja densidad, flexibilidad al diseño, baja energía y requerimientos de procesamiento mínimos [14].

Dentro de los materiales conductores de matriz polimérica se pueden distinguir principalmente los conductores extrínsecos y los conductores intrínsecos [15]. Los conductores extrínsecos están conformados por una matriz polimérica y un elemento de carga o refuerzo que puede ser partículas o fibras metálicas. Cuando dicha carga supera la concentración de percolación, los

caminos conductores a lo largo de la matriz generan la conductividad del material. Weidenfeller et al, en 2002 [3], estimaron el límite de percolación (Φ) para matrices poliméricas reforzadas con magnetita cerca del 33% en proporción de volumen de la carga. Ya que para proporciones en volumen menores al 30% de magnetita no se observa una reducción sustancial en la resistividad del compuesto (figura 1.1).

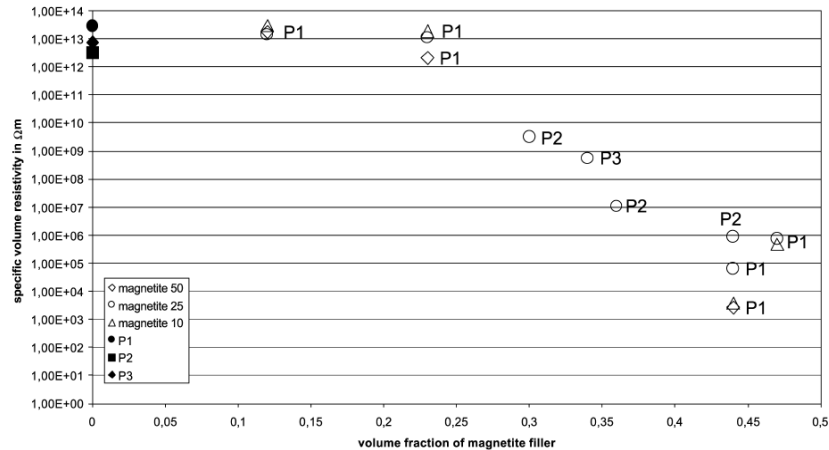


Figura 1.1. Resistividad de las matrices poliméricas estudiadas (P1 y P2 polietilenos, P3 poliamida) reforzados con diferentes proporciones en volumen de partículas de magnetita [3].

En cuanto a los valores de conductividad de las mismas matrices de polietileno y poliamida cargadas con diferentes proporciones en volumen de magnetita, Weidenfeller et al, encontraron que estos se incrementan al aumentar la concentración del material particulado. La conductividad térmica al igual que la conductividad eléctrica del compuesto se puede relacionar con la formación de caminos entre las partículas de magnetita dentro de la matriz polimérica. Los caminos aumentan en cantidad y densidad al incrementar la cantidad de magnetita en la matriz, como se muestra en las imágenes tomadas Weidenfeller et al a través de la microscopía electrónica de barrido, figura 1.2.

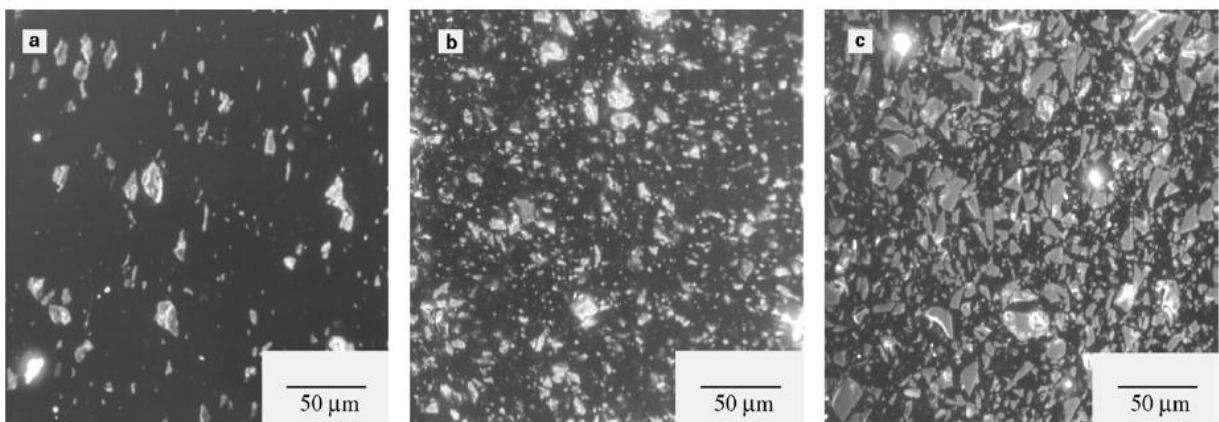


Figura 1.2. Imágenes SEM, tomadas para diferentes proporciones en volumen de magnetita dentro de la matriz polimérica [3], **a)** 12% vol, **b)** 23% vol y **c)** 44% vol.

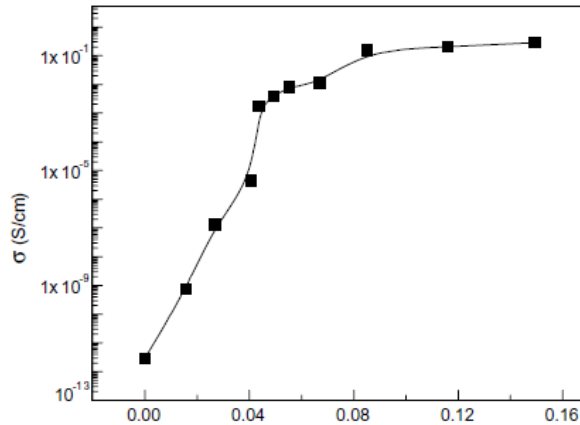


Figura 1.3 Variación de la conductividad eléctrica en una matriz de polietileno con diferentes concentraciones de grafito como material de carga [2].

De acuerdo a la figura 1.3 la conductividad eléctrica del compuesto se incrementa al aumentarse el porcentaje en volumen de grafito. Panwar et al, también analizaron el comportamiento de la constante dieléctrica del material, siendo esta la medida de la capacidad de un material a ser polarizado por un campo eléctrico. Un compuesto con una constante dieléctrica baja es un material con muy baja capacidad de polarizar y mantener carga; estos materiales resultan buenos aislantes. Por el contrario, los materiales con una constante dieléctrica alta se utilizan para la fabricación de condensadores y en células de memoria que almacenan datos digitales en forma de carga. Además, evidenciaron las variaciones de la constante eléctrica (ϵ) para diferentes concentraciones de grafito en la matriz polimérica en función de la frecuencia (1 kHz–1 MHz). En todas las concentraciones la constante dieléctrica disminuye a frecuencias muy altas. A bajas frecuencias la polarización sigue el cambio del campo eléctrico por lo que la pérdida es mínima y la contribución de la constante dieléctrica es máxima. A frecuencias altas el campo eléctrico cambia muy rápido con respecto a los efectos que pueda tener la polarización del material, por lo tanto la contribución de la constante dieléctrica es mínima y las pérdidas en el sistema debidas a esta son casi nulas. Además, es evidente que al aumentar las concentraciones en volumen de grafito dentro de la matriz polimérica se incrementa el valor de la constante dieléctrica (ϵ') del compuesto [2].

En cuanto a la variación de la resistividad del compuesto en función de la temperatura, Panwar et al, describieron un aumento en la resistividad del compuesto al reducir el porcentaje en volumen de grafito agregado a la matriz. También evidenciaron un decrecimiento en la resistividad cerca de la temperatura de fusión del polímero, ya que al fundirse el polietileno las partículas de grafito se juntan para dar paso a una mayor conductividad del sistema.

Contrario a las anteriores propiedades, que en cierta medida se veían mejoradas al incrementar la concentración de grafito en la matriz de polietileno, la dureza del compuesto disminuyó al incrementarse el %Vol. del grafito, figura 1.4. Panwar et al, sugirieron que el revestimiento de las

partículas de grafito en la matriz polimérica impide sustancialmente la fusión entre las moléculas de polietileno afectando la dureza del compuesto [2].

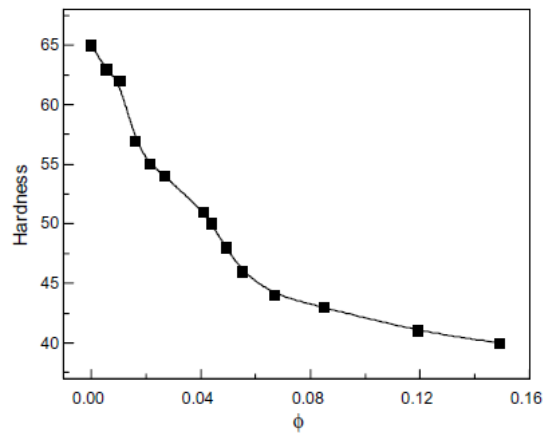


Figura 1.4. Dureza del compuesto para diferentes proporciones en volumen de grafito [2].

Los materiales conductores extrínsecos de matriz polimérica como los mencionados anteriormente demandan muchas veces un umbral de percolación que requiere concentraciones elevadas de carga. Razones por las cuales las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material plástico por lo que ya no se tendrían las ventajas de flexibilidad al diseño, baja energía y requerimientos de procesamiento mínimos.

Los conductores poliméricos intrínsecos son materiales cuyas moléculas tienen la capacidad de conducir electricidad, ya que algunos de ellos están conformados por largas cadenas de carbono con enlaces dobles alternados con enlaces de carbono sencillos. Al extraer electrones de dichos enlaces dobles se genera una carga positiva que puede desplazarse a lo largo de la cadena a través de los diferentes enlaces conduciendo de esta manera electricidad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser prolongada formándose más de un catión por cadena. Las familias más comunes de polímeros conductores son derivados del poliacetileno, de la polianilina, del polipirrol y del politiofeno [15-16].

En los últimos años se ha incrementado el desarrollo de películas poliméricas delgadas conductoras con transparencia óptica (PTC) ya que sus aplicaciones se ven reflejadas hoy en día en muchas de las tecnologías actuales: celdas fotovoltaicas, pantallas de cristal líquido, células solares orgánicas (OSC) [17], espejos de calor, escudos de interferencia electromagnética, baterías orgánicas, visores electrocrómicos, sensores químicos, aditivos anticorrosivos. Hasta el momento gran parte de los procesos de preparación de las películas delgadas conductoras ha dependido de materiales metálicos e inorgánicos a manera de refuerzos [18]. Por ejemplo con la implementación de óxidos conductores transparentes (TCOs) se pueden obtener diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), los cuales presentan elevadas conductividades eléctricas de hasta 3300 S/cm y transparencias ópticas mayores a 90% [16-19].

Diferentes tipos de partículas inorgánicas como los óxidos de titanio, de vanadio, de wolframio, de hierro como la magnetita y algunos silicatos, han sido incorporados a matrices poliméricas conductoras con el fin de modificar sus propiedades mecánicas, catalíticas, y físicas, dependiendo del interés en su aplicación [20-24]. Por ejemplo, las matrices poliméricas conductoras reforzadas con magnetita mejoran sus propiedades eléctricas y magnéticas, aparte de las ventajas que supone el uso de este tipo de compuesto como recubrimiento protector. Thackeray et al [25], expusieron las posibles propiedades de carga y descarga de los óxidos de hierro, (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) que pueden ser empleadas para conservar el metal base en estado pasivo. Montoya et al [26], por ejemplo, estudiaron el efecto de la incorporación de magnetita sobre las propiedades de las películas de polipirrol (conocido polímero conductor) que son usadas como recubrimientos de aceros inoxidables. Los resultados de dichos estudios encontraron que los recubrimientos del compuesto polipirrol-magnetita refuerzan la película natural pasivadora de acero inoxidable ya que actúa como un cátodo polarizando anódicamente el sustrato.

En los últimos años se han realizado una gran cantidad de investigaciones sobre las nuevas aplicaciones que pueden tener las matrices poliméricas reforzadas con magnetita (Fe_3O_4). Aplicaciones tales como la absorción magnética y de microondas, piezas con memoria de forma en presencia de un campo magnético, entre otros posibles usos biomédicos que incluyen la entrega focalizada de medicamentos, reconstrucción de tejidos, marcación de órganos y tratamiento de tumores [8-10], debido a la baja citotoxicidad de la magnetita [6-7]. Kong et al [27], investigaron las propiedades de absorción magnética y de microondas que tiene la matriz termoplástica de caucho natural (TPNR) por su nombre en inglés (thermo plastic natural rubber) reforzados con diferentes proporciones en volumen de magnetita. Encontraron que el incremento del contenido de magnetita en el compuesto puede cambiar la atenuación máxima a frecuencias bajas, aumentar el máximo efecto absorbente y también ampliar el espectro de absorción. Así mismo, al incrementar el espesor de las muestras las pérdidas debido a la reflexión se encontraron más cerca de la región de bajas frecuencias. En conclusión Kong et al, encontraron que las propiedades de absorción magnética y de microondas de los compuestos TPNR-magnetita dependen de la concentración del refuerzo y el espesor de la muestra.

Los polímeros con memoria de forma (SMP) por su nombre en inglés: shape memory polymers, son el resultado de investigaciones recientes sobre materiales inteligentes, estos han recibido cada vez más atención debido a que tienen la capacidad de cambiar su forma tras responder a estímulos externos [28-33]. Son especialmente atractivos para su implementación en aplicaciones biomédicas como la cirugía mínimamente invasiva [34], entrega focalizada de medicamentos [35], cirugía vascular [36-37], implante de dispositivos [38], cirugía de aneurisma intracraneal [39] y otras aplicaciones no biomédicas como los sistemas microeléctricos. Sin embargo los SMP poseen una rigidez reducida respecto a las aleaciones con memoria de forma (SMA), pero con la ventaja de poseer un amplio rango de operación de temperaturas y bajos costos de manufactura.

Investigaciones centradas en la conformación de un compuesto polimérico con memoria de forma cuya principal carga es la magnetita han sido llevadas por Razzaq et al [4] y por Zheng et al [5]. En la primera se evaluaron las propiedades térmicas, eléctricas y magnéticas de un compuesto SMP a

base de poliuretano y con un contenido en volumen de magnetita que varía del 0-40%, donde la resistividad eléctrica del compuesto disminuye de $\rho \approx 10^{10} \Omega \text{ m}$ para la matriz de poliuretano puro hasta $\rho \approx 10^6 \Omega \text{ m}$ debido a la presencia de magnetita, así mismo la conductividad térmica del compuesto también se incrementa de 0.19 W/mK hasta 0.60 W/mK con la presencia de magnetita en la matriz polimérica. El límite de percolación se calculó aproximadamente para un 30% vol de magnetita.

Sobre las propiedades magnéticas de los materiales poliméricos compuestos reforzados con magnetita: Kong et al, Ramajo et al, Donescu et al [40,41,42], o reforzados con otro tipo de ferrita como la ferrita de bario: Makled et al y Mokhtar et al [43,44]. Encontraron una tendencia en común en las curvas de magnetización del material en función del campo aplicado: el valor de la magnetización de saturación y la magnetización de remanencia se hace mayor en la medida que el porcentaje en peso o en volumen del refuerzo aumenta, siguiendo una tendencia lineal.

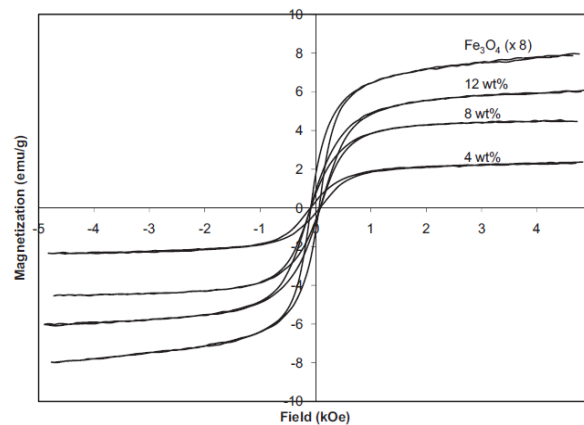


Figura 1.5. Curvas de magnetización en función del campo aplicado para diferentes porcentajes en peso de magnetita dentro de una matriz de TPNR [27].

En estos trabajos el incremento de la magnetización de saturación y remanencia es explicado por la probable interacción entre las propiedades magnéticas de las partículas que se encuentran dentro de la matriz plástica. La mayor distancia entre las partículas en las muestras con menor contenido de refuerzo reduce esta interacción, lo que es un indicador de la anisotropía del material la cual aumenta al incrementar la presencia de la matriz plástica en el material [40]. Respecto a su comportamiento frente a la variación causada por la temperatura se reporta la clara tendencia que tiene la magnetización de saturación, la magnetización de remanencia y el campo coercitivo a disminuir en cuanto la temperatura aumenta [40,42].

1.4 Hipótesis

Al producir y caracterizar el compuesto a base de polietileno de alta densidad y magnetita pulverizada (Fe_3O_4) se espera obtener un material cuyas propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas varíen de acuerdo con las proporciones de magnetita pulverizada adicionadas al compuesto.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1 Polímeros

Los polímeros son compuestos orgánicos, naturales o sintéticos, de elevado peso molecular constituidos por cadenas moleculares largas. Cada molécula está hecha por unidades estructurales repetitivas (monómeros) que se conectan entre sí por medio de enlaces covalentes. Puede haber miles o millones de unidades en una sola molécula de polímero. Los polímeros comunes están formados por compuestos de carbono, pero también pueden estar constituidos por compuestos inorgánicos como los silicatos o las siliconas. Las propiedades físicas y químicas de los polímeros son sensibles al tipo de estructura que este posea, bien sea amorfa o cristalina. Además de su estructura molecular, también influyen en las características el grado de ramificación, polimerización y proceso de obtención. Un aumento en la cristalinidad aumenta la resistencia y la densidad del material. Por otro lado los elastómeros, polímeros no cristalinos, poseen la capacidad de soportar deformaciones elevadas y tienen un módulo elástico bajo.

2.2 Polímeros cristalinos

Los polímeros habitualmente poseen estructuras amorfas como consecuencia del mecanismo seguido en la polimerización, generalmente radicalico. Sin embargo, el estado cristalino también puede existir, debido a factores como la composición química del monómero, la configuración de la cadena molecular o el procedimiento llevado a cabo en otros tipos de polimerización (coordinación y aniónica). Los polímeros amorfos incluyen polímeros vítreos (policarbonato), polímeros con cadenas entrecruzadas como lo son los termoestables (resinas epoxi) y los elastómeros (cauchos). Mientras que los polímeros semicristalinos incluyen los termoplásticos (polietileno), elastómeros termoplásticos (etileno vinil acetato) y los polímeros líquidos cristalinos (poliamidas aromáticas) [45].

Mientras que en otros materiales como los cerámicos y los metales la cristalinidad implica la disposición organizada de iones y átomos, en los polímeros la cristalinidad implica una mayor complejidad ya que implica la linealidad, la regularidad y el orden de las moléculas. Se puede considerar entonces, la cristalinidad en los polímeros como el agrupamiento o empaquetamiento de las cadenas moleculares para generar una disposición ordenada [46].

Las moléculas poliméricas a causa de su tamaño y complejidad suelen ser parcialmente cristalinas, donde las regiones cristalinas o los cristales poliméricos están dispersos en una fase amorfa. Al interior de la región amorfa aparecen cadenas desalineadas o desordenadas debido a las torsiones y pliegues que impiden la ordenación de cada segmento de cadena. Otras fases intermedias se pueden llegar a distinguir como lo son las estructuras mesomórficas, especialmente en polímeros orientados, aunque los polímeros cristalinos se pueden describir por medio de un modelo simplificado que incluya tan solo la fase amorfa y la fase cristalina. Las zonas cristalinas son

responsables de la resistencia mecánica, mientras que las zonas amorfas se asocian con la flexibilidad y elasticidad del polímero.

2.2.1 Cristales poliméricos

Las macromoléculas de los polímeros a elevadas temperaturas adquieren gran movilidad, estando favoreciendo la formación de grandes proporciones de volumen libre entre las cadenas. Al enfriarse el polímero y comenzar la cristalización las macromoléculas comienzan a reordenarse en una estructura regular, ya que estas se alinean localmente y se agrupan en formaciones cristalinas alrededor de núcleos de cristalización. Las regiones cristalinas están separadas por regiones amorfas entre los núcleos en crecimiento donde quedan atrapados segmentos de cadenas desordenadas. El proceso de enfriamiento y cristalización de los polímeros, comparado con el de los metales es mucho más lento y complejo debido al movimiento de las grandes cadenas moleculares que necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

Existen diferentes modelos que explican la cristalización de los polímeros [46], entre ellos el modelo de micelas a franjas o con flecos. En este el sólido consiste en una mezcla de regiones cristalinas pequeñas llamadas cristalitas o micelas con cadenas de polímeros alineadas, embebidas en una matriz amorfa con moléculas orientadas al azar. La longitud de los cristales es menor que la de las moléculas, por lo que las moléculas pueden serpentear de un cristal a otro a través de regiones amorfas. De tal manera que todos los cristales y las zonas amorfas adyacentes se encuentran entretnejidos por el hilado de grandes macromoléculas, figura 2.1.

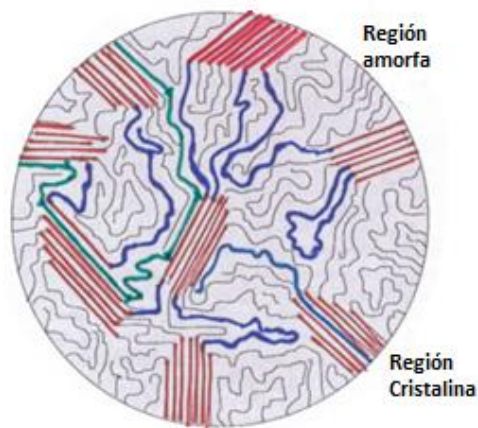


Figura 2.1. Cristalización de polímeros. Modelo de franjas o con flecos [46].

Un modelo más reciente explica el proceso de cristalización por medio de cadenas plegadas [46], figura 2.2a, en este se explica cómo las regiones cristalinas toman la forma de placas delgadas o laminillas. Donde las cadenas están plegadas repetidamente (lamelas) y alineadas perpendicularmente a las caras planas de otras laminillas. Frecuentemente estas laminillas forman una estructura de multicapa, como muestra la micrografía electrónica de un monocristal de polietileno, figura 2.2b.

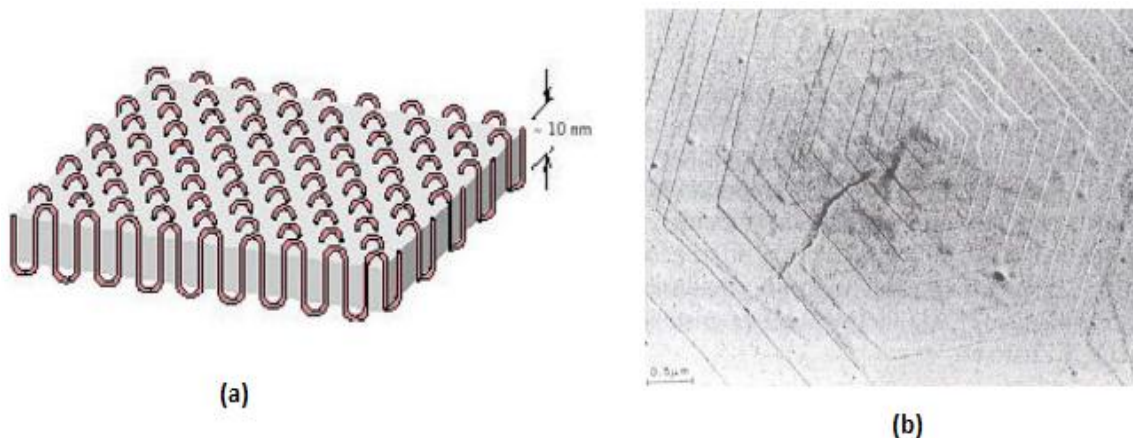


Figura 2.2. a) Estructura multicapa de las laminillas. b) Micrografía electrónica de un monocristal de polietileno (x20000) [46].

2.2.2 Grado de cristalinidad de los polímeros

Puesto que los polímeros nunca llegan a tener una estructura 100% cristalina, si no parcialmente cristalina, se necesita una magnitud que cuantifique el grado de cristalización de estos como la fracción del polímero que presenta un arreglo cristalino con relación a la estructura total del polímero, dicha magnitud recibe el nombre de grado de cristalinidad ($\% \chi_c$) y se da en términos de porcentaje.

El grado de cristalinidad es de extrema importancia para las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros ya que una cristalinidad creciente mejora la resistencia mecánica, aumenta la dureza, la resistencia a la abrasión, la densidad, la resistencia al ablandamiento térmico y establece una temperatura de fusión definida. Por otro lado disminuye la flexibilidad, la elasticidad y aumenta la fragilidad del plástico.

Algunos polímeros muy regulares, pueden mostrar grados de cristalización realmente altos, superiores al 60%, como el caso del polietileno de alta densidad, el polipropileno isotáctico y el poliacetato. Seguidos por polímeros con un grado de cristalinidad medio, entre el 40%- 60%, como el caso del polietileno de baja densidad. Finalmente se encuentran los polímeros con porcentajes de cristalinidad, entre el 25%-40%, como el tereftalato de polietileno y el polibutileno tereftalato. Vale la pena destacar que la linealidad de las cadenas moleculares inciden directamente con un porcentaje de cristalinidad alto como el caso del polietileno de alta densidad, por el contrario los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen diferentes grados de cristalinidad.

Los factores determinantes de la cristalinidad de un polímero son aquellos que permiten el empaquetamiento o agrupación de las cadenas poliméricas favoreciendo la cristalización, dentro de los cuales se destacan la flexibilidad y la regularidad de las cadenas. La flexibilidad incide sobre

la movilidad de las moléculas para reordenarse y construir el cristal, mientras la regularidad es necesaria para construir el bloque repetitivo que conforma los cristales.

También es importante para la cristalización de los polímeros, controlar y regular las condiciones de la recristalización. Siendo el efecto de la temperatura determinante, puesto que se requieren altas temperaturas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente movilidad para poderse difundir a través de la matriz pero al mismo tiempo deben ser lo suficientemente bajas para permitir los eventos de nucleación que se requieren para un crecimiento cristalino estable [47].

Para el cálculo del grado de cristalinidad de un polímero se utiliza diferentes técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la difracción de rayos X (DRX). Para el caso de la técnica con DSC la muestra debe ser calentada hasta su punto de fusión mientras ocurre en su interior cambios estructurales. Por otro lado, el cálculo del l_c por medio de la técnica de (DRX) se puede tomar a temperatura ambiente y tan solo se requiere el difractograma resultante en donde se identifican primero y luego se calculan las áreas las zonas cristalinas y amorfas del polímero.

2.3 Polietileno de alta densidad

El polietileno de alta densidad (PEAD) o por sus siglas en inglés (HDPE) High-density polyethylene, es un polímero de la familia de los polietilenos al igual que el polietileno de baja densidad (PEBD-LDPE). Su fórmula es $(-CH_2-CH_2-)_n$ y se obtiene de la polimerización del etileno en presencia de los catalizadores de Ziegler-Natta o de Phillips [48], óxidos metálicos y metalocenos.

2.3.1 Generalidades, propiedades y aplicaciones.

El HDPE es un polímero con cadenas moleculares lineales no ramificadas que favorecen su regularidad y organización como es característico de los polímeros termoplásticos, estos se hacen fluidos por calentamiento y/o presión tomando una forma determinada que se mantiene una vez enfriado; este proceso puede repetirse, en principio, indefinidamente. De igual manera, las cadenas moleculares lineales son en parte responsables de la elevada cristalinidad del HDPE, al no existir restricciones en el alineamiento de las cadenas favoreciendo la aproximación entre ellas, la regularidad y el empaquetamiento de las mismas. Las ramificaciones interfieren en la cristalización al dificultar la incorporación de las cadenas moleculares en el retículo cristalino quedando como dominios amorfos que reducen la cristalinidad.

El polietileno debido a su estructura regular y a la flexibilidad de sus cadenas, posee una alta tendencia a cristalizar, dependiendo de las condiciones de enfriamiento. En soluciones diluidas, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas, donde se distinguen cadenas plegadas muchas veces sobre sí mismas llamadas lamelas [47].

El polietileno de alta densidad presenta propiedades mecánicas superiores a las del polietileno de baja densidad o LDPE, mayor rigidez, dureza y resistencia a la tracción, mejor resistencia química y térmica. Además de tener buena resistencia a la abrasión, al impacto, soportar bajas temperaturas

facilidad de procesamiento, impermeable, inerte al contenido y no tóxico. Las principales propiedades del HDPE se presentan en la tabla 2.1 [49].

En la industria actual el polietileno de alta densidad es empleado casi en la mitad de su producción para la fabricación de recipientes y contenedores, así como en la producción de tuberías, recubrimientos para conductores y en general para las industrias automotriz y aeronáutica; todo esto debido a su bajo costo, buenas propiedades mecánicas, durabilidad y resistencia a muchas sustancias químicas. Los principales métodos aplicados para la elaboración de estos productos a partir del HDPE son la extrusión, la inyección, el soplado y el rotomoldeo.

Propiedad	Unidad	Valor
Masa molecular típica	g/mol	$1 \times 10^3 - 8 \times 10^6$
Densidad	g/cm ³	0.94-0.97
Grado de Cristalinidad (depende del peso molecular, condiciones de cristalización y método de medida)	%	60-90
Sistema cristalino		Ortorrómbico
Dimensiones celda unitaria	Å	a: 7.40 b: 4.93 c: 2.53
Temperatura de fusión (depende del peso molecular, condiciones de cristalización y método de medida)	°C	130-140
Rango de temperaturas máxima de trabajo.	°C	120
Rango de temperaturas recomendadas para extrusión	°C	220-250
Resistencia volumétrica	Ω*cm	$10^{15} - 10^{18}$
Resistencia dieléctrica	KV/mm	22
Constante dieléctrica a 1 MHz		2.3-2.4
Módulo elástico	GPa	0.6-1
Coefficiente de fricción		0.29
Resistencia a la tracción	MPa	15-40
Esfuerzo de rotura	(N/mm ²)	20-30
Elongación de ruptura	%	12

Tabla 2.1. Principales propiedades del polietileno de alta densidad [49].

2.4 Magnetita

La magnetita es un mineral de hierro cuya fórmula química es Fe₃O₄ que pertenece al grupo de las espinelas. Está constituido por un óxido mixto de Fe⁺² y Fe⁺³, de tal manera que se puede escribir como FeFe₂O₄ [50] y ser llamado óxido ferroso férrico; por su parte la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) lo nombra como óxido de hierro (II, III). Las espinelas son un tipo de minerales con una fórmula general A²⁺B₂³⁺O₄, que cristalizan en el sistema cristalino cúbico, siendo A y B iones metálicos [51]. Los iones de oxígeno forman una red (FCC), mientras que el

cación A generalmente bivalente ocupa sitios tetraédricos y el catión B normalmente es trivalente y ocupa sitios octaédricos (Bivalentes: Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn, trivalentes: Fe³⁺, Al, Cr³⁺). A y B también pueden ser el mismo metal con diferentes valencias como el caso de la magnetita (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄), aunque, en concreto esta es una espinela inversa, debido a que el catión divalente Fe²⁺ se encuentra en los sitios octaédricos, mientras el catión trivalente Fe³⁺ se encuentra en los sitios tetraédricos y octaédricos. El esquema de la celda unitaria de la magnetita se puede observar en la figura 2.3 [52]. Los electrones pueden saltar entre los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ que están en los sitios octaédricos a temperatura ambiente impartiendo algunas propiedades metálicas a la magnetita [11].

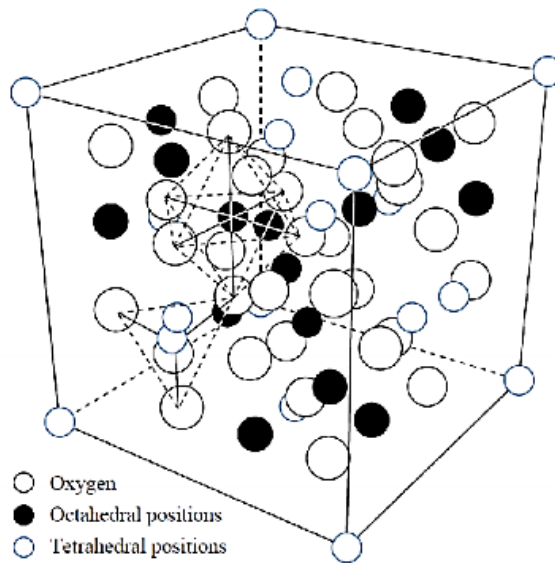


Figura 2.3 Celda unitaria de la magnetita, los círculos vacíos con el delineamiento oscuro representan los oxígenos, mientras que aquellos delineados con un contorno más claro representa las posiciones tetraédricas de los átomos de hierro, los círculos rellenos representan las posiciones octaédricas de los átomos de hierro [52].

La magnetita es uno de los óxidos más comunes de la corteza terrestre, puede encontrarse en diferente tipo de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, es de color negro al igual que su raya, tiene brillo metálico, es quebradizo, su dureza en la escala de Mohs oscila entre 5.5 y 6.5, cristaliza en el sistema red cúbico, su grupo espacial es el *fd3m*, con parámetros de red $a=b=c=8.397\text{Å}$ y un volumen de celda unitaria de 592Å^3 aproximadamente [53].

Las espinelas normales son antiferromagnéticas, donde el momento magnético de spin de los huecos octaédricos se anula, mientras que las espinelas inversas son ferrimagnéticas ya que el momento magnético de spin en un sitio tetraédrico está alineado de forma antiparalela a un momento magnético de spin en un sitio octaédrico. En la magnetita por ejemplo, la magnetización total está dada por la diferencia en las magnetizaciones de los cationes en las dos posiciones, donde el momento magnético de spin de Fe³⁺ se anula entre sí tanto en los sitios tetraédricos como octaédricos, con lo cual no contribuye a la magnetización del sólido. En cambio todos los

caciones de Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es el responsable de la magnetización neta del material, con un momento magnético de $4\mu_B$. Así mismo, la transferencia y el salto de electrones en los sitios octaédricos entre el Fe^{+2} y el Fe^{+3} es el responsable de la conductividad eléctrica del material [11].

2.5 Propiedades magnéticas

Los principales parámetros utilizados para caracterizar las propiedades magnéticas de los sólidos son la susceptibilidad magnética (χ), la permeabilidad (μ) y el momento magnético m [54]. Cuando una sustancia se sitúa dentro de un campo magnético de fuerza (H) con unidades en Teslas, la intensidad de magnetización J o M (momento magnético de la muestra por unidad de volumen m/v) se relaciona con H a través de la susceptibilidad magnética χ de la sustancia [55]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Ec. 2.1}$$

La susceptibilidad magnética, que es una magnitud adimensional, puede expresarse en términos de volumen, como ($\text{J T}^{-2} \text{M}^{-3}$) o de masa ($\text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$ ó $\text{J T}^{-2} \text{Kg}^{-1}$).

La densidad de flujo magnético en un sólido situado en un campo magnético H se denomina inducción magnética (B), definida según la siguiente relación [55]:

$$B = \mu_0(H + M) \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre que tiene un valor de $4 \times 10^{-7} \text{ Wb/A.m}$. La permeabilidad magnética μ , es la tendencia que tienen las líneas magnéticas de fuerza a pasar a través de un medio en relación a la tendencia a pasar a través del vacío. Este es uno de los parámetros que distingue un material diamagnético de una sustancia paramagnética. La permeabilidad magnética es la relación entre la inducción magnética y la intensidad del campo magnético:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad \text{Ec. 2.3}$$

La permeabilidad relativa (μ_r) permite comparar la permeabilidad de un medio con la del vacío. Esta cantidad es análoga a la constante dieléctrica relativa de la ecuación 2.11:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{Ec. 2.4}$$

La susceptibilidad magnética y la permeabilidad magnética se pueden relacionar por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad \text{Ec. 2.5}$$

A pesar que M y H tienen las mismas unidades, H es generado por corrientes eléctricas o imanes permanentes por fuera del material, M es generado a partir de espines descompensados y el momento angular de los electrones dentro del sólido. En un medio isotrópico B , H y M son vectores que apuntan en la misma dirección, mientras que χ y μ son cantidades escalares.

2.5.1 Tipos de magnetismo

El diamagnetismo es una forma débil de magnetismo la cual no es permanente y persiste solo cuando un campo magnético externo está siendo aplicado. Se puede pensar en este como la propiedad básica de todas las sustancias a repeler un campo magnético. El momento magnético inducido es extremadamente pequeño y está en dirección opuesta a la dirección de aplicación del campo, figura 2.4a [56]. La susceptibilidad magnética χ de una sustancia diamagnética es pequeña, negativa e independiente de la temperatura (-10^{-6}) [52], esto quiere decir que el flujo B dentro del material es menor que en el vacío. Por su parte el valor de la permeabilidad magnética μ_r es menor a la unidad.

Las sustancias paramagnéticas son atraídas hacia un campo magnético. Dichas sustancias poseen electrones no apareados que están aleatoriamente orientados en diferentes átomos en ausencia de un campo externo, por lo que cada pieza del material posee una magnetización macroscópica neta. El fenómeno de paramagnetismo resulta de la alineación preferencial que adopten los dipolos con rotación libre en virtud de un campo externo aplicado, figura 2.4b [56]. A medida que se alinean los dipolos individuales con el campo externo se incrementa la permeabilidad relativa μ_r hasta que se hace mayor a la unidad. La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña, varía con la temperatura y su comportamiento puede describirse según la ley de Curie-Weiss:

$$\chi_M = \frac{C_M}{T - T_C} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Siendo C_M la constante de Curie y T_C la temperatura de Curie, y T la temperatura. C_M está dada por:

$$C_M = \frac{N\mu_0\mu_{ef}^2}{3K_B} \quad \text{Ec. 2.7}$$

En la ecuación anterior μ_{ef} es el momento magnético efectivo del material, que comúnmente se toma como un indicador del magnetismo intrínseco de los materiales y K_B es la constante de Boltzmann.

La dependencia de χ_M en función de la temperatura es el resultado de dos fuerzas opuestas: cuando la temperatura aumenta, la alineación de los momentos magnéticos en la sustancia es contrarrestada por las vibraciones térmicas, por lo tanto se reduce la susceptibilidad.

La temperatura de transición se denomina temperatura de Curie (T_C) para ferromagnéticos y ferrimagnéticos, y temperatura de Néel (T_N) para sustancias antiferromagnéticas, como la hematita.

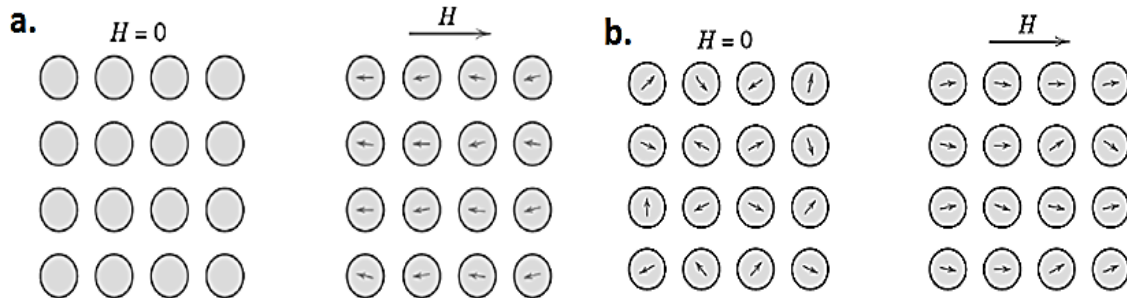


Figura 2.4. a) Configuración para el dipolo atómico para un material diamagnético en ausencia y presencia de campo. b) Configuración para el dipolo atómico para un material paramagnético en ausencia y presencia de campo [56].

En la figura 2.5 se representan otros tipos diferentes de magnetismo [54]. Los materiales ferro y ferrimagnéticos son fuertemente atraídos por un campo magnético. En una sustancia ferromagnética la alineación de los spines de los electrones es paralela a un campo externo aplicado, como se observa en la figura 2.5a. Estas sustancias tienen un momento magnético neto y permanente, gran permeabilidad magnética, y susceptibilidad magnética positiva y de valores altos ($0.01 - 10^6$) [52]. Al aumentar la temperatura los momentos magnéticos y la susceptibilidad se reducen drásticamente hasta llegar a la temperatura T_C , a la cual se vuelen paramagnéticos.

En los materiales antiferromagnéticos los espines de los electrones tienen momentos magnéticos iguales y alineados de forma antiparalela, figura 2.5b. Tienen un momento magnético global igual a 0, permeabilidad y susceptibilidad positiva pero baja ($0 - 0.1$) [52]. Si se aumenta la temperatura normalmente se incrementa la susceptibilidad debido a que el ordenamiento antiparalelo se desequilibra.

Las sustancias ferrimagnéticas tienen en común con las antiferromagnéticas en que existe antiparalelismo pero con una cancelación incompleta de los momentos magnéticos con lo cual el material posee un momento magnético neto resultante y permanente, figura 2.5c.

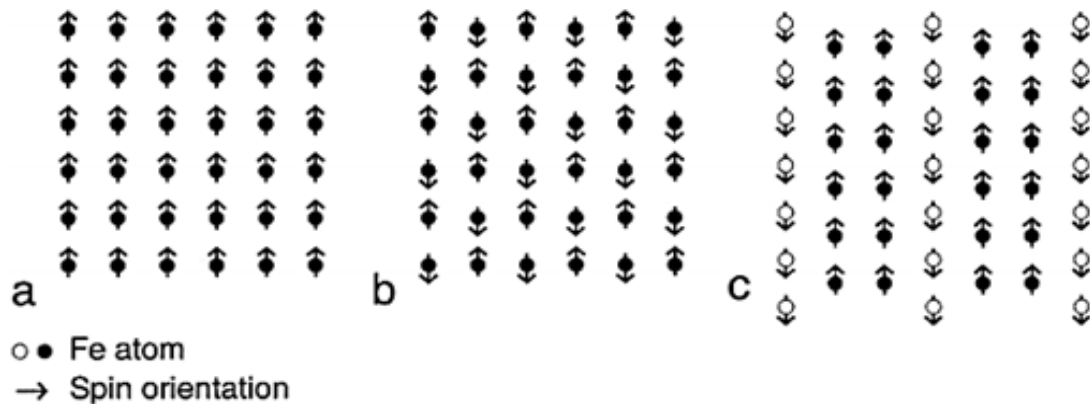


Figura 2.5. a) Ferromagnetismo, b) Antiferromagnetismo, c) Ferrimagnetismo [54].

2.6 Propiedades magnéticas de la magnetita y la influencia de la temperatura

La magnetita presenta una elevada magnetización espontánea de 480 kA/m debido a su estructura de espinela inversa, la cual hace referencia a la capacidad que tienen los materiales ferro y ferrimagnéticos de poseer una importante magnetización incluso en ausencia de un campo magnético aplicado externo, esta magnetización también se denomina remanente (M_r). Este valor hace de la magnetita el mineral más magnético que se encuentra en la naturaleza, teniendo además los mayores valores de susceptibilidad magnética ($K \approx 1-10$ SI). Las coercitividad típicas por su parte son del orden de mT. La coercitividad es el campo magnético necesario que se debe aplicar en un material ferromagnético para que la magnetización se reduzca a cero tras haber alcanzado la saturación.

La magnetita está caracterizada por dos temperaturas principales, el punto de Curie y la transición de Verwey. Para los materiales ferrimagnéticos, los movimientos térmicos atómicos contrarrestan las fuerzas de acoplamiento entre los dipolos adyacentes, produciendo un desalineamiento, aun en ausencia de campo externo aplicado. Al aumentar la temperatura la magnetización de saturación disminuye gradualmente hasta descender a cero a la llamada temperatura de Curie (T_c). En esta temperatura las fuerzas de acoplamiento de espín son destruidas por la energía térmica. Así pues, a temperaturas mayores a la T_c , los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son paramagnéticos. Para la magnetita la temperatura de Curie tiene lugar aproximadamente a los 580°C (853K) [57]. Por debajo de esta temperatura el intercambio indirecto de electrones se lleva a cabo entre los cationes de Fe por medio de los átomos de oxígenos, generando en crecimiento en la magnetización espontánea [58].

La transición de Verwey (T_v) tiene lugar aproximadamente a los -150°C (120K) y preside importantes cambios en las características de la magnetita, como el cambio cristalográfico de los cationes de hierro del sistema cúbico al monoclinico [59].

2.6.1 Transición de Verwey

Esta transición recibe su nombre gracias a los trabajos llevados a cabo por Evert Johannes Willem Verweij (aka Verwey) aproximadamente hace 75 años, sobre espinelas de óxidos metálicos, especialmente sobre la transformación a bajas temperaturas de la magnetita ($\approx 119-124\text{K}$) y los fenómenos que esta implica, como la variación de la resistividad y la cristalografía del material [60].

La IUPAC define la transición de Verwey como una transición de ordenamiento de electrones, que se lleva a cabo en sistemas con valencias mixtas y que resulta a bajas temperaturas en un ordenamiento formal de los estados de valencia [61]. Esta definición concuerda con la explicación inicial del fenómeno en la cual se describe una transición orden-desorden de cargas, donde los cationes Fe^{+2} y Fe^{+3} en los sitios octaédricos se ordenan por debajo de la temperatura de Verwey (T_v) [59,62]. A temperaturas $T > T_v$ los sitios octaédricos son difícilmente distinguibles debido al rápido salto de electrones entre los cationes de Fe^{2+} y el Fe^{3+} , existiendo una fluctuación de carga [63]. Estos saltos, como se había mencionado anteriormente son responsables de hacer de la magnetita un material medio-metálico a temperatura ambiente.

Los cambios en las propiedades magnéticas y eléctricas de la magnetita durante la transición de Verwey se debe al cambio en la estructura simétrica al pasar de un sistema cúbico ($T > T_v$) a un sistema monoclinico ($T < T_v$), generando un dramático descenso en la conductividad eléctrica de hasta dos órdenes de magnitud, junto con cambios en la capacidad calorífica. Este cambio estructural genera un incremento en la anisotropía del material al pasar a una estructura menos simétrica. En cuanto a las propiedades magnéticas se sabe que al aumentar la temperatura ($T > T_v$) la magnetización de saturación disminuye paulatinamente, mientras que a temperaturas por debajo de T_v la saturación se dificulta [64]

2.7 Propiedades eléctricas

2.7.1 Materiales dieléctricos

Los materiales plásticos como el HDPE son tradicionalmente considerados como dieléctricos, con buenas propiedades aislantes (componentes pasivos). Usado como dieléctrico para la fabricación de capacitores con película plástica, de tal manera que mejore las propiedades del capacitor. Sus demás características son semejantes a las de los condensadores de papel. Sin embargo el costo es mayor. Los capacitores comerciales de película plástica se fabrican en rangos que van de 500 pF a 1 μF [65].

Un dieléctrico es un material que electrónicamente es un aislante (un no metálico), que exhibe o puede hacer que exhiba un dipolo eléctrico, lo que se considera como la separación de la carga eléctrica del material en 2 entidades: una positiva y otra negativa, a nivel atómico o molecular anteriormente [66]. Como resultado de las interacciones del dipolo con campos eléctricos, los materiales dieléctricos son comúnmente utilizados en capacitores como se hizo mención.

2.7.2 Capacitancia

Cuando un voltaje es aplicado a través de un capacitor, una placa se carga positivamente y la otra negativamente. El correspondiente el campo eléctrico aplicado es orientado desde la placa cargada positivamente a la placa cargada negativamente. La capacitancia C está relacionada como la cantidad de carga almacenada en cada placa Q y se define mediante la ecuación 2.8 [56]. Siendo V es el voltaje aplicado a través del capacitor.

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Ec. 2.8}$$

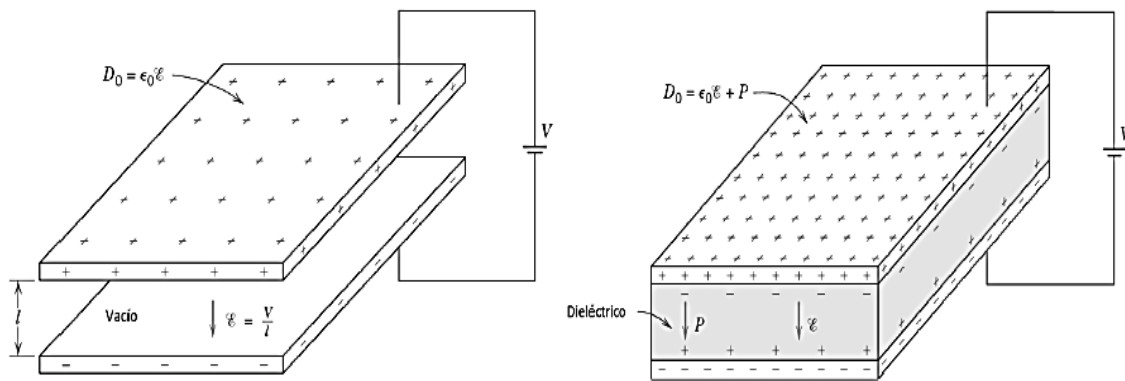


Figura 2.6. Modelo de capacitor de placas paralelas. **a)** Cuando el medio es aire **b)** Cuando un material dieléctrico está presente [56].

Las unidades de capacitancia son Coulombs sobre volts (C/V) o Faradios (F). La capacitancia de un capacitor de placas paralelas con vacío en medio de las mismas, figura 2.6 [56], se puede expresar como:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde A representa el área de las placas paralelas y l la distancia entre ellas. ϵ_0 Se denomina como la permitividad en el vacío y es una constante universal con valor 8.8542×10^{-12} F/m. Si un material dieléctrico como el HDPE, es insertado entre las placas del condensador la ecuación 2.9, se puede reescribir como:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde ϵ es la permitividad del medio dieléctrico, que tiene mayor magnitud que ϵ_0 . La permitividad relativa ϵ_r , generalmente llamada constante dieléctrica relativa se describe como:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Ec. 2.11}$$

ϵ_r también representa el incremento en la capacidad de almacenamiento de carga por la inserción de un medio dieléctrico entre las placas del capacitor. La constante dieléctrica de un material es una propiedad importante en el diseño de capacitores.

2.7.3 Resistividad eléctrica

La resistencia eléctrica de un material depende de factores geométricos (dimensiones) y de la naturaleza del material (resistividad) [67]. La resistencia característica de un material viene dada por su resistividad o resistencia específica por lo que se puede deducir que la resistencia varía, pero la resistividad, es un valor absoluto de cada material y permite determinar la facilidad que este tiene para conducir corriente eléctrica [68]. La resistividad se expresa comúnmente en unidades de $\Omega \cdot cm$ [69].

Cuando se trata de la conducción a través de todo el material, este viene caracterizado por su resistividad volumétrica r_v , de tal manera que una muestra de material de resistividad r_v con una longitud l y sección transversal S , tendrá una resistencia R :

$$R = r_v \frac{l}{S} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Pero cuando el parámetro de interés es la conducción de cargas a través de la superficie de la muestra de material, esta viene caracterizada por la resistividad superficial r_s dada en Ω . Generalmente la resistividad de los metales aumenta con la temperatura, mientras que la resistividad de los semiconductores disminuye ante el aumento de la temperatura. Un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor mientras que uno bajo indicará que es un buen conductor. Materiales como el polietileno de alta densidad son considerados malos conductores de electricidad, ya que sus valores de resistividad volumétrica tienen magnitudes de 10^{15} - $10^{18} \Omega \cdot cm$.

El inverso de la resistividad se llama conductividad (σ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Se define como la facilidad con la que los electrones (y huecos en el caso de los semiconductores) pueden pasar por un material.

2.8 Propiedades eléctricas y electrónicas de la magnetita.

La configuración electrónica del óxido férrico (Fe^{3+}) es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, mientras que la del óxido ferroso (Fe^{2+}) es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ [54]. Para los óxidos de hierro los electrones de la capa 3d son los que determinan sus propiedades electrónicas y magnéticas, de ahí que los orbitales con estos electrones tengan un mayor interés. En el nivel más bajo de energía el Fe^{3+} tiene 5 electrones d desapareados, y el Fe^{2+} tiene 2 electrones d apareados y 4 desapareados.

En relación a su estructura, los dos lugares de catión diferentes en la magnetita – (A) tetraédrica ocupada por Fe^{3+} y (B) octaédrica ocupada por Fe^{3+} y Fe^{2+} – forman la base para dos submallados

magnéticos interpuestos. La estructura espinela inversa de la magnetita resulta del hecho de que el CFSE (crystal field stabilization energy) del catión Fe^{2+} es mayor para la coordinación octaédrica que para la tetraédrica, así que el Fe^{2+} ocupa preferentemente los lugares octaédricos. Para el catión Fe^{3+} el CFSE es cero para ambas coordinaciones la octaédrica y tetraédrica, de forma que este ión no tiene preferencia alguna por el tipo de coordinación. El principal tipo de interacción es de acoplamiento antiferromagnético a través del enlace de $\text{Fe}_A - \text{O} - \text{Fe}_B$ que es más fuerte que el acoplamiento en los sitios octaédricos. En los últimos sitios (octaédricos) los electrones están térmicamente deslocalizados sobre los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Es esta deslocalización la responsable de la alta conductividad de la magnetita.

Semiconductor es un elemento que se comporta tanto como un conductor como un aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

El hematite, wüstite, maghemita y magnetita son semiconductores [54]. En concreto la magnetita muestra casi todas las propiedades metálicas. Para que un compuesto sea semiconductor la característica principal es que la separación entre la banda de valencia de los orbitales y la banda de conducción sea menor de 5 eV, y esta condición se encuentra para los óxidos anteriores. La conductividad de la magnetita es casi metálica con valores que oscilan entre $10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. En la arista del octaedro compartido, los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en las posiciones octaédricas están muy cercanos y como resultado los huecos pueden migrar fácilmente de Fe^{2+} a Fe^{3+} facilitando una buena conductividad [52].

A temperaturas por encima de $T_V \approx 120\text{K}$ (llamada temperatura de Verwey) los electrones en los sitios octaédricos se encuentran térmicamente deslocalizados entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} (fenómeno conocido como electron hopping), dando lugar a la alta conductividad eléctrica y térmica de la magnetita en comparación con otras ferritas. Por debajo de la temperatura de Verwey se produce un ordenamiento de la configuración de los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaédricos que inhibe la deslocalización electrónica.

2.9 Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los materiales determinan su comportamiento cuando se les sujeta a esfuerzos mecánicos. Estas propiedades incluyen el módulo de elasticidad, dureza, ductilidad y otras medidas de resistencia, como los puntos de fluencia y máximos esfuerzos a la compresión. Las propiedades mecánicas son fundamentales, ya que el funcionamiento y desempeño de los materiales dependen de la capacidad que tengan para resistir deformaciones bajo los esfuerzos que experimentan durante su uso. En áreas como el diseño mecánico, uno de los objetivos principales para el producto obtenido a partir de un material en específico, es el de resistir los esfuerzos sin un cambio significativo en su geometría. Esta capacidad depende de propiedades del material como la resistencia a la fluencia y el módulo elástico [70].

La capacidad de un material para soportar una carga estática puede determinarse mediante una prueba de tensión o compresión, en el presente trabajo se realizará un ensayo del segundo tipo. Las pruebas de dureza proporcionan información sobre la resistencia del material a deformarse permanentemente. Las pruebas de impacto se pueden determinar la tenacidad del material a las cargas de choque. Las pruebas de fatiga miden el periodo de vida útil de un material sometido a cargas cíclicas.

Hay tres tipos de esfuerzos estáticos a los que pueden estar sometidos los materiales: de tensión, de compresión y de corte. Los esfuerzo de tensión tienden a aumentar la longitud del material, los de compresión tienden a disminuir su altura y aumentar su sección transversal, mientras que los de corte tienden implican fuerzas que deslizan porciones adyacentes de material una sobre otra.

La curva de esfuerzo-deformación es la relación básica que describe las propiedades mecánicas de los materiales en los tres tipos de cargas estáticas. Del análisis de esta curva se puede obtener información sobre las propiedades mecánicas del material, tal como el punto de fluencia (Y) o resistencia a la fluencia. En la figura 2.7 se puede visualizar una curva típica de este tipo para un ensayo de compresión [70]. El punto de fluencia marca el fin de la región lineal de la curva, identificándose por el cambio de pendiente, y es allí donde el material empieza a ceder a una deformación plástica.

Al incrementarse la carga por encima del punto de fluencia la deformación del material ahora es plástica, y continua a velocidades mucho mayores que antes. Finalmente la carga aplicada (F) alcanza su valor máximo y el esfuerzo calculado para este punto se llama resistencia última a la tensión o compresión, según corresponda el ensayo y puede ser calculado como:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_0} \quad \text{Ec. 2.14}$$

Donde A_0 es el área original del espécimen o probeta.

Otra propiedad mecánica esencial es el módulo elástico (E), esta es una medida de la rigidez inherente del material y es una constante de proporcionalidad en la zona elástica del diagrama que relaciona la fuerza aplicada con una medida de deformación. Este valor es distinto para cada material y valores muy altos de este se traducen en un material más rígido y menos dúctil. El HDPE por ejemplo, tiene un módulo elástico pequeño (0.565-1GPa), comparado con materiales como el hierro colado o el aluminio y sus aleaciones con módulos elásticos iguales a 138 GPa y 69 GPa respectivamente. Por su parte el módulo elástico de la magnetita cristalina simple Fe_3O_4 tiene valores acotados de 208 a 248 GPa [52].

2.9.1 Propiedades a la compresión

En un ensayo de compresión se aplica una carga que aplasta un espécimen cilíndrico del material en estudio entre dos platinas. El esfuerzo ingenieril se puede definir mediante la siguiente relación:

$$\sigma_e = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ec. 2.15}$$

Donde A_0 es el área original del espécimen. La deformación (ductilidad) ingenieril se define como:

$$e = \frac{h - h_0}{h_0} \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde h es la altura de la probeta en el momento particular de ensayo y h_0 la altura inicial de la misma. Los polímeros termoplásticos como el HDPE pueden alcanzar ductilidades de hasta el 100% [70].

El esfuerzo y la deformación ingenieriles en un ensayo a tensión se definen con respecto a la longitud y el área original de la probeta. Como la altura decrece mientras la compresión del material avanza el valor de la deformación es negativo.

La grafica esfuerzo-deformación, figura 2.7, se divide en dos regiones, la región elástica y la región plástica. Debido a que la compresión genera un aumento en la sección transversal, lo que hace que la carga aumente más rápidamente, generando un valor más alto del esfuerzo ingenieril calculado. Otro factor que se suma a generar un valor mayor de esfuerzo, es la fricción entre las superficies que previene que los bordes del cilindro se extiendan generando el abarrilamiento de la muestra, y consumiendo una mayor cantidad de energía que redundan en una mayor fuerza aplicada durante la prueba.



Grafica 2.7. Curva típica esfuerzo-deformación ingenieril para un ensayo a compresión [70].

2.9.2 Dureza

La dureza de un material se define como su resistencia a la indentación permanente. Una buena dureza significa generalmente que el material es resistente al rayado y al desgaste. La resistencia a estos dos parámetros es una característica importante para aplicaciones de ingeniería, incluyendo la fabricación de herramientas que se emplean en manufactura.

El desgaste como proceso que permite conocer la medida algunas propiedades mecánicas de los materiales como la dureza, se puede definir como una operación en la cual se desplaza, o se retira material de una superficie sólida debido a la interacción con otra superficie. También permite conocer propiedades de un material como la resistencia mecánica y el desgaste ocasionado por fricción.

Los materiales poliméricos tienen la dureza más baja comparada con los materiales metálicos y cerámicos. El HDPE por ejemplo, tiene una dureza Brinell de 4 HB, aunque este método de ensayo no se usa normalmente para plásticos, permite hacer una comparación con la dureza de los metales, de los cuales el acero tiene una dureza de 150 HB y el aluminio recocido una de 20 HB [70]. Por su parte la magnetita tiene una dureza 5.5-6.5 en la escala de Mohs. Esta escala permite conocer la dureza relativa de un material a partir de la comparación con 10 minerales ordenados por su dureza relativa.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Diseño de Experimentos

En el presente trabajo se pensó en un diseño de experimentos que permitiera recolectar de manera adecuada y ordenada los resultados de cada uno de los análisis realizados, con el fin de obtener información concreta, comunicable, comparable y que permitiera evaluar la hipótesis planteada. Un adecuado tratamiento de los resultados permite verificar los objetivos específicos, identificar factores influyentes, procedimientos o pruebas particulares, así como optimizar el manejo de los recursos y materiales disponibles.

Puesto que se desea analizar el cambio de las propiedades del material compuesto fabricado de acuerdo a la proporción en volumen de magnetita adicionada, para el análisis de datos y recolección de los mismos se planteó un diseño de experimentos de clasificación simple. Este modelo de diseño de experimentos compara varios grupos generalmente llamados métodos o tratamientos, para este caso será concentración en volumen de magnetita (0, 10, 20, 30, 35 y 40%) en función de la propiedad medida (resistividad volumétrica, porcentaje de cristalinidad, coeficiente específico de desgaste, magnetización de saturación, etc.). Las variables en muchos de los casos resultan de medidas indirectas, como es el caso del porcentaje de cristalinidad, desgaste, esfuerzo, resistividad, susceptibilidad magnética y constante dieléctrica. Para hacer esta comparación se usa una variable de respuesta cuantitativa medida en cada uno de los grupos. Los grupos también pueden ser niveles de una variable, como el caso del presente trabajo (%vol. magnetita), en la tabla 3.1 se presenta un ejemplo del modelo básico de una tabla para la clasificación de los resultados experimentales según el modelo de clasificación simple.

Propiedad medida	% Volumen de magnetita (Fe_3O_4) en las muestras					
	0 %	10%	20%	30%	35%	40%
%cristalinidad	$Y_{1,1}$	$Y_{1,2}$	$Y_{1,3}$	$Y_{1,4}$	$Y_{1,5}$	$Y_{1,6}$
R. Volumétrica	$Y_{2,1}$	$Y_{2,2}$	$Y_{2,3}$	$Y_{2,4}$	$Y_{2,5}$	$Y_{2,6}$
Max. Deformación	$Y_{3,1}$	$Y_{3,2}$	$Y_{3,3}$	$Y_{3,4}$	$Y_{3,5}$	$Y_{3,6}$
I .Desgaste	$Y_{4,1}$	$Y_{4,2}$	$Y_{4,3}$	$Y_{4,4}$	$Y_{4,5}$	$Y_{4,6}$
Mag. Saturación	$Y_{5,1}$	$Y_{5,2}$	$Y_{5,3}$	$Y_{5,4}$	$Y_{5,5}$	$Y_{5,6}$
Etc.	$Y_{6,1}$	$Y_{6,2}$	$Y_{6,3}$	$Y_{6,4}$	$Y_{6,5}$	$Y_{6,6}$

Tabla 3.1. Modelo de tabla para la clasificación de resultados experimentales según modelo de clasificación simple.

Donde el Grupo 1 o las muestras con 0% en volumen de magnetita tienen n_1 observaciones en función de la propiedad medida, el Grupo 2 o las muestras con 20% tiene n_2 observaciones, y así sucesivamente.

3.2 Elaboración de las muestras

Se realizó la producción de todas las muestras del material compuesto a partir de diferentes proporciones en volumen de la magnetita en polvo (Fe_3O_4) y el polietileno de alta densidad (HDPE) usados como precursores, utilizando la técnica de extrusión de plásticos, tabla 3.2.

Muestra	%VOL Fe_3O_4	%VOL HDPE
M10	10	90
M20	20	80
M30	30	70
M35	35	65
M40	40	60

Tabla 3.2. Designación de las muestras y distribución en porcentajes en volumen de los precursores, para las síntesis de las mismas.

Con el objetivo de estudiar las propiedades físicas y mecánicas de cada muestra se utilizaron técnicas de caracterización como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido, medidas de polarización eléctrica, medidas de magnetización a temperatura ambiente y en función de la temperatura con campo magnético constante, medidas de resistividad volumétrica, medidas de corriente en función del voltaje aplicado, pruebas de desgaste y medidas de compresión.

3.2.1 Máquina Extrusora

Las muestras se fabricaron en una extrusora de un solo husillo con tres zonas de calentamiento, figura 3.1, empleada para fabricar plásticos compuestos a base de polietileno y silicatos resultantes de escombros de ladrillo. Esta hace parte de los laboratorios del grupo de Investigación en Tecnología Cerámica de la Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia.

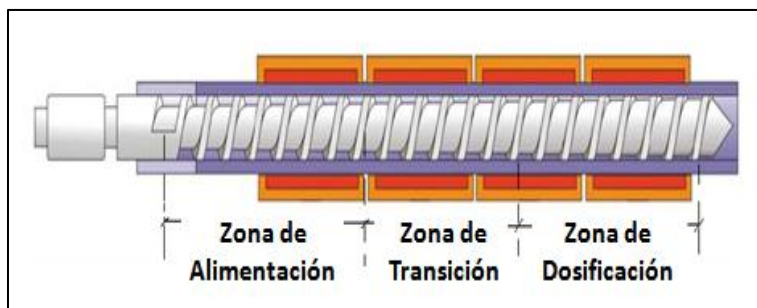


FIGURA 3.1. Esquema de la extrusora empleada con las tres zonas de calentamiento.

Las tres zonas de calentamiento se implementaron con la intención de favorecer la unión de los materiales en polvo y el polímero empleado. La longitud de la zona de alimentación está en el orden de 8 veces el diámetro D del husillo o tornillo sin fin y la profundidad es de $0,2D$. En la zona

de transición la longitud es de $7D$ y el ángulo de hélice es de $17,66^\circ$. La relación de compresión entre la presión de entrada y la presión de salida de esta zona es de $2:1$. En la zona de dosificación o bombeo la longitud es de aproximadamente $5.5D$, la profundidad en la zona de dosificación es $(0,025 - 0,05) D$. En la figura 3.2 se puede observar una foto de la extrusora empleada.



Figura 3.2. Máquina extrusora de materiales compuestos a base de polímeros y polvos empleada para la extrusión de las muestras.

En el proceso de extrusión, el material se presenta en tres estados: sólido, pastoso y masa fundida. Estos se dan en las tres zonas que representa el husillo (zona de alimentación, zona de compresión, zona de dosificación).

Para el control de la calefacción del material que circula por el tornillo se utiliza elementos independientes en cada una de las zonas, con el fin de mantener un gradiente de temperatura y lograr con ello que la transmisión de calor del cilindro que rodea el husillo hacia el material plástico sea constante y el necesario. Los elementos encargados de la transmisión de calor son resistencias eléctricas tipo abrazaderas estándar, diseñadas para aplicaciones que requieren temperaturas altas de operación, asegurando buena adherencia y eliminación de vacíos, aumentando así la conductividad térmica. Este tipo de resistencias son las más utilizadas en el campo de los plásticos y su forma permite total adherencia al cilindro de la extrusora.

Las principales características de la máquina extrusora se relacionan en la tabla 3.3.

Característica	Unidad	Valor
Diámetro del tornillo o husillo	cm	4.5
Longitud total del tornillo	cm	100
Longitud zona de alimentación	cm	40
Longitud zona de transición	cm	30
Longitud zona de dosificación	cm	30
Diámetro externo del cilindro	cm	7.0
Diámetro interno del cilindro	cm	5.1
Potencia de las resistencias eléctricas	W	4 unidades* 800
Voltaje de alimentación del motor	V	220
Potencia del motor	HP	3
Velocidad de salida del reductor	RPM	41.7
Torque de salida del motor	N*m	687.6

Tabla 3.3. Principales características de la máquina extrusora de plásticos.

3.2.2 Elaboración de las muestras

Los métodos aplicados para la fabricación de materiales plásticos compuestos abarcan principalmente técnicas de procesamiento como la extrusión, la inyección y la mezcla en estado fundido en contenedores mediante agitadores, de hecho en algunos casos se emplean procesos donde intervienen dos de estos métodos. La magnetita por ejemplo, mediante la técnica de mezcla en estado fundido, se ha empleado en trabajos previos para la elaboración de materiales poliméricos compuestos junto con resinas epoxi [41] o junto polipropileno y cauchos naturales [3,4, 27]. Cuando se combina la magnetita con cauchos naturales las temperaturas alcanzan los 180°C, los tiempos de mezcla rondan los 13 minutos y se utilizan aditivos al igual que en la combinación con polipropileno para hacer más eficiente la mezcla .

La extrusión de materiales poliméricos compuestos a partir del polipropileno, poliamida o poliuretano termoplástico y magnetita [3,4], se ha llevado a cabo en trabajos previos documentados, mediante extrusoras de doble husillo, con cinco zonas de calentamiento y dos puntos de suministro de material. Donde intervienen además etapas previas de mezclado de aditivos y lubricantes, así como etapas posteriores a la extrusión del material compuesto donde se usan inyectoras para el moldeo de las muestras, llegando a temperaturas cercanas a las 270 °C para el caso de la magnetita mezclada con poliamida [3].

Por su parte para la fabricación de plásticos compuestos a base de Polietileno de alta densidad con diferentes refuerzos como las fibras naturales (fibras de kenaf, fibras de banana, caña de azúcar) [71-73] se emplean procesos de fabricación con máquinas extrusoras de doble husillo o mono-husillo, con cuatro zonas de calentamiento como mínimo y temperaturas inferiores a 200 °C

para evitar la descomposición de los refuerzos orgánicos, normalmente en el rango de los 140 °C-180 °C así como velocidades que van entre los 40-60rpm.

Para el presente trabajo y como no se encontró registrado en trabajos anteriores, se fabricaron muestras a partir de un material polimérico compuesto a base de magnetita y polietileno de alta densidad usando una máquina extrusora mono-husillo de tan solo tres zonas de calentamiento, una zona de alimentación, sin utilizar aditivos y/o lubricantes y a una velocidad de 42 rpm. La velocidad se encuentra en el rango de (30-60 rpm) las comúnmente registradas para la elaboración de este tipo de materiales [3,4, 27, 71-73]. Las muestras del material compuesto se elaboraron según las proporciones en volumen de los precursores mostrados en la tabla 3.2.

La diferencia entre los volúmenes del cilindro y el husillo de la extrusora, es decir el volumen de material que puede circular por la extrusora ($\approx 408 \text{ cm}^3$), permite determinar el volumen final de las mezcla de todas las muestras (350 cm^3). Posteriormente, se calcula el valor real de la densidad de los precursores: $0,979 \text{ gr/cm}^3$ y $3,05 \text{ gr/cm}^3$ para el polietileno de alta densidad y la magnetita respectivamente.

El volumen final de la mezcla y la densidad real de los precursores permiten obtener la distribución en peso del polietileno de alta densidad y de la magnetita (Fe_3O_4) para los 350 cm^3 de volumen final de cada una de las muestras, tal y como se muestra en la tabla 3.4.

El valor del peso en gramos de cada uno de los precursores se mide en una balanza electrónica para ser mezclados manualmente en un contenedor plástico hasta obtener una mezcla homogénea que posteriormente se deposita en la tolva de alimentación de la extrusora, figura 3.4.

Masa en gramos (gr) de los precursores						
Vol. Final Precursores	100%HDPE	90%HDPE%- 10% Fe3O4 (M10)	80%HDPE%- 20% Fe3O4 (M20)	70%HDPE%- 30% Fe3O4 (M30)	75%HDPE%- 35% Fe3O4 (M35)	60%HDPE%- 40% Fe3O4 (M40)
Magnetita (Fe₃O₄)	0	106.75	213.50	320.24	373.61	427
HDPE	342.65	308.39	274.12	239.85	222.72	205.6
Peso total mezcla (gr)	342.65	415.13	487.61	560.09	596.33	632.58

Tabla 3.4. Peso en gramos de los precursores para generar las mezclas de las muestras.

Las temperaturas de extrusión del material compuesto son un aspecto a tener en cuenta, ya que se requiere un ligero incremento en estas en el momento de hacer la extrusión de las muestras con mayores porcentajes en volumen del refuerzo particulado (35 y 40%), tabla 3.5, muestras M35 y M40, respectivamente. En el capítulo 4 del presente trabajo se discutirán las implicaciones que tienen las temperaturas de extrusión en el material producido. Por su parte, el HDPE tiene una temperatura de fusión entre los 130°-140°C dependiendo principalmente de su porcentaje de cristalinidad y peso molecular. En algunos casos se ha encontrado que para su procesamiento en

máquinas extrusoras con varias zonas de calentamiento se usan temperaturas que pueden llegar a alcanzar temperaturas de 232°, 243° y 246° centígrados, para las zonas de alimentación, transición y dosificación respectivamente [74].

Experimentalmente se encontró que las temperaturas de extrusión del HDPE puro y las demás muestras usando la máquina mono-husillo de tres zonas de calentamiento son las mostradas en la tabla 3.5, junto con los respectivos tiempos de extrusión, para todos los casos se realizó un precalentamiento de la máquina durante 15 minutos. Hay un ligero incremento de temperatura en las muestras M35 y M40, ya que a rangos menores de temperatura se presenta aglomeración de materiales sin fundir sobre el husillo en las diferentes zonas de calentamiento. En la figura 3.3 se observa una capa de pellets de HDPE cubiertos por una capa de magnetita sin mezclarse entre las zonas de alimentación (zona 1) y transición (zona 2) que impedía la extrusión de las muestras para temperaturas en un rango de 220°C a 240°C. El mayor tiempo de extrusión que poseen las muestras con contenidos del 35 y 40% de material particulado, se debe al aumento en la densidad total de la mezcla asociado a la mayor presencia de magnetita. Esto genera un flujo más lento de material a lo largo del husillo.

Temperaturas de extrusión para las mezclas (°C) (+1.5°C)				Tiempo de extrusión (min)
MUESTRA	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	
100%HDPE	180	180	160	5-6
M10	270	270	260	7-8
M20	270	270	260	10
M30	270	270	260	11
M35	280	280	260	11-12
M40	280	280	260	11-12

Tabla 3.5. Temperaturas de extrusión para cada una de las mezclas.

La temperatura en cada una de las tres zonas se controla por medio de pirómetros y es medida con tres termopares (uno para cada zona) que se insertan en un espacio mecanizado para este fin en el contorno del cilindro o barril que lo deja a una distancia considerable del husillo, tal como se ven en la figura 3.4 señalados por medio de flechas. La localización de los termopares puede afectar sobre la medida real de la temperatura del material que fluye por la extrusora, debido a que estas suelen ser afectadas por la temperatura del cilindro o barril [75], aunque se puede controlar y visualizar una temperatura aproximada.



FIGURA 3.3. Aglomeración de los precursores principal razón del incremento de la temperatura de extrusión.



Figura 3.4. Premezcla de los materiales depositados en la zona de alimentación. Se puede observar también la disposición de los termopares sobre el cilindro o barril de la extrusora.

Las muestras obtenidas para cada una de las concentraciones se fabrican con geometrías cilíndricas y rectangulares, figura 3.5b, que se logran al variar la forma del dado de la extrusora, figura 3.5a, esto con el fin de facilitar la adaptación de las muestras para cada una de las técnicas de caracterización.

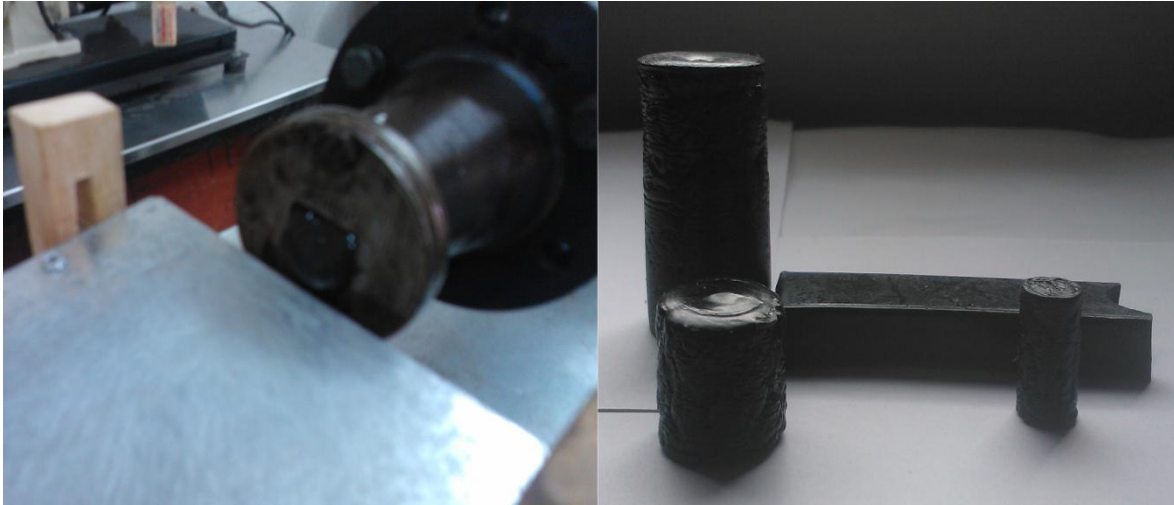


Figura 3.5. a) Dado de la máquina extrusora, **b)** geometrías de las muestras extruidas.

3.3 Caracterización estructural: Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más usadas en la caracterización estructural de materiales, ya que permite obtener gran cantidad de información sobre estos: estructuras cristalinas, tamaño de grano, identificación de fases, entre otros. Una de las principales ventajas que tiene esta técnica de caracterización radica en que las mediciones hechas sobre la muestra no son destructivas y permite analizar desde la superficie del material hasta su interior.

3.3.1 Emisión de rayos X

El método más empleado para la emisión de rayos X se lleva a cabo por medio del bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía. Los electrones generados en el cátodo son acelerados mediante potenciales que oscilan entre los 30kV-100kV hasta el ánodo metálico donde se genera la colisión y parte de la energía de los electrones se transforma en rayos X. El choque de los electrones acelerados con el ánodo produce una serie de líneas superpuestas a un espectro continuo, que dependerá del material utilizado como blanco; a este proceso se le denomina radiación continua de frenado [76,77].

A su vez los átomos del material utilizado como blanco sufren transiciones electrónicas dentro de sus orbitales debido a la interacción de estos con el haz de electrones. Las transiciones energéticas de mayor energía involucran el desprendimiento de los electrones de la capa electrónica K, ya que estos son los que están más fuertemente ligados al núcleo. La expulsión de los electrones genera un nivel de energía termodinámicamente inestable en el átomo al crearse un hueco electrónico en el orbital K, ante esta situación es un electrón de los orbitales exteriores (L-M-N) el que pasa a ocupar el hueco, siendo un electrón del orbital L el que tenga mayor probabilidad de ocupar el espacio vacío puesto que es el orbital más cercano, ver figura 3.6 [78]. Durante este proceso que

es llamado transición $K\alpha$, hay un paso de un electrón de un orbital a otro y un cambio energético en el átomo donde se desprende un fotón de Rayos X como expresión de la energía liberada.

La energía liberada en forma de radiación durante la transición $K\alpha$ es característica del material usado como blanco, por lo que cada elemento asocia una emisión de rayos X característicos. En la tabla 3.6 se muestra la radiación característica de algunos materiales usados para fabricar los blancos (ánodos):

Radiación	Longitud de onda (Å)	Energía (KeV)
Ag $K\alpha$	0.5608	22.103
Pd $K\alpha$	0.5869	21.125
Mo $K\alpha$	0.7107	17.444
Cu $K\alpha$	1.5418	8.041

Tabla 3.6. Radiación característica de algunos materiales usados como blancos.

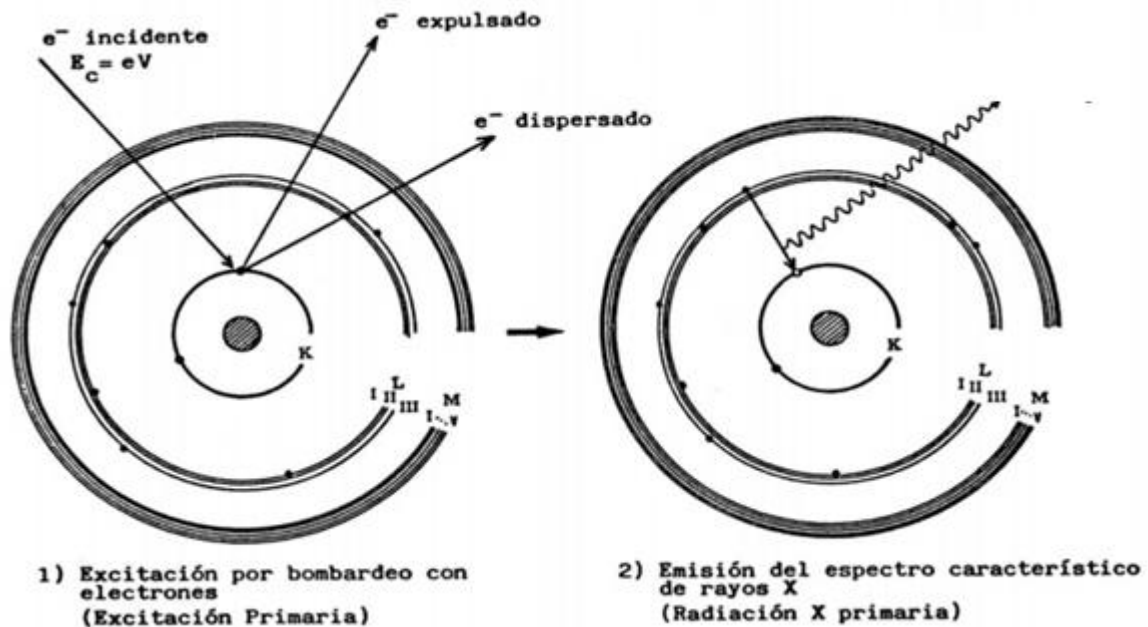


Figura 3.6. Producción del espectro característico de rayos X [78].

3.3.2 Difracción de rayos X e intensidad de líneas

Al incidir un haz de rayos X sobre una estructura cristalina se puede conocer el orden periódico que esta posee, a través a de la interferencia generada por la radiación incidente sobre los átomos del material. La interferencia generada puede ser de tipo constructivo o destructivo produciendo diferentes reflexiones con direcciones e intensidades específicas, estas reflexiones reciben el nombre de reflexiones de Bragg. Se puede conocer mediante la ley de Bragg (Ecuación 3.1) la información del ordenamiento de los átomos del material con los ángulos de dispersión y la información sobre la ubicación de los electrones dentro del ordenamiento atómico, con la intensidad de los picos:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\sigma_{hkl}) \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia entre los planos atómicos hkl y σ es el ángulo de difracción respecto al plano en el cual se logra una interferencia constructiva, figura 3.7 [56].

La geometría de Bragg-Brentano es la configuración geométrica más difundida para analizar muestras en polvo, en esta técnica la muestra a analizar se coloca sobre un disco ubicado en la cámara de medición en posición tangencial a los círculos del enfoque del detector, el haz de rayos X incide por el costado izquierdo de la muestra formando con el plano de la muestra un σ ángulo de Bragg. Al otro lado de la muestra se localiza el detector que registra la intensidad de la radiación difractada la cual es registrada como un difractograma, donde los parámetros de difracción se dan en función de la intensidad y el ángulo 2σ . La figura 3.8 muestra la configuración Bragg-Brentano [79].

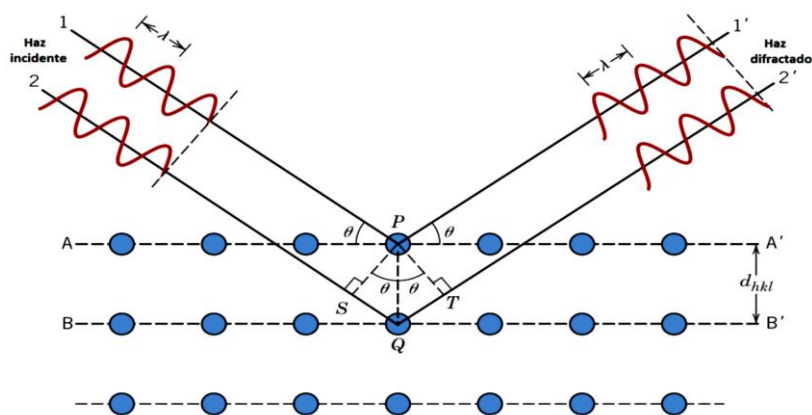


Figura 3.7 Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por una distancia interplanar d_{hkl} [56].

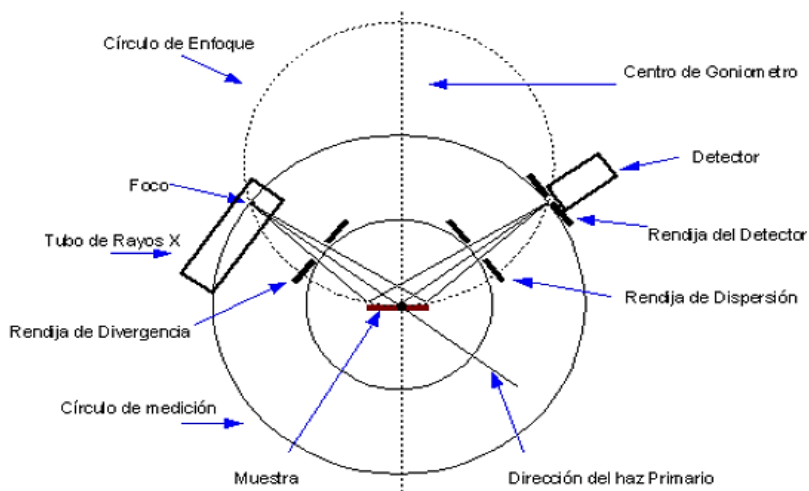


Figura 3.8. Geometría Bragg-Brentano para difracción de rayos X [79].

Para identificar las fases presentes en un difractograma obtenido a partir del análisis de difracción por rayos X de una muestra se utiliza la información de la intensidad de los picos y la ubicación de los mismos en el eje 2θ , posteriormente estas medidas son introducidas en la base de datos Powder Diffraction File (PDF) en donde se encuentra la información reportada de materiales analizados por medio de DRX [80]. Las bases de datos son elaboradas por la International Centre for Diffraction Data (ICDD), donde además para la búsqueda se pueden usar filtros con base al número de difracciones de Bragg y al número de reflexiones con mayor intensidad, todo esto con el fin de disminuir al máximo la cantidad de patrones de difracción similares [81].

3.3.2.1 Especificaciones del equipo utilizado

Para determinar el porcentaje de cristalinidad de las muestras del material compuesto con diferentes proporciones de magnetita y polietileno de alta densidad, así como para identificar las fases presentes en el material precursor (magnetita) se realizó el análisis de sus patrones de difracción. Esto, utilizando el equipo de difracción de rayos X (DRX) del Departamento de Física, de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, de marca X-Pert PRO MPD de la empresa Panalytical. El equipo maneja una longitud de onda de haz monocromático de radiación Cu-K α de 1.540598Å, con un tiempo de paso de 8 segundos y un tamaño de paso de 0.020° (2θ) en un modo continuo desde 10° hasta 70° (2θ), con un voltaje de aceleración de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. Se usó la geometría de Bragg-Brentano para realizar las medidas de DRX. El análisis de los patrones de difracción se llevó a cabo por medio del software X'Pert Highscore versión 2.1.2 elaborado por Panalytical B.V., y para la identificación de las fases presentes en el material se utilizó la base de datos PDF 2 del 2004 incorporada al programa.

3.3.3 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica utilizada para ajustar un difractograma experimental a partir de un difractograma calculado adaptando las intensidades de las diferentes reflexiones del parámetro de difracción teórico, dicho ajuste se lleva a cabo empleado la aproximación de mínimos cuadrados. Con la implementación de esta técnica se pueden encontrar los parámetros cristalográficos del material analizado. La función que se va a minimizar es llamada residuo (S_y) [82], y está dada por la ecuación:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i (obs) - y_i (cal)|^2 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Siendo $y_i (obs)$ la intensidad observada, $y_i (cal)$ la intensidad calculada en i-esimo paso y $w_i = 1/y_i$ es el peso asignado a cada una de las intensidades.

Para calcular la intensidad para cada punto $y_i (cal)$ se debe tener en cuenta las reflexiones k de cada punto que contribuye con la intensidad en un punto en específico del difractograma, más el aporte del fondo del difractograma (background), usando la ecuación 3.3:

$$y_i (cal) = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - \theta_k) P_k A + y_{ib} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde s es el factor de escala de la fase analizada para el aporte relativo de las fases individuales para el patrón general de difracción, k representa los índices de Miller; $h k l$, para una reflexión de

Bragg dada; L_k Hace referencia a los factores de Lorentz como lo son la polarización y la multiplicidad, ϕ es la función del perfil de reflexión y P_k es la función de orientación preferente que modifica la intensidad, A es el factor de absorción que depende principalmente de la geometría usada por el difractómetro, $(2\theta_i - \theta_k)P_k$ es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión, F_k es el factor de estructura para la k-ésima Reflexión de Bragg, por último y_{ib} es la intensidad del fondo en el paso i-ésimo [83].

La luz dispersada por un cristal viene determinada por la ubicación de los átomos en los planos de difracción, siendo el factor de estructura el que brinda información sobre la dispersión de todos los átomos en la celda unitaria para formar un pico de difracción respecto a los planos (hkl) de los átomos y se calcula por medio de la ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]} e^{\left[\frac{-B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde h k l son los índices de Miller para la k-ésima reflexión, N_j es la multiplicidad de la ocupación de los átomos que se refiere a la posición equivalente que ocupa el j-ésimo átomo, f_j es el factor de forma atómico del j-ésimo átomo que pondera la eficiencia relativa de la dispersión en cualquier ángulo por el grupo de electrones en cada átomo, x_i, y_i, z_i son las coordenadas fraccionarias del j-ésimo átomo del modelo, B_j es una aproximación isotrópica, λ es la longitud de onda del haz de rayos X y θ el ángulo de incidencia del mismo [83].

Empleando el programa Panalytical HighScore Plus v.3.0c se realizó el refinamiento con el fin de encontrar el porcentaje de cristalinidad del polietileno de alta densidad así como de las demás muestras de material compuesto, además se encontraron los parámetros cristalográficos de la magnetita empleada.

3.4 Caracterización morfológica: Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica de caracterización se obtienen imágenes aumentadas de una muestra que permiten conocer información acerca de su microestructura y morfología. Este tipo de microscopía se basa en el postulado de Broglie, el cual establece la dualidad onda-partícula haciendo referencia a que los electrones acelerados a muy elevadas velocidades se comportan de la misma manera que un haz de luz (ondas electromagnéticas), con una longitud varios órdenes de magnitud menor que la del espectro visible. Al incidir sobre la muestra el haz de electrones que son partículas con carga eléctrica se generan diferentes tipos de radiación que son aprovechados por la microscopía electrónica, tal y como se muestra en la figura 3.9 [84].

De los diferentes tipos de radiación resultante de la interacción del haz de electrones con el material (muestra), en la microscopía electrónica de barrido se utiliza generalmente los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. La radiación del primer tipo resulta de la interacción del haz con la banda de conducción de la muestra la cual genera imágenes de la topografía del material debido a que la distancia máxima por debajo de la superficie del material de la que pueden ser emitidos es muy pequeña. El segundo tipo de radiación es producido por la

interacción del haz con los átomos del material y su dispersión está fuertemente asociada al número atómico del átomo golpeado por los electrones acelerados.

El haz incidente al ser un conjunto de partículas con carga eléctrica, puede ser desviado por conjuntos de lentes electrostáticas o magnéticas, las cuales enfocan el haz por medio de campos con el objetivo de hacer un barrido de la muestra punto a punto dentro de un área determinada, así mismo mantener las condiciones de vacío en el equipo es fundamental para no permitir que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire y desviarse de su objetivo. En la figura 3.10 [76], se observa el esquema con los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

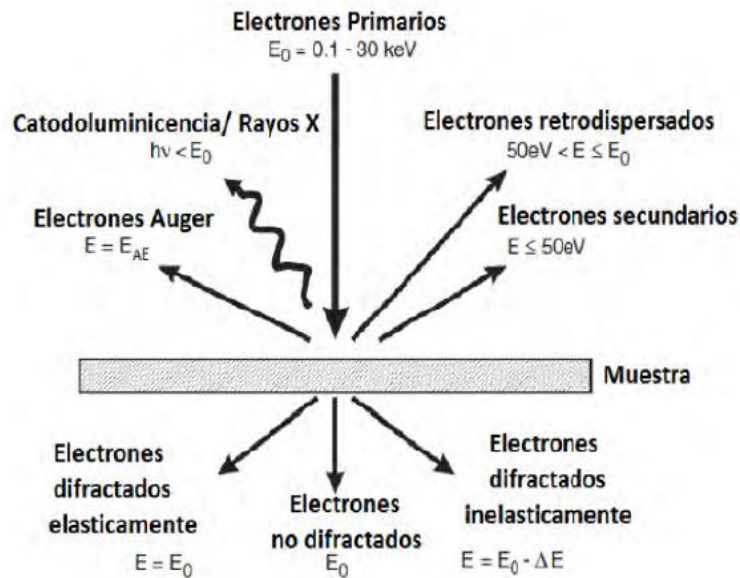


Figura 3.9. Tipos de radiación producida al incidir sobre la muestra el haz de electrones, los cuales aprovechados por la microscopía electrónica de barrido [84]

- **Sistema de emisión:** Conformado por el cañón de electrones, que proporciona una corriente electrónica de hasta 250 A con energías ajustables entre 1 y 50 keV, lentes condensadoras magnéticas, y el sistema de deflexión encargado de generar el barrido del haz de electrones.
- **Portamuestras:** Permite el movimiento de la muestra en los planos X, Y, Z y la rotación de la misma en un ángulo de 360° con inclinaciones de 0 a 90° .
- **Sistema de visualización de imagen:** Compuesta por un tubo de rayos catódicos del cual se toman las micrografías.
- **Sistema de detección:** La interacción del haz de electrones con la muestra genera diferentes tipos de emisiones las cuales se pueden analizar con un sistema de detección de electrones secundarios o retrodispersados.

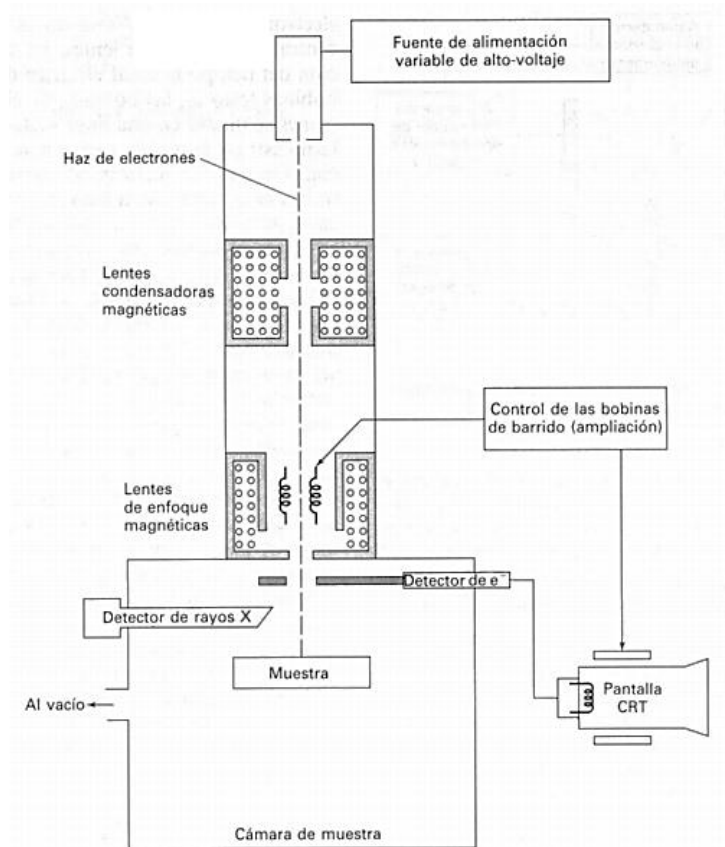


Figura 3.10. Principales componentes de un microscopio electrónico de barrido [76].

3.4.1 Especificaciones del equipo utilizado

La morfología de cada una de las muestras con diferentes porcentajes en volumen de magnetita y polietileno de alta densidad, así como la de la magnetita en polvo se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un Microscopio de Barrido FEI Quanta 200 operado en alto Vacío (3×10^{-7} torr), que consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen. Además usa un detector de electrones secundarios Everhart-Thorney (ETD) que permite destacar la morfología del material y un detector de electrones retrodispersados (SSD) que permite observar diferencias en composición. El equipo hace parte de los laboratorios interfacultades de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

3.5 Caracterización mecánica:

3.5.1 Ensayo de compresión

La resistencia es una propiedad mecánica de los materiales que está ligada a su capacidad para soportar cargas sin sufrir grandes deformaciones o sin llegar al punto de falla. Esta propiedad es inherente al material mismo y se determina a través de la experimentación. Entre las pruebas más importantes para determinar la resistencia de un material se encuentra el ensayo de compresión.

Este ensayo consiste en aplicar un esfuerzo creciente en magnitud y en sentido perpendicular a la superficie de la muestra con el fin de producir sobre está aplastamiento o rotura final, la aplicación gradual de la fuerza creciente, viene acompañada de un ensanchamiento del área transversal de la muestra, figura 3.11. Este ensayo permite determinar algunas propiedades mecánicas importantes del material como lo son el módulo de elasticidad a compresión, resistencia a la fluencia, ductilidad, máxima resistencia a compresión [70]

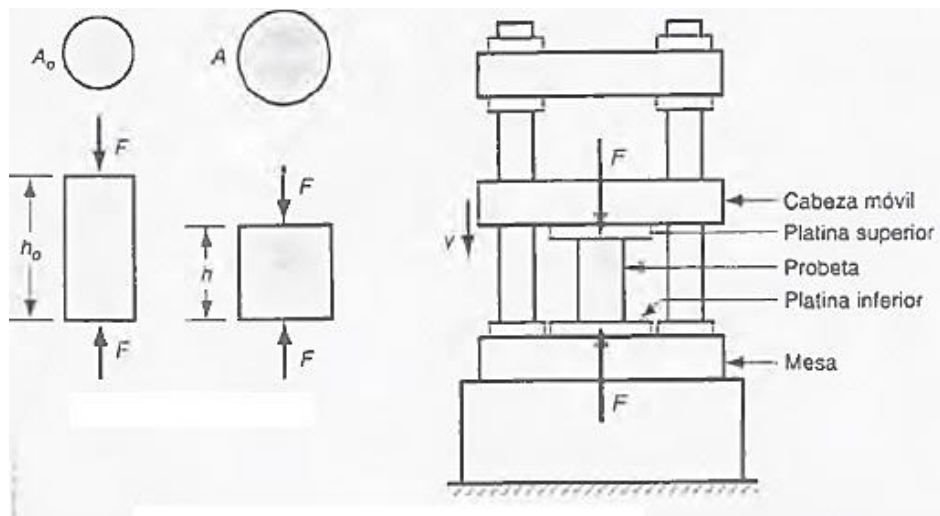


Figura 3.11. Esquema básico de un ensayo de compresión [70].

3.5.1.1 Especificaciones del equipo utilizado

Las muestras del material compuesto a base de magnetita y polietileno de alta densidad, utilizadas para el ensayo de compresión son cilindros de una altura aproximada de 15mm. Se utilizó una máquina universal de ensayos SHIMADZU AG-IS, equipada con una celda de carga de 5 kN y una velocidad de compresión de 1mm/min. La máquina hace parte de los laboratorios interfacultades de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

3.5.2 Ensayo de desgaste.

Para la evaluación del desgaste sobre materiales compuestos con una matriz polimérica en trabajos previos [85-87] se ha utilizado un montaje llamado "Pin on disc", el cual tiene como fin

medir el desgaste adhesivo de las muestras, y cuyo principio de funcionamiento es el mismo que el empleado en el presente trabajo: La muestra sobre la cual reposa una carga uniforme se pone en contacto con un disco giratorio de diferentes rugosidades superficiales, las muestras se pesan antes y después del ensayo con el fin de conocer valores como la intensidad de desgaste o la tasa de desgaste específico [85]. La principal diferencia radica en la tecnología instrumental usada para detectar los cambios dimensionales de la muestra.

El desgaste adhesivo ocurre entre dos superficies que se encuentran en contacto con la suficiente fuerza para causar la remoción de material de la superficie más blanda. El contacto inicial entre las superficies ocurre en determinados puntos de contacto debido a la rugosidad de ambas, de tal manera que la fricción y el desgaste de las superficies se originan en estos sitios. Cuando se aplica una carga de compresión, los puntos de contacto se deforman plásticamente y se adhieren parcialmente, posteriormente y a medida que se deslizan las superficies, las uniones se rompen produciendo el desprendimiento de partículas de la superficie más blanda. Estas partículas pueden ser transferidas de una superficie a otra o ser liberada como partícula de desgaste.

A pesar de que procedimientos similares al desarrollado en el presente trabajo, hacen referencia a un ensayo de desgaste adhesivo, algunas de las partículas desprendidas durante la realización de este pueden quedar atrapadas en la interface de las superficies actuando como un tercer cuerpo que produce además, desgaste abrasivo entre las superficies.

Para realizar el ensayo de desgaste se implementó el montaje experimental usado en [88], figura 3.12, el cual consta de un motor con un disco giratorio de 7 cm de diámetro y una lija adherida a este de 180 gránulos x cm². El motor usado se aseguró a un soporte universal mediante una pinza con nuez, a una distancia de aproximadamente 2 mm se ubicó un tubo de aluminio de 1.96 cm de diámetro y de una altura aproximada de 7 cm dentro del cual se ubica la muestra cilíndrica del material a analizar, sobre la muestra se colocó una pesa de 100 gramos con el fin de aplicar una fuerza uniforme y perpendicular en todas las mediciones.

El valor de la medida de la intensidad de desgaste en masa I_G se obtuvo a partir de la expresión [89]:

$$I_G = \frac{G_f - G_i}{L_F} \quad \text{Ec. 3.5}$$

En donde G_i es el valor de la masa de la muestra antes de someterla al proceso de desgaste por fricción y G_f es el valor de la masa en gramos luego de someterla a la prueba, L_F representa la trayectoria por la muestra durante la prueba de desgaste en metros.

La tasa específica de desgaste W_c para las muestras se calcula a partir de la expresión:

$$W_c = \frac{\Delta m}{\rho L d} \quad \text{Ec. 3.6}$$



Figura 3.12. Montaje empleado para medir el desgaste de las muestras [88].

Donde Δm es la diferencia de peso de las muestras, antes y después del ensayo en gramos, ρ la densidad de cada una de las muestras en kg/m^3 , L es la carga aplicada en Newtons y d la distancia de deslizamiento en metros. La tasa específica de desgaste se define como la pérdida del volumen de la superficie desgastada por unidad de distancia deslizada y por unidad de carga normal aplicada que se expresa en unidades de $\text{m}^3/\text{N m}$ [85].

Las muestras cilíndricas empleadas para este ensayo se sometieron a un tiempo de desgaste de 2 minutos con una velocidad angular del disco de 7.02 rad/seg.

3.6 Caracterización Magnética: Medidas de Magnetización a temperatura ambiente y en función de la Temperatura.

La magnetización de una muestra de material se obtiene por medio de la medición de su momento magnético en función del campo aplicado o en función de la temperatura, dichos valores se dividen entre el volumen o la masa de la muestra utilizada. Para la medida del momento magnético en función del campo aplicado se parte de un campo de magnitud cero, el cual se incrementa hasta un valor máximo, posteriormente el campo invierte su magnitud hasta llegar primero a cero y continuar hasta un valor igual al valor máximo pero de magnitud negativa, finalmente el campo cambia de nuevo su polaridad a positiva pasando de nuevo por cero, hasta llegar al valor máximo positivo del inicio. De esta manera se obtiene la curva de histéresis del material.

Por otro lado procedimientos conocidos como Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC) permiten obtener la medida del momento magnético de la muestra de material en función de la

temperatura. La técnica ZFC consiste en enfriarla a bajas temperaturas sin presencia de campo magnético, en seguida se aplica un campo y se va aumentando la temperatura (grados Kelvin) mientras se realiza la medida. A diferencia del anterior procedimiento en el FC el sistema se enfría en presencia de un campo magnético y se puede realizar la medida durante el enfriamiento (FCC: Field Cooled Cooling), como durante un posterior calentamiento (FCW: Field Cooled Warming).

A partir del momento magnético que presenten las muestras del material al estar expuestas a un determinado campo constante en función de la temperatura se puede determinar su susceptibilidad magnética χ .

3.6.1 Especificaciones del equipo utilizado

Las medidas de magnetización a temperatura ambiente y en función de la temperatura manteniendo un campo constante se efectuaron empleando un magnetómetro VersaLab 3 Tesla, Cryogen-free PPMS (Physical Property Measurement System) de Quantum Design. Este equipo de medición es una plataforma de caracterización de materiales con una cámara criogénica con un rango de temperatura de 50 a 400K.

Al igual que con todos los instrumentos de Quantum Design, VersaLab es un equipo completamente automatizado con una interfaz fácil de usar que utiliza la tecnología PPMS (Physical Property Measurement System) desarrollada por Quantum Design, la cual es una arquitectura abierta, con un sistema de temperatura y campo variable que permite realizar una variedad de mediciones automatizadas.

El magnetómetro consta principalmente de dos partes, el sistema criogénico superaislado que usa gas Helio para su enfriamiento y el sistema de control constituido por el ordenador que gobierna los controladores encargados de la traslación de la muestra, las fuentes de corriente, la dosificación del gas y demás sistemas de instrumentación de temperatura.

El portamuestras con el espécimen de estudio está contenido en la varilla de sujeción muestras y se ubica en el medio de un campo magnético constante, mientras el motor transmite un movimiento lineal a la muestra en torno al centro de las bobinas sensoras que captan el cambio en el flujo magnético producido por dicha vibración, de esta forma las bobinas sensoras producen una señal que es proporcional a la magnetización de la muestra, ver figura 3.13.

El equipo VersaLab trabaja en un rango de temperaturas que va desde los 50 hasta los 400 grados Kelvin, con un rango de campo magnético de ± 3 Tesla, una resolución de 60 mOe, con una velocidad de respuesta de 0.1 to 300 Oe/s, con una sensibilidad de $<10^{-6}$ emu o 0.5% con un 1s promedio [90]. El equipo utilizado se encuentra en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, sede Tunja, a cargo del grupo de Investigación en Física de Materiales.

Se tomaron medidas de magnetización a temperatura constante para la magnetita en polvo y muestras del material compuesto con una proporción en volumen del 10%, 20%, 30%, 35% y 40% de magnetita, con un campo variable de ± 3 Tesla. Posteriormente y aplicando un campo constante de 0,05 y 0,3 Teslas se tomaron medidas de magnetización en función de la temperatura (50-300K).

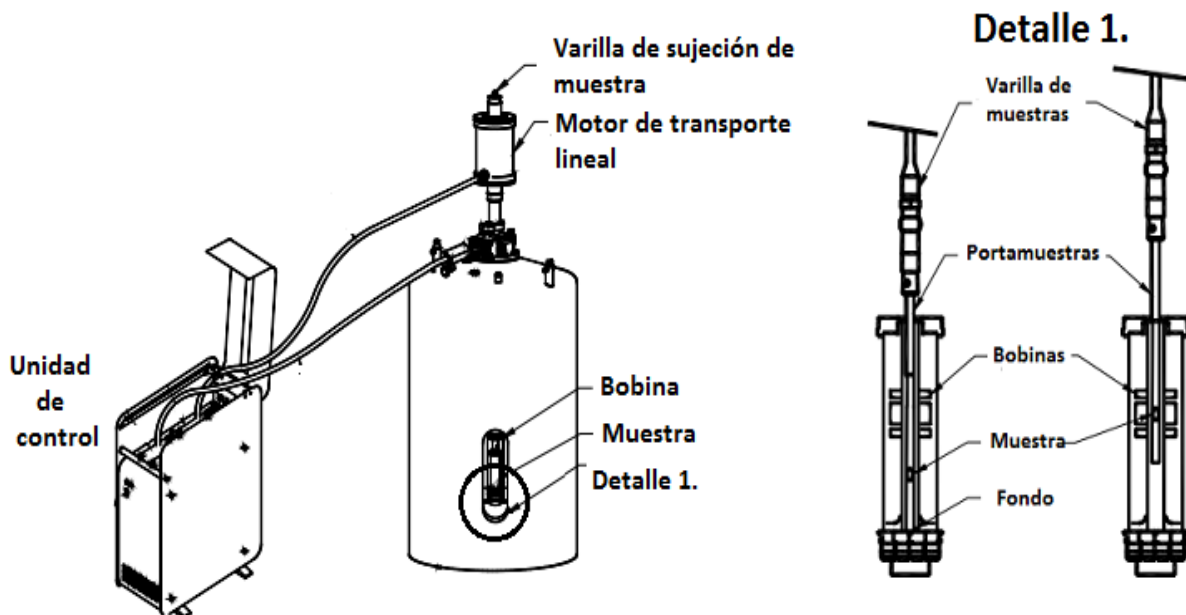


Figura 3.13. Esquema con los Componentes básicos del equipo Versalab PPMS, junto con un detalle de la varilla de sujeción de muestras [90].

3.7 Caracterización Eléctrica:

3.7.1 Medidas de polarización eléctrica.

Las medidas de polarización eléctrica se realizaron a través del sistema de medida de tierra virtual, el cual permite realizar la medición de la corriente que fluye a través de la muestra en vez del voltaje que se le aplica. Para el montaje experimental la muestra se conecta en serie con un circuito de medida conformado por un amplificador de transimpedancia y un circuito integrador, ver figura 3.13. El amplificador de transimpedancia transforma una corriente de entrada en un voltaje proporcional a esta. Esta configuración permite que la carga que fluye atravesando la muestra como consecuencia del voltaje aplicado se acumule a través del circuito integrador. El voltaje de salida del integrador se cuantifica y es traducido en los resultados mostrados por el software, y que permite analizar la polarización del material. Esta configuración se puede considerar como un capacitor ferroeléctrico y un capacitor lineal conectados en serie, que a su vez se encuentran conectados con dos resistores en serie, de manera tal que la tensión eléctrica aplicada al sistema por efecto del voltaje aplicado es igual sobre el capacitor ferroeléctrico y sobre la resistencia conectada en serie con el integrador encargado de medir la señal [91].

La magnitud del vector de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado se expresa por medio de las unidades ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) y se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$|\vec{P}| = \frac{\mu c}{cm^2} = \frac{Q}{A} = \frac{C * V}{A} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde, C es la capacitancia de prueba, V el voltaje aplicado, A el área de la muestra y Q la carga almacenada en el material.

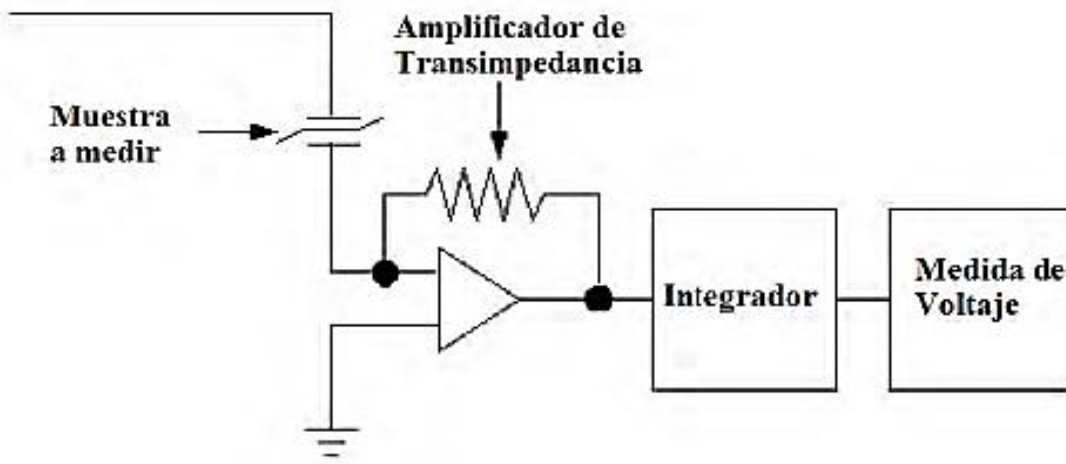


Figura 3.14. Sistema de medida de tierra virtual [92].

La curva de polarización eléctrica P-E de una muestra, es un gráfico de la polarización (P) en función del campo eléctrico (E) o el voltaje (V) aplicado a la muestra a una frecuencia dada. La interpretación y significancia de esta medida puede ser más fácil de entender a partir de las curvas de polarización características de algunos dispositivos lineales simples, figura 3.15 [93]. Para un condensador lineal ideal la curva de polarización es una línea recta cuya pendiente es proporcional a la capacitancia (figura 3.15a), puesto que la carga está en fase con el voltaje. Para una resistencia ideal la curva P-E es un círculo con centro en el origen, ya que la corriente y el voltaje están en fase y (figura 3.15b). Si estos dos componentes se combinan en paralelo (resistencia y capacitor lineal), se obtiene una curva P-E como la mostrada en la figura 3.16c, que se relaciona al comportamiento de un condensador con pérdidas, donde la pendiente proporcional a la capacitancia y el área dentro del bucle es proporcional a la tangente de pérdida del dispositivo. Finalmente la curva P-E para los dispositivos menos ideales como los materiales ferroeléctricos no lineales se asemeja a la mostrada en la figura 3.16d [93].

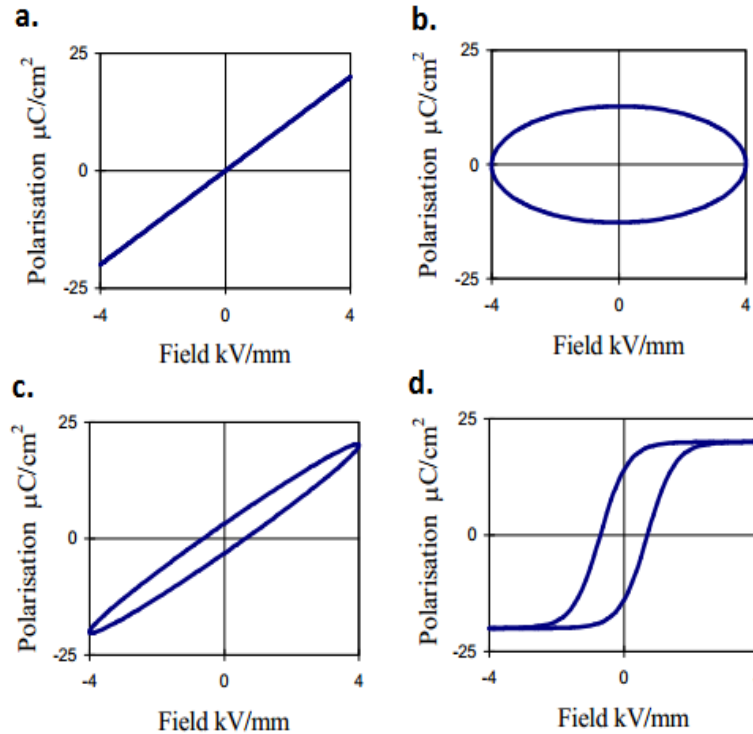


Figura 3.16. Curvas de polarización eléctrica característica de algunos dispositivos. **a)** condensador lineal (dieléctrico ideal). **b)** resistencia (material conductor). **c)** Condensador y resistencia en paralelo (dieléctrico con pérdidas). **d)** Material ferroeléctrico [93].

3.7.1.1 Especificaciones de equipo utilizado.

Para el análisis de la polarización eléctrica de las muestras del material compuesto con diferentes concentraciones de volumen de magnetita y polietileno de alta densidad, se utilizó el Polarímetro de Radiant Technologies INC modelo PHVA10- OP110, cuyo software de recolección de datos es el Vision versión 3.1. El equipo se encuentra localizado en laboratorio del Grupo de Investigación de Nuevos Materiales en la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

Se realizaron medidas de polarización en función del voltaje aplicado con diferentes intervalos, debido a que al aumentar la concentración de magnetita en las muestras, estas variaban su comportamiento dieléctrico, además al tornarse más conductoras las muestras con mayor porcentaje en volumen de refuerzo, la integridad del equipo se ponía en riesgo. Por tal razón las medidas para los compuestos con 0% y 10% en proporción en volumen de magnetita, se tomaron intervalos de 100V-1000V con incrementos de 100V, para el compuesto con 20% en proporción en volumen de magnetita se tomó un intervalo de 100V-900V con incrementos de 100V, para el compuesto con 30% en proporción en volumen de magnetita se tomó el intervalo de 10V-230V con incrementos de 20V, para el compuesto con 35% en proporción en volumen de magnetita se tomó un intervalo de 10V-100V con incrementos de 10V y para el compuesto con 40% en proporción en volumen de magnetita se tomó un intervalo de 10V-90V con incrementos de 10V. Cada una de las medidas se realizó utilizando una onda triangular bipolar con un periodo de 50 ms.

3.7.2 Caracterización Eléctrica: Medidas de resistividad volumétrica y curvas I vs V a temperatura ambiente.

Para las mediciones de resistividad volumétrica, así como la determinación de las curvas I vs V a temperatura ambiente de las muestras del material compuesto se utilizó el Electrometer/High Resistance Meter 6517A de Keithley junto con su accesorio el MODEL 8009 Resistivity test fixture.

El electrómetro Keithley 6517A es un equipo apto para hacer mediciones eléctricas de muestras de materiales aislantes en un amplio margen de escalas: mediciones de corriente, de voltaje, de resistencia y de carga. Mientras que el Model 8009 test fixture es un accesorio del electrómetro (figura 3.17), y que estando conectado a este permite tomar medidas de resistividad volumétrica y superficial de las muestras empleando el método para la medición de resistividades volumétricas y superficiales contempladas en la norma ASTM D-257 [69,94]. Estos equipos, resultan ser una solución para mediciones de resistividades altas con elevada precisión del orden de hasta 10^{18} Ωcm para las volumétricas y 10^{17} Ω para las superficiales, además de estar en la capacidad de sensor corrientes de hasta 10^{-12} A.



Figura 3.17. Electrómetro y modelo 8009.

El accesorio 8009 test fixture es una cámara aislada compuesta por dos electrodos de acero inoxidable sobre los cuales se aplica la diferencia de potencial proveniente de la fuente de voltaje del electrómetro Keithley 6517A, ver figura 3.18.

Para medir la resistividad volumétrica de la muestra se aplica sobre esta una diferencia de potencial a través de los electrodos, siendo medida la corriente que circula a través de ella, ver figura 3.18. Posteriormente el electrómetro Keithley 6517A procesa el valor del voltaje y la corriente medida para mostrar en pantalla el valor de la resistividad volumétrica al hacer circular una corriente a partir de un de la muestra. Por su parte, para obtener la curva I vs V del material, el electrómetro puede ser programado para mostrar en pantalla los valores de la corriente circulante por la muestra, a medida que el voltaje aplicado entre los electrodos es variado.

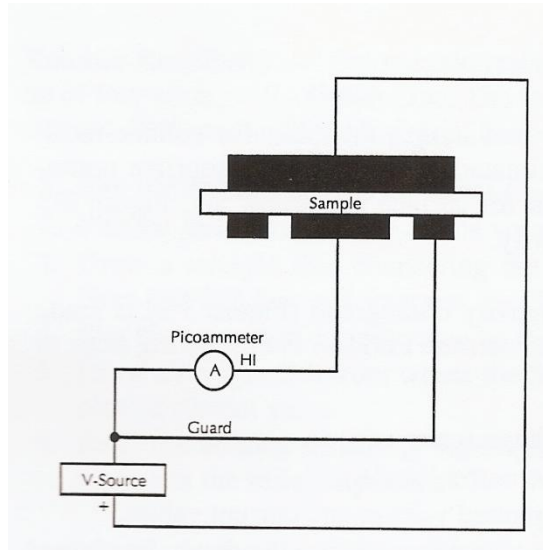


Figura 3.18. Técnica de medida para obtener la resistividad volumétrica del material [94].

3.7.2.1 Especificaciones de equipo utilizado.

El electrómetro Keithley 6517A está en la capacidad de tomar medidas de voltaje y corriente en DC de $1\mu\text{V}$ hasta 210 V y de corrientes del orden de los pA, medidas de carga desde 10fC hasta $2.1\mu\text{C}$ y medidas de resistencia desde 10Ω hasta $210\text{T}\Omega$. Además, este conectado al model 8009 test fixture está en la capacidad de realizar medidas de resistividad volumétrica desde 10^3 Ohm-cm hasta 10^{18} Ohm-cm, así como medidas de resistividad superficial con un rango de 10^3 Ohm hasta 10^{17} Ohm. Las muestras que se someterán a estas medidas de resistividad utilizando el Model 8009 deben tener un espesor máximo de 3.2mm y ser de un diámetro menor al diámetro de los electrodos, los cuales tienen un diámetro de 54mm.

Se prepararon probetas cilíndricas de 12mm de diámetro con un espesor de 1 mm para las diferentes muestras, desde el polietileno puro hasta una proporción en volumen del 40% en magnetita. Se aplicó un voltaje de polarización de 25V durante 60 segundos a cada muestra para las medidas de resistividad volumétrica. Las curvas de I vs V a temperatura ambiente para los compuestos con contenidos en volumen de magnetita del 10 al 40%, se obtuvieron tras aplicar una rampa de voltaje de -45V a 45V DC, con incrementos de 5V.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 Caracterización estructural: difracción de rayos X (DRX)

En esta sección mediante la técnica de difracción de rayos X y los difractogramas obtenidos se realiza el análisis estructural y la identificación de las fases presentes en las muestras, y precursores. Las fases varían de acuerdo al porcentaje de magnetita utilizado y la temperatura de extrusión empleada.

Previo a la síntesis de las muestras con diferentes proporciones en volumen de los precursores, se identificaron de manera semicuantitativa las diferentes fases presentes en la magnetita en polvo usando el programa HighScorePlus 3.0c., junto con la base de datos PDF 2 del 2004, figura 4.1. A través de este análisis se encontró que el polvo de magnetita está compuesto por dos fases diferentes, con un porcentaje en peso aproximado de 12,9% de hematita y 87,1% de magnetita. La hematita (Fe_2O_3) al igual que la magnetita es un óxido de hierro, pero se caracteriza por ser de los minerales de este tipo el más estable, con elevada resistencia a la corrosión, bajo costo, propiedades semiconductoras, nula toxicidad y es comúnmente conocida como un material antiferromagnético [95]. La presencia de esta fase y su influencia en las propiedades, especialmente en las magnéticas, del material compuesto se estudiarán en los siguientes capítulos.

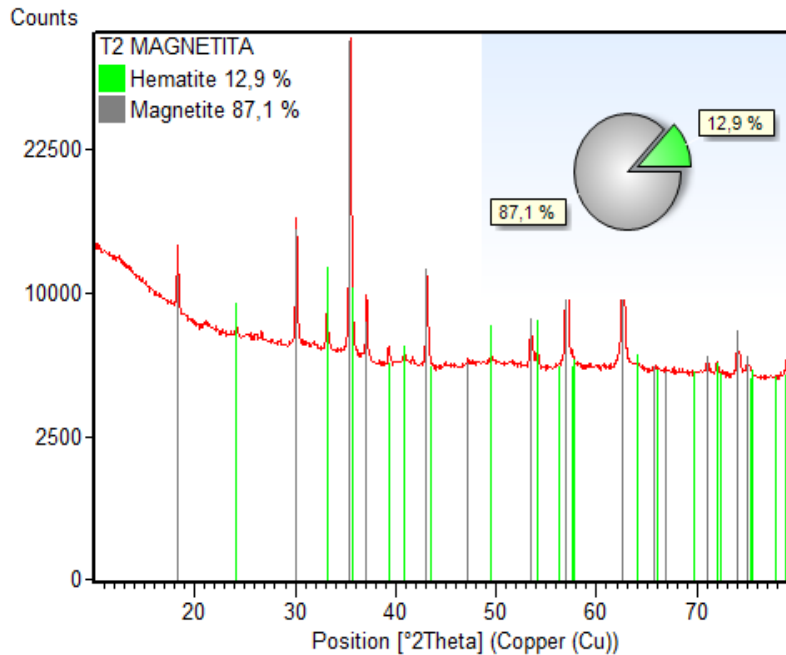


Figura 4.1. Porcentaje en peso de las diferentes fases presentes en el precursor de magnetita en polvo usado para la síntesis de las muestras.

Las reflexiones características de la hematita ubicadas en la posición 2θ son: 24.182° , 33.205° , 35.67° , 39.341° , 40.910° , 50.533° , 54.149° y 72.065° . En el caso de la magnetita las reflexiones están ubicadas en: 18.28° , 30.08° , 35.43° , 37.071° , 43.070° , 53.43° , 56.95° , 62.546° , 70.95° y 73.992° . La magnetita posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, mientras que la hematita pertenece al sistema cristalino hexagonal.

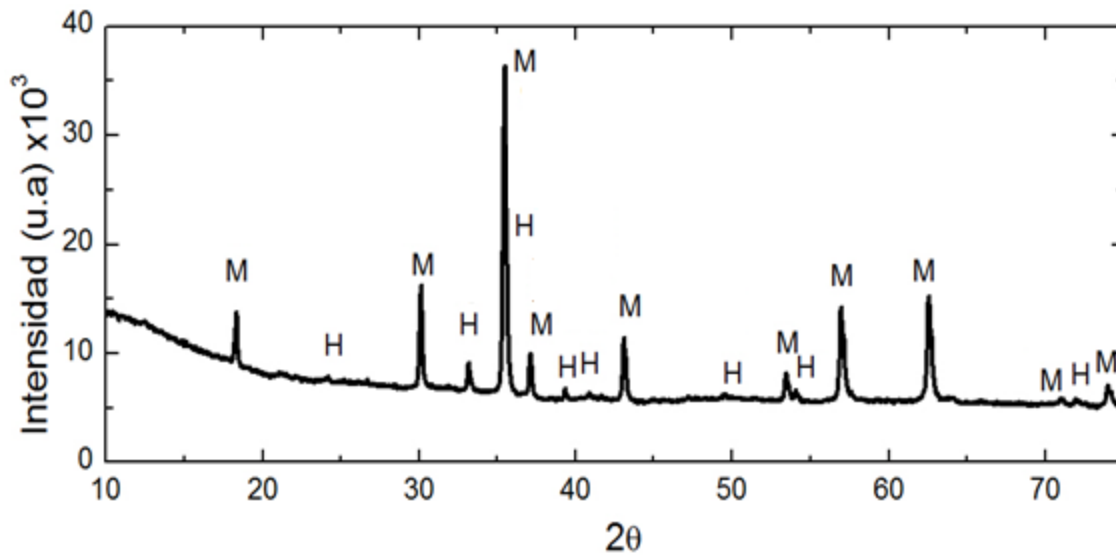


Figura 4.2. Patrón de difracción del precursor magnetita en polvo. Se identifican los picos característicos de la fase hematita (H) y magnetita (M).

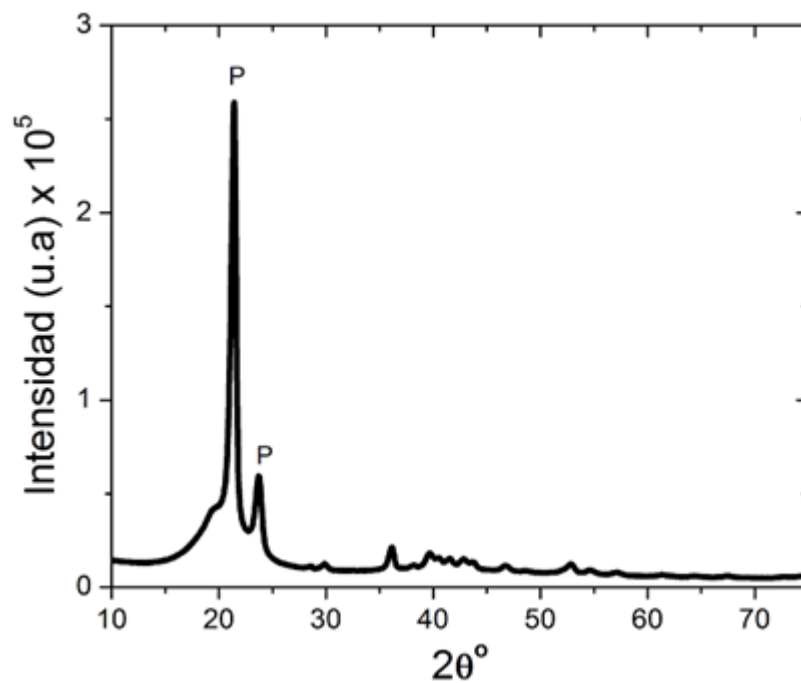


Figura 4.3. Patrón de difracción del polietileno de alta densidad (HDPE). Se identifican los picos característicos de dicha fase (P).

Por su parte el Polietileno de alta densidad (PEAD o HDPE) usado para la síntesis de las muestras se caracteriza por ser un polímero semicristalino de acuerdo a lo evidenciado en el difractograma de la figura 4.3, donde coexisten las regiones amorfas y las regiones cristalinas formadas por cristales de pequeño tamaño con cierto grado de imperfección. Esta última región representada por picos bien definidos y de alta intensidad asociados con la estructura ortorrómbica del material se ubican en las posiciones 2θ de 21.419° y 23.707° respectivamente. La técnica de difracción de rayos X permite calcular y comparar el porcentaje de cristalinidad (χ_c) del polietileno de alta densidad (HDPE) y el de las demás muestras, tal como se verá en los próximos numerales.

4.1.1 Comparación de los patrones de difracción y análisis semicuantitativo de las muestras.

Posterior al análisis semicuantitativo de los precursores se procede con el análisis de cada una de las muestras de acuerdo a las diferentes proporciones en volumen del polietileno de alta densidad (HDPE) y magnetita pulverizada adicionadas. Los patrones de difracción de cada una de las muestras se pueden ver en la figura 4.4. Se puede observar como los patrones de difracción del HDPE (4.4a) y la magnetita pulverizada (4.4g) presentan perfiles diferentes. En la primera figura se muestran tan solo dos picos definidos que descansan sobre la zona amorfa del polímero, mientras que en la segunda se pueden observar múltiples picos estrechos y bien definidos propios de una muestra cristalina. Por su parte en las demás muestras cuyo contenido varía de un 10% a un 40% en volumen de magnetita (M10-M40), se observa una progresiva disminución en la intensidad tanto de los picos característicos del HDPE ubicados en la región 2θ de 21.419° y 23.707° , como de la zona amorfa que hace parte del relieve comprendido entre 17° - 21° 2θ . Dichos picos se reducen notoriamente en los difractogramas de las muestras M35 (4.4e) y M40 (4.4f), respectivamente. Además, se presenta un incremento paulatino en los picos característicos de las fases cristalinas (hematita y magnetita) de los cuales se pueden resaltar aquellos que se encuentran en la región 2θ de: 33.205° , 35.43° , 37.071° , 43.070° , 56.95° y 62.546° .

Se puede concluir, entonces, que hay una transición amorfo-cristalino entre las muestras al ir aumentando el contenido en volumen de magnetita, ya que va disminuyendo el tamaño y la intensidad de la zona amorfa y los picos característicos del polímero, figura 4.4. También se incrementa la intensidad y el número de picos cristalinos, todo esto es reafirmado al hacerse el cálculo de porcentajes cristalinos (χ_c) para cada una de las muestras. Se puede deducir además que la plena identificación de todos los picos, así como su aumento o reducción a lo largo de todos los difractogramas de la figura 4.4 deja en evidencia que el HDPE y la magnetita nunca reaccionan entre si conformando una nueva fase y por ende picos nuevos.

El análisis semicuantitativo de cada una de las muestras llevado a cabo por medio del programa HighScorePlus 3.0c. y la base de datos PDF 2 del 2004, presenta además, la variación en porcentajes en peso de las fases contenidas (hematita y magnetita). Este comportamiento ayuda a explicar entre otras cosas el comportamiento magnético de las muestras hechas a partir del material compuesto. En la tabla 4.1, se muestran los resultados del análisis semicuantitativo para

cada una de las muestras. La designación de las muestras con diferentes contenidos en volumen de magnetita se hizo de acuerdo a la tabla 3.2.

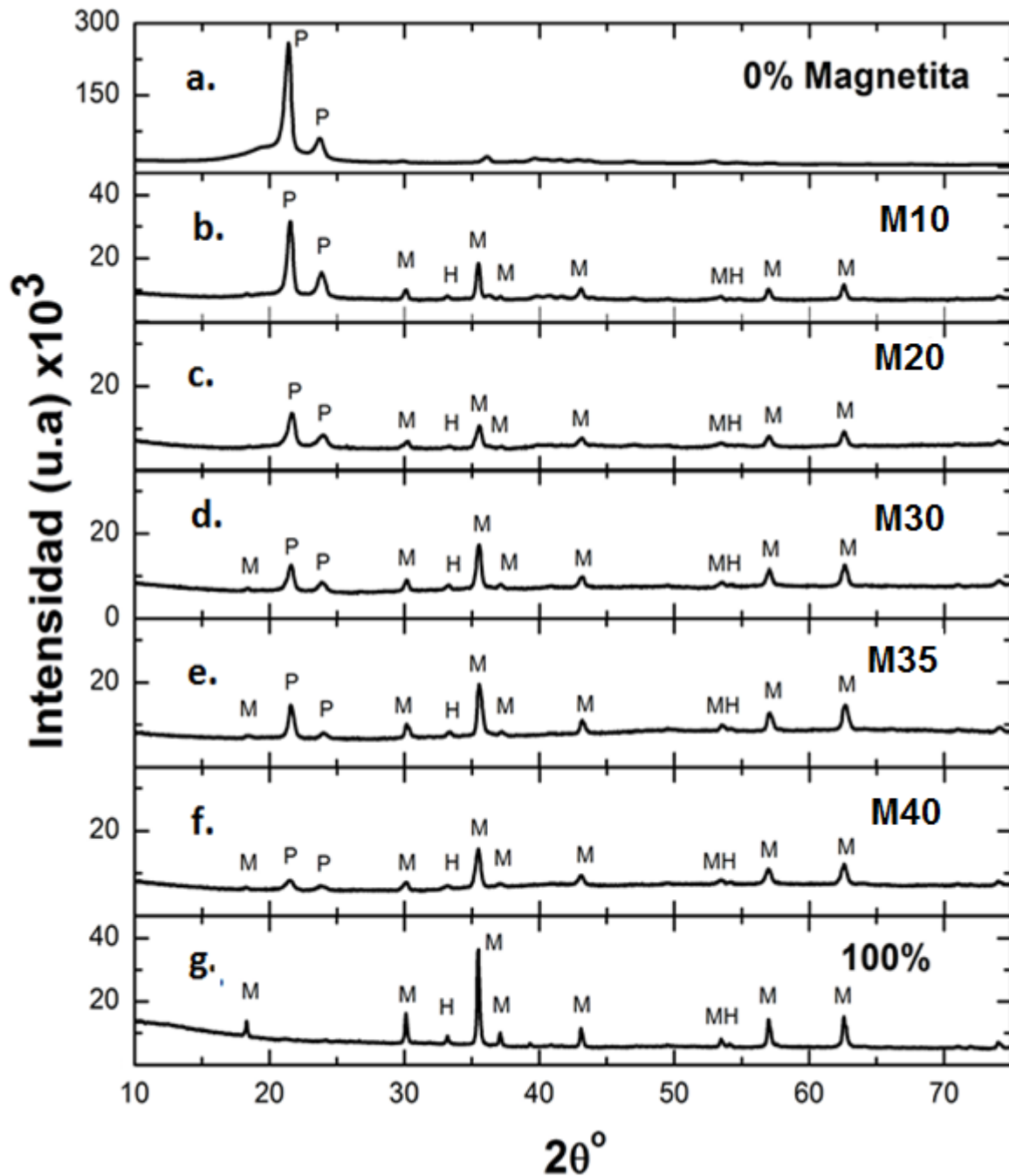


Figura 4.4. Patrones de difracción para todas las muestras con diferentes porcentajes en volumen de magnetita en polvo **b)** 10% **c)** 20% **d)** 30% **e)** 35% **f)** 40%. Patrones de difracción de los precursores: **a)** 100% polietileno de alta densidad, y **g)** 100% magnetita.

Porcentaje en volumen de magnetita en la muestra (%)	Porcentaje en peso Fase Hematita según análisis DRX. (%)	Porcentaje en peso Fase Magnetita según análisis DRX. (%)
10	34.1	65.9
20	39.9	63.1
30	24.7	75.3
35	20.8	79.2
40	20.1	79.9
100	12.9	87.1

Tabla 4.1. Distribución en porcentajes en peso de las fases presentes en cada una de las muestras del material compuesto según el análisis semicuantitativo, donde se varía el porcentaje en volumen de magnetita en la muestra.

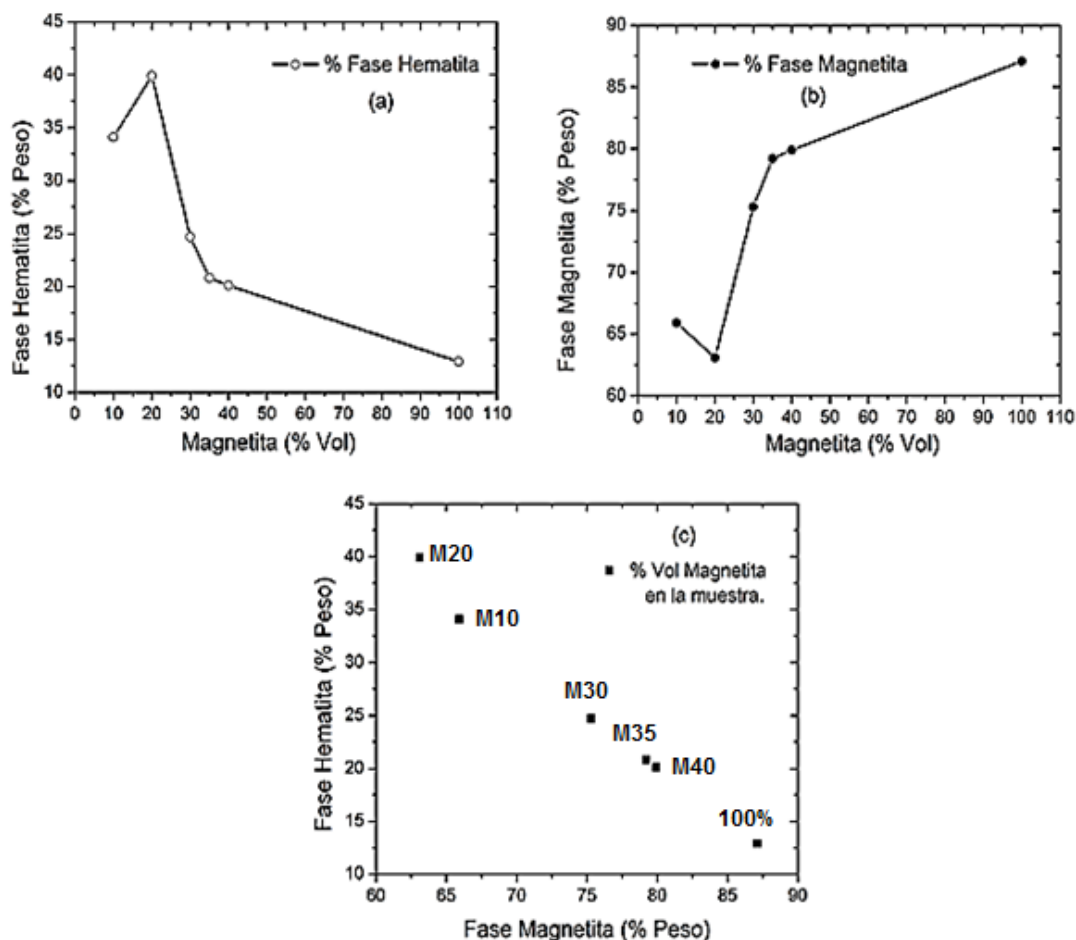


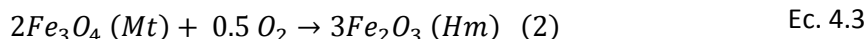
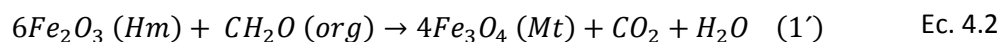
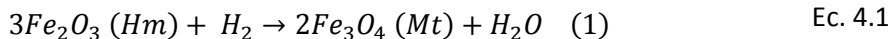
FIGURA 4.5. a) Variación del porcentaje en peso de la fase hematita con respecto a la variación en volumen del precursor magnetita en la muestra. b) Variación del porcentaje en peso de la fase magnetita con respecto a la variación en volumen del precursor magnetita en la muestra. c) Variación simultanea de las dos fases respecto al % en volumen de magnetita de la muestra, para esta curva la designación de las muestras se hizo en base a la tabla 3.2.

Tal y como se muestra en la tabla 4.1, la presencia de las fases de magnetita y hematita se mantienen en todas las muestras, puesto que conforman la magnetita en polvo usada como materia prima. Por otro lado, todas las muestras y en especial M10 y M20, contienen un porcentaje en peso de fase de hematita mucho más alto (34,1%-39,9%) y un porcentaje en peso de la fase de magnetita mucho más bajo (65,9%-63,1%) que el mismo precursor, el cual posee un porcentaje en peso de 12,9% y 87,1% respectivamente en cada una de las fases. Esto confirma la tendencia en el aumento del porcentaje en peso de la fase hematita en las muestras a medida que se disminuye el porcentaje en volumen de magnetita adicionada a la matriz plástica, figura 4.5.

Los incrementos en el porcentaje en peso de la fase de hematita se relacionan directamente con la etapa de fabricación de las muestras, donde influyen factores como el peso en gramos de los precursores, así como las temperaturas de extrusión (capítulo 3, numeral 3.2, tabla 3.4 y tabla 3.5). Ya que a temperaturas elevadas se favorece la reacción de oxidación que transforma la magnetita en hematita como se explicara a continuación.

La conversión de magnetita a hematita y viceversa es muy usual en la naturaleza, por ser estas dos fuentes minerales de hierro abundantes en la tierra. En casi todos los tipos de rocas donde se producen óxidos de hierro, la sustitución mutua de magnetita y hematita se lleva a cabo [96] a través de reacciones redox (reducción oxidación) y reacciones hidrotérmicas en medios acuosos [97].

La hematita ($Fe_2^{III}O_3$) contiene tan solo hierro con un estado de oxidación Fe^{III} (férrico) lo que la hace estable ante la presencia de oxígeno, pero se reduce a magnetita en presencia de hidrogeno o materia orgánica siguiendo las reacciones mostradas en las ecuaciones 4.1 y 4.2. Por su parte la magnetita ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$) contiene hierro en dos estados de oxidación Fe^{III} y Fe^{II} (férrico y ferroso) siendo más inestable en presencia de oxígeno, produciendo su transformación a través de una reacción de oxidación a hematita, como se muestra en la ecuación 4.3 [97]:



Solo bajo condiciones de equilibrio termodinámico en estado natural pueden coexistir simultáneamente la magnetita y la hematita, a una presión y una temperatura determinada.

Tras la extrusión del material compuesto en el presente trabajo hay un evidente crecimiento del porcentaje en peso de la fase hematita en las muestras, tabla 4.1, debido a una reacción de oxidación de la magnetita. Trabajos previos se refieren a la transformación de magnetita-hematita por medio de reacciones de oxidación [98,99]. En estos la magnetita en polvo se somete a temperaturas por encima de los 300°C y en algunos casos son expuestas simultáneamente a atmosferas de nitrógeno [98], con el fin de observar las transiciones de fase que en esta se producen. Se recalca en algunos de estos trabajos [97,98], que existe una transición por oxidación

de la magnetita a una fase intermedia llamada *maghemita* (incluso a **temperatura ambiente**) antes de completar su transformación a hematita [98]. La fórmula química de la maghemita es γ - Fe_2O_3 y al igual que la magnetita tienen estructura tipo espinela, es ferrimagnética y tienen la misma apariencia, por lo que se deben diferenciar con las apropiadas caracterizaciones químicas, magnéticas o espectroscopias de Mössbauer [97]. Cuando se somete a atmósferas de N_2 la presencia de este gas desplaza el aire y el vapor de agua necesarios para la oxidación magnetita-maghemita con el consecuente cambio estructural inmediato a hematita. Mientras que bajo atmósferas de oxígeno la transformación de magnetita a hematita se completa a temperaturas entre los 370°C - 500°C [97]. Por medio de difracción de rayos X se detectan picos propios de la fase hematita a temperaturas por debajo de los 300°C como fue evidenciado en el presente trabajo, vale la pena destacar que dicha transformación es un proceso independiente del tiempo [98,99].

La transición de la fase magnetita a hematita por medio de una reacción de oxidación incluye un cambio en la estructura cristalina de cúbica centrada en las caras a hexagonal compacta, con cambios de dirección en la subred de oxígenos, mientras que en la subred de hierros ocurre redistribución de los cationes con cambio en su concentración a través de procesos de difusión. Este análisis indica que la difusión de iones de hierro en la magnetita predomina sobre la transferencia de masas de oxígeno en la fase sólida [99]. A medida que la reacción de oxidación sucede el producto (hematita) va cubriendo la superficie del reactivo (magnetita) transportando iones de Fe^{2+} a lo largo de los límites de grano.

Debido al método de fabricación de las muestras y a la máquina empleada, se incrementó notablemente la temperatura para la extrusión de las mezclas con contenido de magnetita, respecto al HDPE puro, tabla 3.5, con el fin de aumentar la fluidez de la mezcla. El incremento es de 90 a 100°C por zona, este aumento posiblemente se podría reducir con una zona adicional de calentamiento en la extrusora monohusillo o utilizando una extrusora de doble husillo [71-73]. Este incremento de temperatura en trabajos anteriores también se ha llevado a cabo para la fabricación de polímeros reforzados con magnetita [4], donde por ejemplo, se usaron métodos como la inyección de plásticos llegando a temperaturas de hasta 270°C sin reportarse ningún daño en el polímero.

Con el rango de temperaturas empleadas para la extrusión y por medio de la evaluación semicuantitativa de las fases, se detectó un aumento del porcentaje en peso de la fase hematita contenida dentro de la magnetita usada como material de refuerzo en todas las muestras. Partiendo de un porcentaje en peso del 12.9% presente en el precursor sin mezclar, hasta llegar a un máximo de 39.9% para la muestra con un contenido en volumen de magnetita del 20% (M20), como previamente se había descrito en esta misma sección. Un análisis comparativo más cuidadoso de la tabla 3.4 y la tabla 4.1, permite advertir una clara tendencia en el aumento del porcentaje en peso de fase hematita en las mezclas donde el peso en gramos de magnetita es menor. Es decir cuando el volumen de magnetita es menor en la muestra, el porcentaje en peso de la fase hematita contenida es mayor, tal y como se muestra en la figura 4.6.

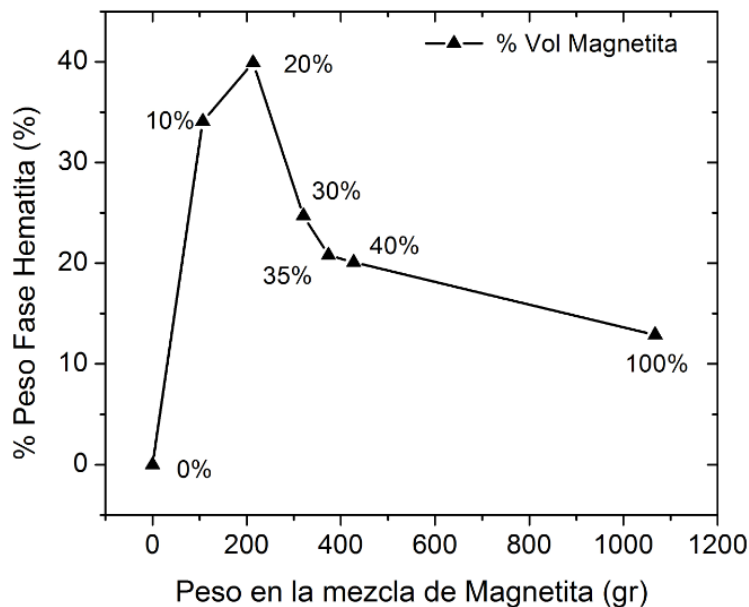


Figura 4.6. Peso de magnetita en la muestra (gr) Vs. el % en peso de la fase hematita.

El proceso térmico durante la extrusión que induce la reacción de oxidación de parte de la magnetita en hematita, se lleva a cabo en mayor proporción en aquellas muestras que contienen menos peso en magnetita tal y como lo muestra la gráfica 4.6. Una mezcla más fluida dentro de la extrusora como las obtenidas en el momento de producir el polietileno puro o las muestras M10 o M20, puede llegar a tener un calentamiento más homogéneo a lo largo del husillo favoreciendo la reacción de oxidación del material particulado. Caso contrario sucede con las mezclas con contenidos mayores al 30% de magnetita (M30-M40), al ser menos fluidas debido al mayor peso de material sólido circundante en proporción al plástico fundido. Puesto que la cantidad de magnetita es mayor, aumentar la temperatura homogéneamente en toda la masa que fluye por el tornillo sin fin a las temperaturas de extrusión determinadas será más difícil y por tanto la reacción de oxidación se dará en menor proporción. Hay que tener en cuenta además, que esta transformación es un proceso independiente del tiempo como lo avalan trabajos anteriores [98]. Los tiempos de extrusión para las muestras preparadas son prácticamente iguales en todos los casos y se pueden observar en la tabla 3.5.

La única excepción a la tendencia que tienen las muestras en disminuir el porcentaje en peso de la fase de hematita en la medida que se aumenta la masa en gramos de magnetita, figuras 4.5 y 4.6, se encuentra en la muestra M20. Esta posee un 39.9% de porcentaje en peso de hematita, mientras que la muestra M10 presenta un valor de 34.1%. Esto se puede atribuir principalmente a un aumento momentáneo en la temperatura (aprox.+5°C) de la Zona 1 o zona de alimentación durante la extrusión de dicha muestra, con el fin de favorecer la fluidez y evitar problemas de aglomeración de material como los mostrados en la figura 3.3.

Respecto al rango de temperaturas máximas registradas por los termopares (260°C-280°C) durante el proceso de extrusión en las tres zonas de calentamiento, se debe destacar que estas pueden llegar a ser inferiores respecto a la temperatura que lleva el material fundido a lo largo del husillo. En 2012 Abeykoon et al [75], realizaron una revisión y evaluación de los diferentes sensores encargados de medir el punto de fusión de los polímeros durante los procesos de extrusión. A través del análisis de investigaciones previas, encontraron que los sensores infrarrojos y los termopares de montaje de pared son los sensores comercialmente más usados por encima de otros más tecnificados como lo son los sensores de ultrasonido, las imágenes térmicas o técnicas de fluorescencia, todo esto debido a su costo y facilidad de implementación. Pero los sensores infrarrojos pueden ser afectados en sus medidas por el tipo de polímero a trabajar y por factores de calibración del equipo. Por su parte, los termopares de montaje de pared como los que hacen parte de la máquina usada en el presente trabajo, tienen muy bajos tiempos de respuesta a los cambios de temperatura y sus medidas son susceptibles a ser afectadas por la temperatura de la pared del cilindro, puesto que reduce en gran medida el valor sensado y más aún si las velocidades de extrusión son bajas. Experimentalmente se ha reportado que las temperaturas más bajas del material que fluye por la máquina extrusora se encuentran sobre la pared del cilindro mientras que las más altas se encuentran en la periferia del husillo [75]. De tal manera que la disposición de los termopares sobre la periferia del cilindro o cañón de extrusión, figura 3.4, sensaran las temperaturas del fluido más externo circundante. La diferencia de temperaturas entre las zonas con mayor y menor temperatura aumenta al incrementar la velocidad del husillo.

Abeykoon et al, en el mismo trabajo [75], además, realizaron un experimento usando una extrusora mono-husillo con 4 zonas de calentamiento ajustadas a temperaturas de 140°-170°-185°-200°C respectivamente, donde se midieron las temperaturas de extrusión del polietileno de baja densidad (LDPE), a una velocidad de 90 rpm. Los sensores fueron montados sobre el dado y el cañón de la extrusora (sensores termopares de montaje en pared, sensores infrarrojos y mallas de termopares montadas en medio del flujo plástico). Los resultados mostraron una fluctuación de hasta el 13% de las temperaturas máximas tomadas con el termopar de pared frente a la instrumentación más exacta implementada (mallas de termopares montadas en medio del flujo plástico). Con esto se sustenta que las temperaturas controladas desde los pirómetros y documentadas en la tabla 3.5, pueden ser aproximaciones de la temperatura real que propicia las reacciones de oxidación de la fase magnetita en hematita. Ya que son sensadas por los termopares alejados del flujo de material más caliente y que a su vez están influenciados por la baja temperatura del cilindro y la velocidad de la extrusora.

4.1.2 Porcentaje de cristalinidad de las muestras.

La técnica de difracción de rayos X es frecuentemente utilizada en la caracterización de polímeros sobre todo en aquellos que son semicristalinos, para evaluar su grado de cristalinidad, defectos y orientaciones preferenciales, así como para el estudio de cambios estructurales por efectos de la

temperatura o técnicas de procesamiento. En los polímeros semicristalinos se distinguen principalmente la fase cristalina y la fase amorfa, en algunos casos se puede distinguir una fase intermedia como lo son las estructuras mesomórficas presentes en polímeros orientados [45]. Así pues la difracción de rayos X es la técnica más sencilla para determinar la fracción cristalina de los materiales poliméricos ya que a diferencia de otras técnicas esta se puede obtener directamente a temperatura ambiente. No es el caso del método usado por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde la muestra debe ser calentada hasta su punto de fusión mientras ocurren en su interior cambios estructurales.

Para la determinación del grado de cristalinidad numerosos métodos han sido empleados y practicados [100], siendo el método más común el de difracción de rayos X a ángulos altos o por sus siglas en inglés (WAXD) Wide Angle X-ray Scattering, donde se divide el difractograma resultante de la difracción de rayos X de las muestras en dos zonas la amorfa y la cristalina. La intensidad del haz difractado de la parte cristalina (I_c) es el área bajo los picos bien definidos de las muestras, que comprenden los dos picos principales del HDPE empleado y los picos aportados por las fases de hematita y magnetita. La intensidad del haz difractado de la zona amorfa (I_a) es el área que forma un relieve más amplio entre la región 17° - 21° de 2θ y que está por encima del background o fondo de los difractogramas, esta zona es aportada por el HDPE. Finalmente, el $\% \chi_c$ o porcentaje de cristalinidad se calcula como el coeficiente resultante de dividir el área de los picos cristalinos (I_c) en el área total del difractograma ($I_c + I_a$) en el rango 2θ en el cual la dispersión es más intensa, ecuación 4.4:

$$\% \chi_c = \frac{(I_c)}{(I_c + I_a)} * 100 \quad \text{Ec. 4.4}$$

Para calcular tanto las áreas bajo los picos pertenecientes a la región cristalina, como del relieve de la zona amorfa de todas las muestras, se usaron funciones Lorentzianas, ecuación 4.5, usada para determinar la forma de picos estrechos de difracción. El ajuste de estas se realizó por medio del software OriginPro 8.0.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} * \frac{w}{A(x - x_c)^2 + w^2} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde y_0 es la altura inicial del pico que lo ubica por encima del background del difractograma, x_c es el centro del pico, A es el área del mismo y w es el ancho a la altura media del pico de difracción comúnmente conocido por sus siglas en inglés FWHM (Full Width at Half Maximum).

En la figura 4.7 se pueden observar las funciones Lorentzianas empleadas tanto para la aproximación de los picos cristalinos (líneas punteadas) como para la zona amorfa (círculos rellenos), con el fin de calcular el porcentaje de cristalinidad del polietileno de alta densidad a partir de su difractograma. La región amorfa presente en la muestra del polímero puro así como de las demás muestras se escogió a partir de la revisión de trabajos previos sobre el porcentaje cristalino del polietileno [101-104].

Tras variar los parámetros de la ecuación 4.5 para así obtener las funciones Lorentzianas de la figura 4.7 y la figura 4.8, se calcularon con la ecuación 4.4 los porcentajes de cristalinidad aproximados para cada una de las muestras a partir de las áreas cristalinas y amorfas obtenidas. Los resultados del (I_c) se muestran en la tabla 4.2.

Porcentaje en volumen de magnetita en la muestra (%)	Designación de la muestra	Porcentaje de cristalinidad de la muestra χ_c (%)
0%-HDPE	0%-HDPE	73%
10%	M10	80%
20%	M20	85%
30%	M30	88%
35%	M35	89%
40%	M40	90%
100%	100%	98.8%

Tabla 4.2. Porcentaje cristalino calculado para todas las muestras.

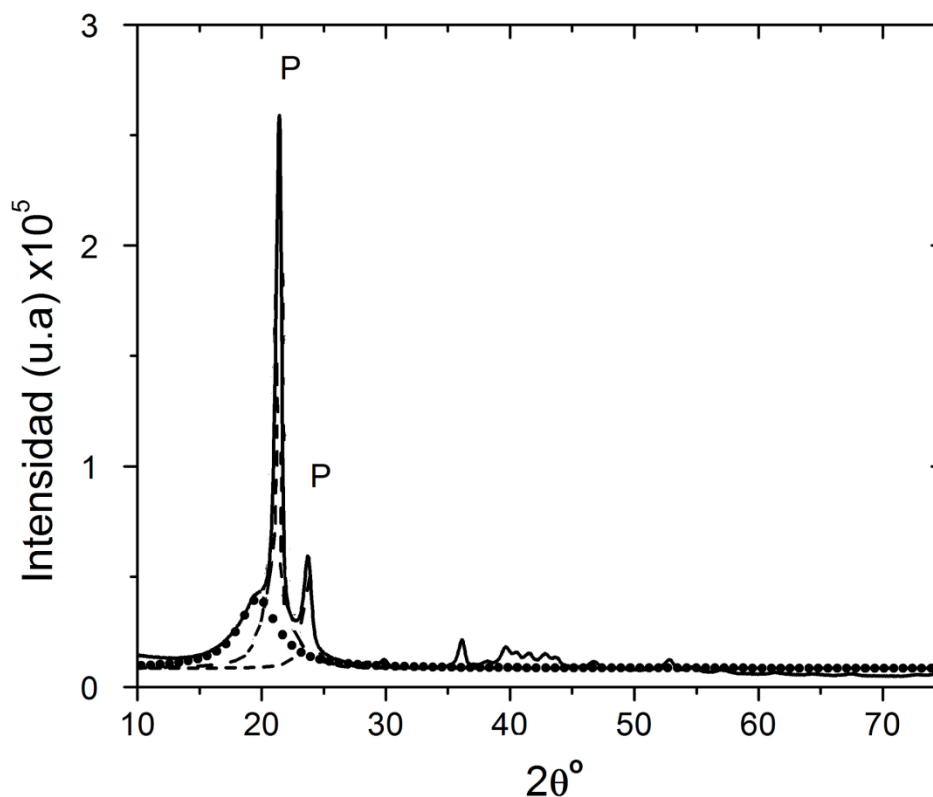


Figura 4.7. Cálculo del porcentaje de cristalinidad del polietileno de alta densidad usado como precursor por medio de la aproximación de funciones Lorentzianas.

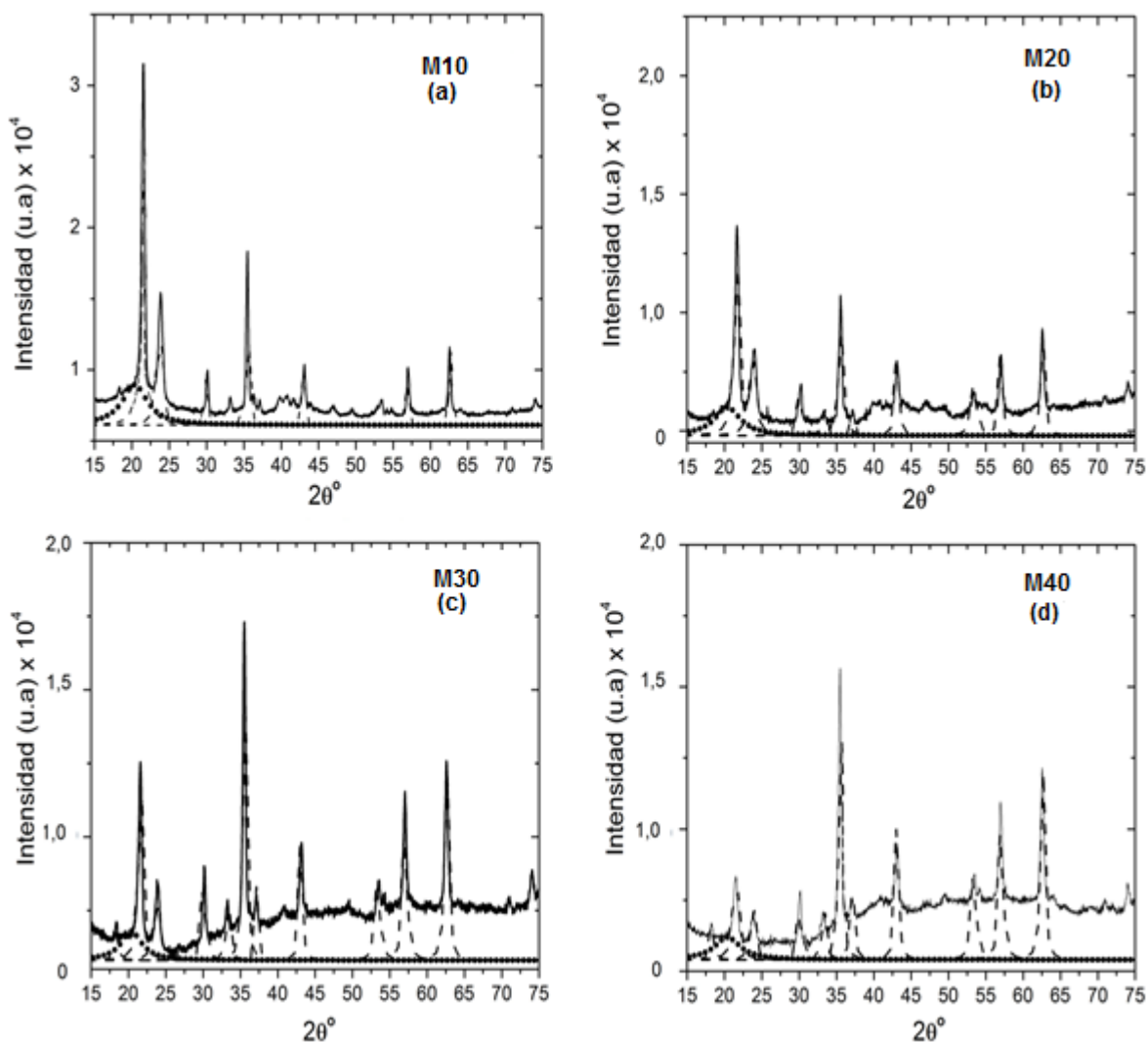


Figura 4.8. Cálculo del porcentaje de cristalinidad de las muestras a partir del ajuste de funciones Lorentzianas en las zonas cristalinas y amorfas. **a)** Con 10% en volumen de magnetita, **b)** con 20% en volumen de magnetita, **c)** con 30% en volumen de magnetita, **d)** con 40% en volumen de magnetita. La línea discontinua representa el ajuste hecho por medio de las funciones Lorentzianas y la línea continua representa el patrón real del difractograma.

El polietileno de alta densidad es catalogado como uno de los polímeros más cristalinos con porcentajes de cristalinidad que varían entre el 60%-90%, dependiendo de factores que intervienen en su obtención como la velocidad de enfriamiento durante la solidificación o de la configuración de la cadena molecular. Así pues el HDPE empleado para la obtención del material compuesto mostro mediante el ajuste de las funciones Lorentzianas y la ecuación 4.4 un porcentaje de cristalinidad del 72.5%, el cual es un valor realmente alto si se compara con otros polímeros. De la misma manera quedo completamente en evidencia la disminución de la zona amorfa comprendida en la región 2θ de 17° - 21° de las muestras en la medida que se aumentaba

el porcentaje en volumen de magnetita, lo mismo sucede con los picos cristalinos característicos del plástico ubicados en la zona 2θ 21.419° y 23.707° .

La proliferación de los picos cristalinos en la medida que se aumenta el porcentaje en volumen de la magnetita, así como el aumento paulatino de su intensidad es prueba del aumento de cristalinidad en las muestras tabla 4.2, siendo los picos más característicos de dicha transformación los ubicados en la región 2θ de 18.28° , 30.08° , 33.205° , 35.43° , 37.07° , 43.070° , 53.43° y 62.546° , hasta llegar a una cristalinidad del 90% en la muestra M40.

4.2 Refinamiento Rietveld de la magnetita usada como precursor

A partir del patrón de difracción de la magnetita en polvo usada como precursor se identificó y se obtuvieron los parámetros cristalográficos de las fases presentes en esta. Por otra parte los difractogramas de las muestras con diferentes contenidos de magnetita en polvo y polietileno de alta densidad se emplearon solamente para el cálculo del porcentaje de cristalinidad respectivo.

Se utilizó el programa X'PERT Highscore Plus 3.0c para hallar los parámetros estructurales, de red y atómicos del precursor en polvo. El programa indica algunos valores para conocer qué tan eficiente es el ajuste a través del refinamiento Rietveld. El valor R_p indica el residuo del refinamiento por mínimos cuadrados, R_{wp} muestra el peso del residuo, GOF señala la bondad del ajuste, en términos generales se puede decir que un buen refinamiento requiere valores de R_p y R_{wp} inferiores al 10% [88]. La comparación entre el patrón experimental y el patrón teórico de la muestra en polvo de magnetita se muestra en la figura 4.9.

Como se había expuesto anteriormente al realizar el análisis semicuantitativo de la muestra de magnetita en polvo se encontraron dos fases presentes. Un porcentaje en peso se 12.9% de Hematita con un sistema cristalino hexagonal, cuyo grupo espacial es el R-3c y parámetros de red $a=b=5.0288 \text{ \AA}$ $c=13.7303 \text{ \AA}$, el volumen de la celda unitaria es 300.7041 \AA^3 y la densidad es 5.29 gr/cm^3 . La fase Magnetita tiene un porcentaje en peso de 87.1% con un sistema cristalino cúbico, grupo espacial F-d-3m y parámetros de red $a=b=c= 8.3940 \text{ \AA}$, el volumen de la celda unitaria es 591.43 \AA^3 y una densidad de 5.20 gr/cm^3 . Para este refinamiento $R_p= 2.25$, $R_{wp}= 3.29$ y una bondad de ajuste de 6.9. Las posiciones atómicas para cada fase presente se Indican en la tabla 4.3.

Para la magnetita el átomo FeT hace referencia al catión divalente de hierro y el FeM el catión trivalente del hierro.

Átomo	X	Y	Z
Magnetita			
FeT	0.37500	0.37500	0.37500
FeM	0.00000	0.00000	0.00000
O	0.24510	0.24510	0.24510
Hematita			
Fe	0.00000	0.00000	0.14500
O	0.29200	0,00000	0,25000

Tabla 4.3. Posiciones atómicas calculadas para la magnetita en polvo usada como precursor.

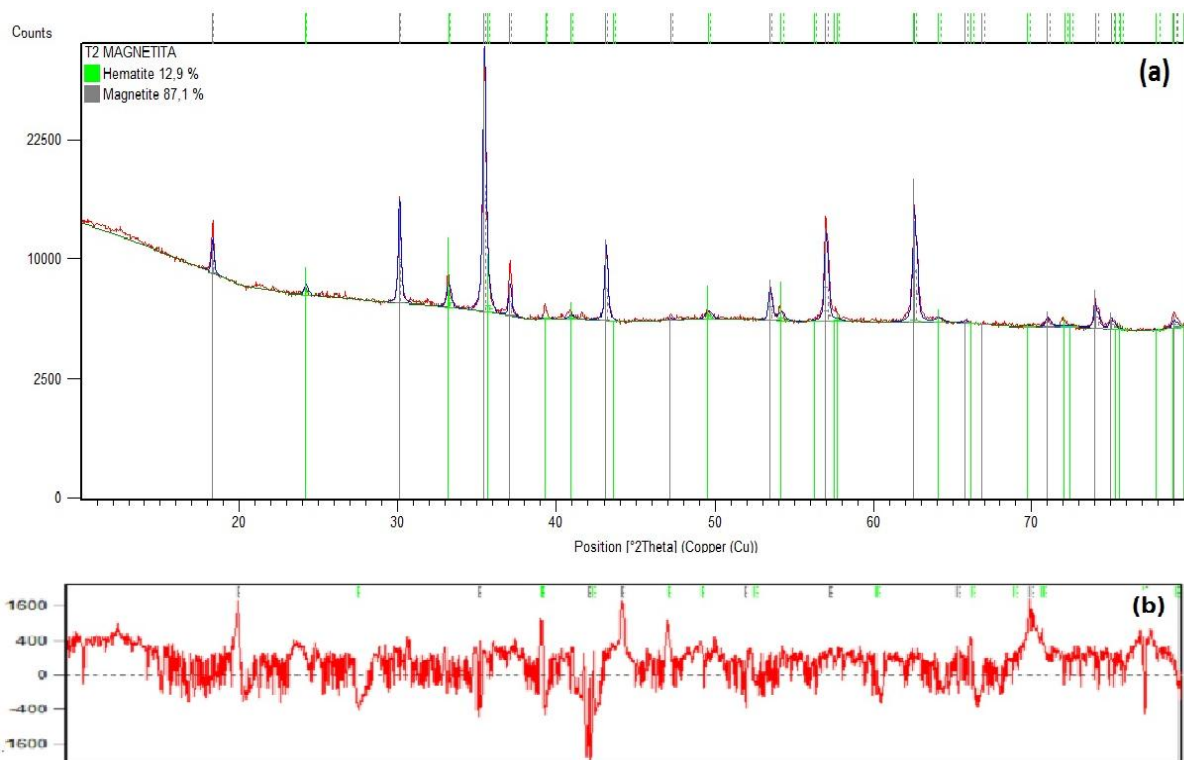


Figura 4.9. Patrón de difracción obtenido a través de refinamiento Rietveld de la magnetita en polvo usada como precursor, en **a)** la línea roja indica el patrón experimental mientras que la línea azul representa el patrón obtenido luego del refinamiento. En **b)** la línea roja muestra la diferencia ente el patrón experimental y teórico.

4.2.1 Tamaño de cristal de la magnetita en polvo.

Para conocer el tamaño de grano promedio de los cristales presentes en el precursor se emplea la fórmula de Scherrer, ecuación 4.6:

$$\beta = \frac{\kappa \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot x \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Donde β es el tamaño promedio de grano de la fase presente en el material, κ representa el factor de forma del material siendo su valor por lo general de 0.9, λ es el valor de la longitud de onda de la radiación utilizada para realizar el análisis de DRX, θ es la posición del pico de difracción y $FWHM(S)$ es el ancho de la altura media del pico de difracción en la muestra. Obteniéndose un tamaño de cristal promedio para la fase hematita de 85.6 Å y de 56.7 Å para la fase magnetita.

4.3 Caracterización morfológica: microscopía electrónica de barrido

Se tomaron imágenes de todas las muestras del material compuesto con diferentes porcentajes en volumen de magnetita, así como de los precursores, con el fin de evaluar la morfología del material, la dispersión y homogeneidad del material particulado disperso en la matriz polimérica responsable del comportamiento magnético y eléctrico del material.

En la figura 4.10 se observan micrografías de la magnetita en polvo usada como material de refuerzo y precursor de todas las muestras. En esta se pueden distinguir diferentes rangos de tamaño de partícula de irregular forma y con una baja relación de aspecto, estos resultados concuerdan con los trabajos hechos B. Weidenfeller et al [3] y M.Y. Razzaq et al [4]. En la figura 4.10, se puede observar una aglomeración de partículas de magnetita de diferentes tamaños, partículas grandes de un tamaño aproximado entre 57µm-40µm, partículas medianas de 26µm-12µm y finalmente partículas pequeñas con un rango de tamaño que va desde los 9µm hasta un tamaño de 0.8 µm.

Morfológicamente por medio de microscopía electrónica de barrido se puede distinguir las diferencias entre la hematita y la magnetita, ambas fases presentes en el precursor en polvo tal y como se había señalado en el capítulo 4.1.1 tras el análisis semicuantitativo por medio de difracción de rayos X. La hematita se caracteriza por su morfología laminar tipo aguja [95, 106-109] y su color rojo brillante [110], aunque la morfología de los granos se puede ver influenciada por el método de obtención del material [111-112], mientras que la magnetita presenta una morfología más volumétrica que se aproxima a un tipo de grano esférico de forma irregular [27, 41 113,114] de color negro.

En la figura 4.11 se muestra la magnetita en polvo con un zoom de 1500x donde se alcanzan a observar algunos cristales laminares de hematita encerrados en círculos rojos, el tamaño de estos oscila entre 3µm-6.5µm, con lo cual se puede confirmar la presencia de dicha fase en el precursor como se había expuesto por medio de difracción de rayos X.

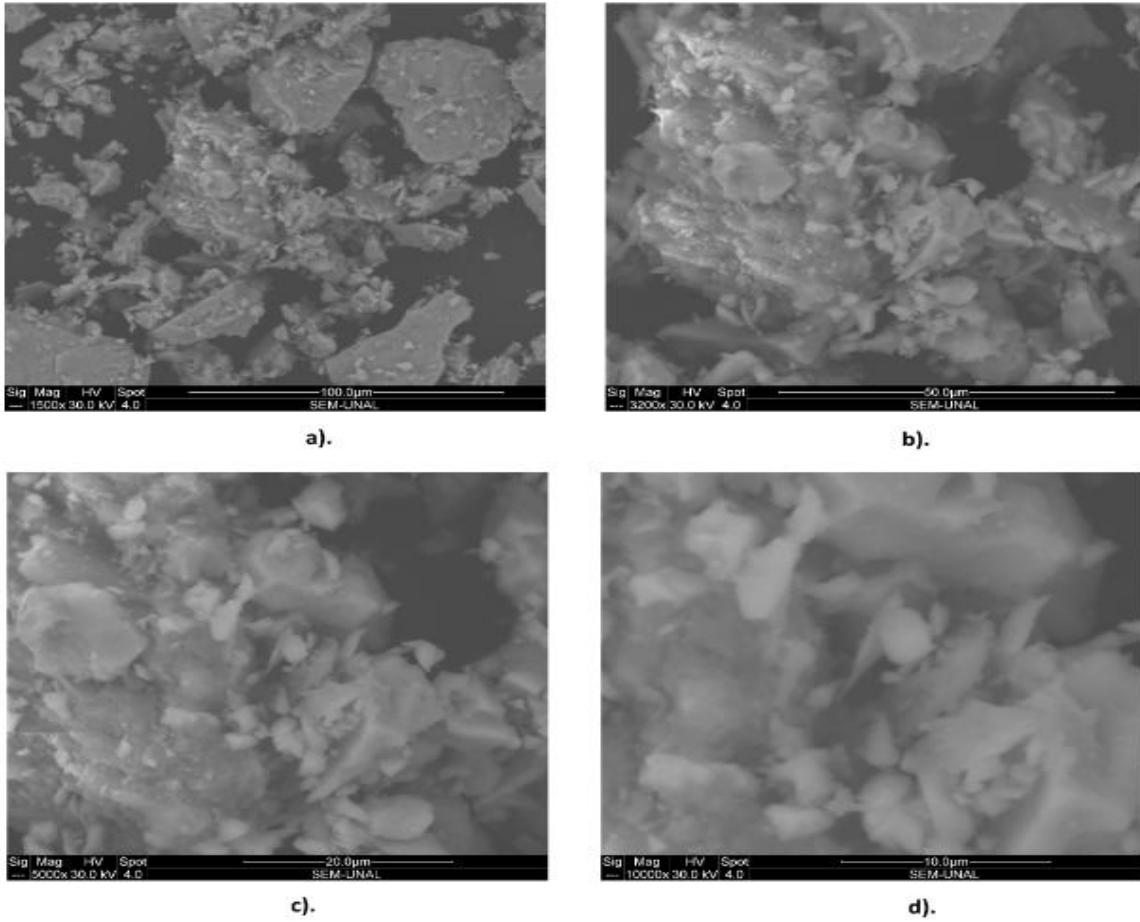


Figura 4.10. Imágenes SEM del precursor magnetita (Fe_3O_4) tomadas con diferentes aumentos **a)** 1500x, **b)** 3200x, **c)** 5000x, **d)** 10000x.

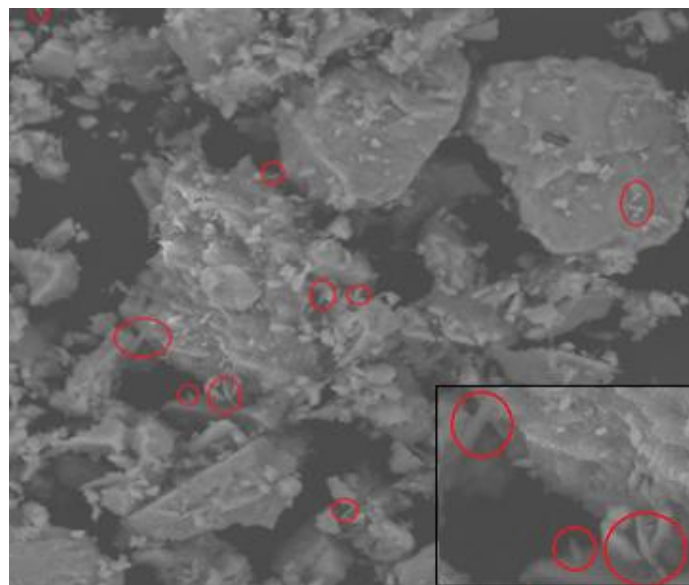


Figura 4.11. Imágenes SEM del precursor magnetita (Fe_3O_4) a 1500x, en círculos los cristales laminares de hematita. En el recuadro se puede observar con mayor detalle la aparición de un grado de hematita.

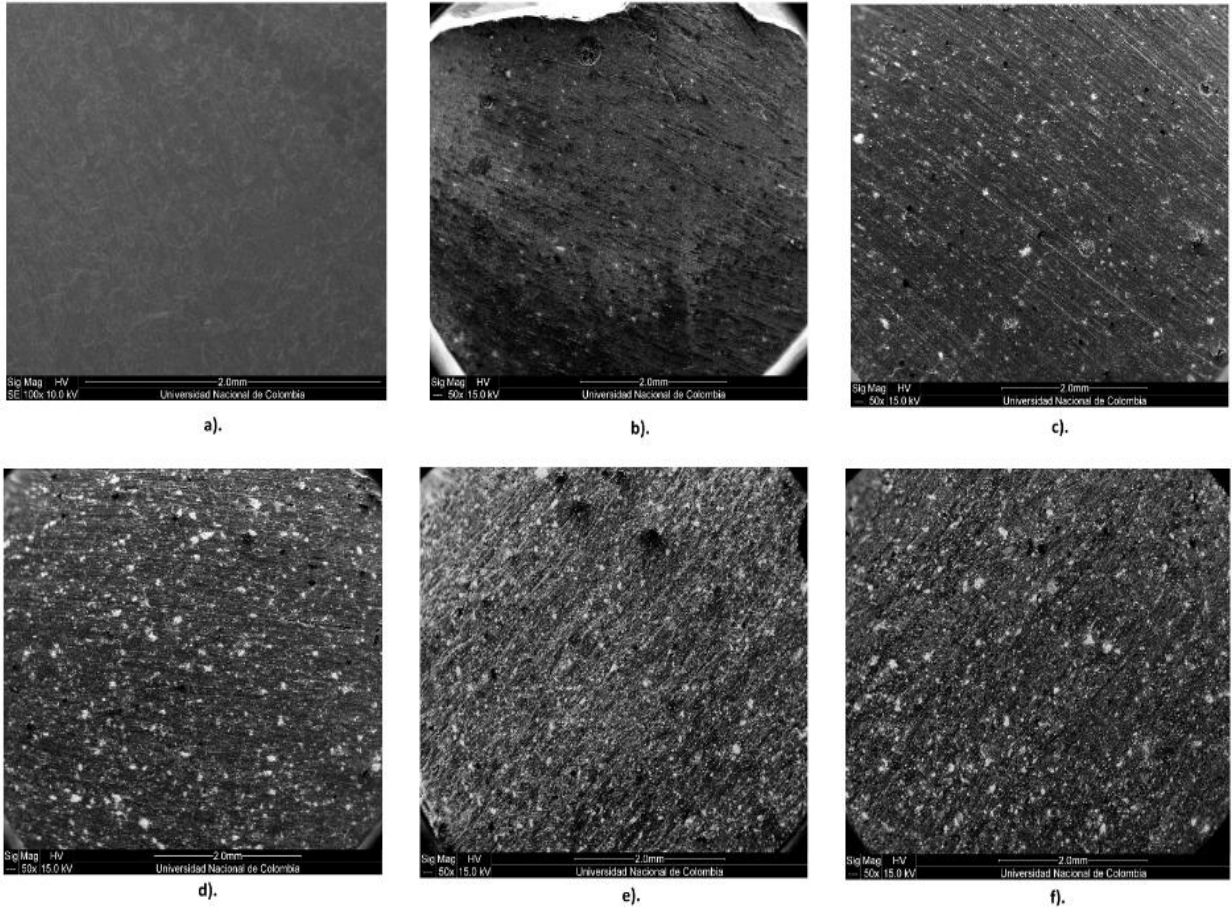


Figura 4.12 Muestras estudiadas con diferentes %vol de Fe_3O_4 (M10-M40), tomadas a un aumento de 50x, **a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30%, e) 35%, f) 40%** Fe_3O_4 .

En las figuras 4.12-4.14, se puede observar la superficie de las muestras con diferentes porcentajes en volumen de magnetita en polvo tomadas a distintos acercamientos. Las muestras sobre las cuales se tomaron las micrografías resultaron del corte en varias secciones de una probeta cilíndrica, los cristales del precursor en polvo se distinguen por ser brillantes y estar insertados en una matriz polimérica opaca. En la figura 4.12 tomada a un aumento de 50x para todas las muestras se ve claramente como al aumentar el porcentaje en volumen de la magnetita en polvo los cristales de esta aumentan su proliferación y se hacen más próximos entre sí, quedando separados por pequeñas brechas de la matriz de polietileno de alta densidad, estos resultados coinciden plenamente con trabajos previos [3,4]. Por otro lado, con las imágenes obtenidas no es posible la identificación plena y por separado de las dos fases presentes en el precursor en cada una de las muestras en contraste con la del material en polvo precursor de la figura 4.11, ya que los cristales se encuentran en su totalidad o parcialmente inmersos dentro de la matriz de HDPE, por lo que no se distingue si su forma es esférica irregular como la magnetita o laminar como la hematita.

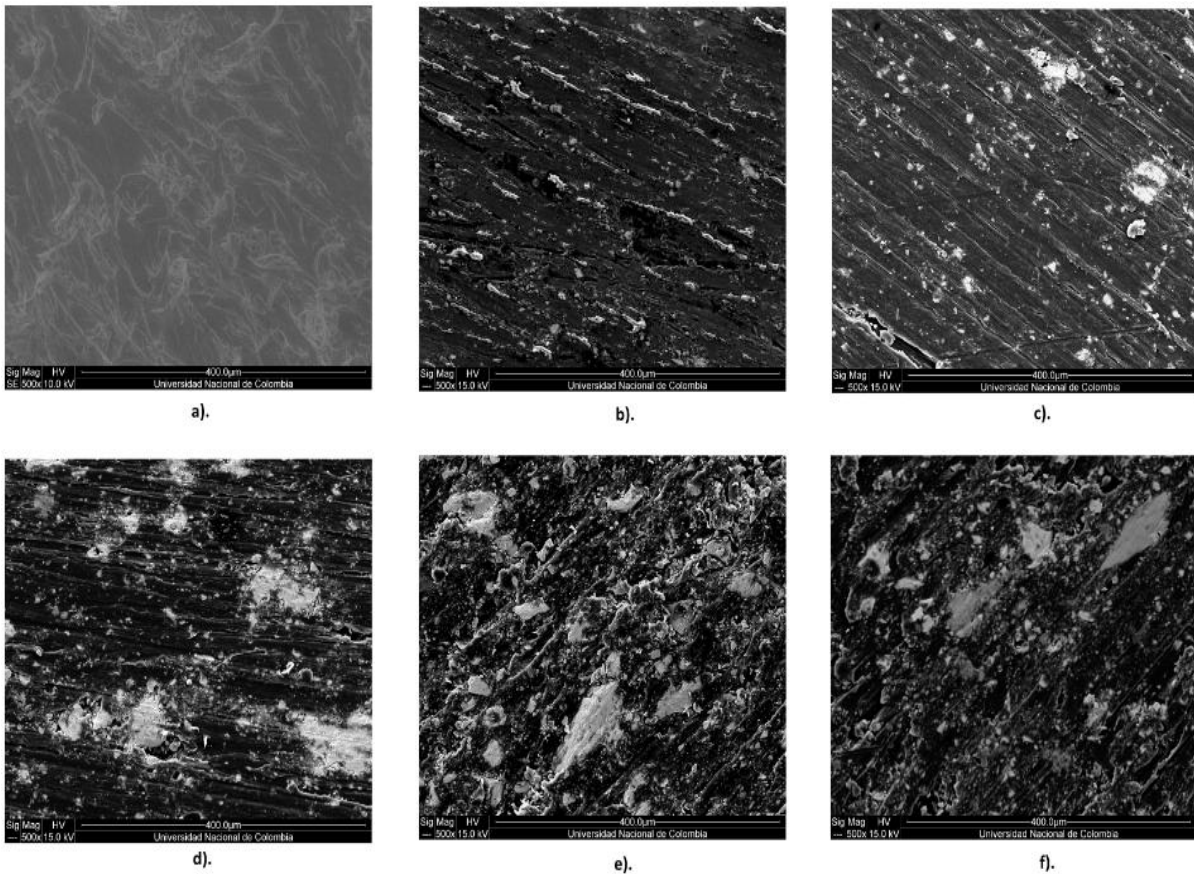


Figura 4.13 Muestras estudiadas con diferentes %vol de Fe₃O₄ (M10-M40), tomadas a un aumento de 500x, **a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 30%, e) 35%, f) 40%.**

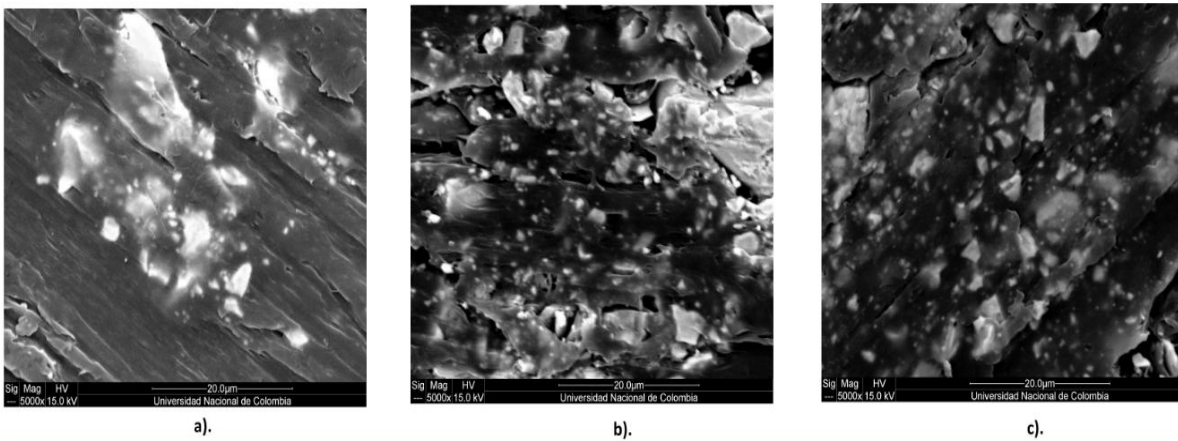


FIGURA 4.14 Muestras estudiadas con diferentes %vol de Fe₃O₄ (M20, M30, M40), tomadas a un aumento de 5000x, **a) 20%, b) 30%, c) 40%.**

En la figura 4.13a, se puede distinguir claramente las ramificaciones amorfas del polietileno de alta densidad sin el refuerzo de la magnetita particulada. El tamaño de los granos del refuerzo insertado en la matriz plástica no es uniforme, así como su forma; en la figura 4.13 con un acercamiento de 500x se pueden distinguir grandes cristales del refuerzo con tamaños que oscilan entre los 100µm -145 µm y de tamaño intermedio de 18 µm - 39 µm, mientras que en la figura

4.14, con un aumento de 5000x sobre las muestras se logran divisar tamaños de partículas insertadas en la matriz que van desde los 7 μ m hasta valores inferiores a 0.5 μ m.

La disminución de las distancias entre partículas decrece al aumentar el porcentaje en volumen del refuerzo, afectando el comportamiento dieléctrico del material compuesto [3,4], en la figura 4.14a, la distancia más larga entre partículas para la muestra M20 puede llegar a ser superior a las 220 μ m, mientras que para la muestra M40 es en promedio de 17 μ m. Lo anterior indica una mayor interconectividad de las partículas, así como la dispersión homogénea de las mismas dentro de la matriz, causando un decrecimiento prolongado en la resistividad volumétrica del material para las muestras con un contenido mayor o igual al 30% en volumen de magnetita tal y como se verá en capítulos posteriores.

4.4. Medidas mecánicas

4.4.1 Ensayo de Desgaste

La intensidad de desgaste en masa de las muestras del material compuesto producido (ecuación 3.5) se incrementa al incrementar el porcentaje en volumen de magnetita, indicando un mayor desprendimiento de partículas, figura 4.15. Hay una clara relación entre las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas a través del ensayo de compresión, como la ductilidad y el máximo esfuerzo a la compresión (tabla 4.5) con los resultados de la Intensidad de desgaste en masa de las muestras. La muestra de polietileno que presenta la menor intensidad de desgaste en masa (I_G), tiene a su vez el máximo esfuerzo a la compresión (S_c), la mayor deformación a la compresión (e_c), al punto de llegar al límite de carga de la máquina y no presentar fractura, además del menor módulo elástico (E_c), mientras que las muestras con un contenido de 35 y 40% en volumen de magnetita, por ejemplo, presentan los menores esfuerzos a la compresión y las más reducidas deformaciones de todas las muestras exhibiendo un comportamiento frágil, además de un módulo elástico mayor respecto a la muestra de 100% HDPE. Lo anterior indica que a mayor contenido polimérico en las muestras la resistencia al desgaste va a ser superior, gracias a las características elásticas y dúctiles que este material confiere. El desgaste entre superficies se origina por la deformación permanente (plástica) de las superficies lo que ocasiona a su vez el desprendimiento de partículas, por lo cual una mayor elasticidad permite alcanzar mayores deformaciones al material antes de llegar a su punto de falla.

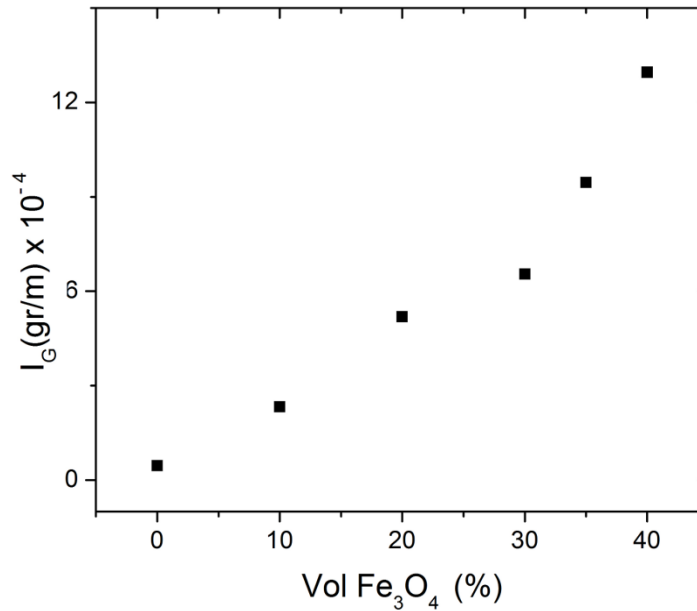


Figura 4.15. Intensidad de desgaste en masa I_G para las muestras de material compuesto.

La tasa específica de desgaste (W_c) se define como la pérdida del volumen de la superficie desgastada por unidad de distancia deslizada y por unidad de carga normal aplicada, ecuación 3.6. El aumento en el contenido de magnetita en las muestras se ve representado en mayores valores de densidad, por lo tanto al ser el tiempo, la velocidad de desgaste, y la carga constantes en todas las pruebas, las tasas específicas de desgaste del material se verán incrementadas en la medida que el porcentaje en volumen de magnetita sea mayor, figura 4.15.

Al incrementarse la presencia de magnetita dentro de las probetas, las brechas de la matriz plástica que mantienen pegadas las partículas al interior del material y que a su vez las separan unas de otras, se hacen menores (como quedo en evidencia en el capítulo de caracterización morfológica por medio de SEM). Esto genera que la adhesión entre fases disminuya y se facilite el desprendimiento de las partículas del cuerpo de las muestras al estar en interacción directa con el disco de lija empleado. Estos resultados de desgaste y dureza en materiales plásticos compuestos reforzados coinciden con los obtenidos por Panwar et al [2] y Bijwe et al [85], en donde el menor valor de dureza y la menor resistencia al desgaste se logran en las matrices plásticas con mayores volúmenes de material particulado.

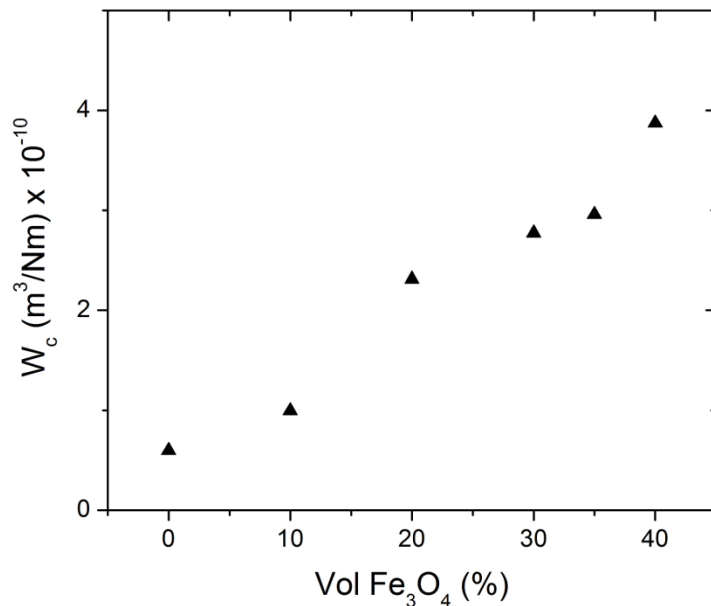


Figura 4.16. Tasa específica de desgaste contra porcentaje en volumen de magnetita en las muestras.

4.4.2 Medida de compresión

Las muestras realizadas para las medidas de compresión consistían en cilindros de cada una de las concentraciones cuyas dimensiones se adjuntan en la tabla 4.4, partiendo del polietileno puro hasta la muestra con 40% en volumen de magnetita.

Muestra	Díámetro	Altura	Área
	mm	mm	x 10 ⁻⁴ m ²
0% Fe ₃ O ₄	14	13,1	1,54
M10	13,25	15,6	1,38
M20	13,65	15,5	1,47
M30	13,95	15,5	1,53
M35	14	15,5	1,54
M40	15,15	15,5	1,8

Tabla 4.4. Dimensiones de las probetas usadas en las pruebas de compresión. La designación de las muestras se sigue según la tabla 3.2.

En el ensayo de compresión se aplica una carga progresiva que aplasta la muestra cilíndrica entre dos placas, al comprimirse la probeta reduce su altura y aumenta su área transversal hasta el punto de fractura del material. La carga aplicada se traduce a términos de esfuerzo y la reducción en la altura en términos de deformación, para construir la curva esfuerzo-deformación que es la relación básica que describe las propiedades mecánicas de un material.

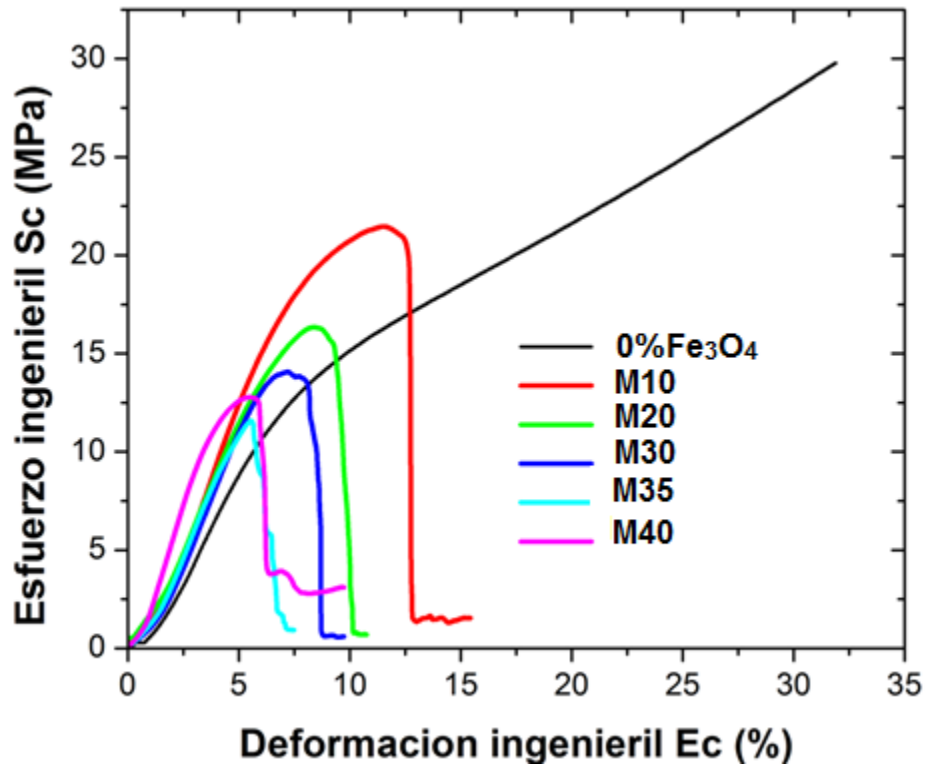


Figura 4.17. Curva esfuerzo- deformación ingenieril de las muestras con diferentes concentraciones en volumen de los precursores desde 0% hasta 40% de Fe_3O_4 .

Al graficar el esfuerzo ingenieril contra la deformación ingenieril durante el ensayo de compresión realizado a cada una de las muestras se obtiene la gráfica de la figura 4.17. Este tipo de material muestra en su región inicial que a medida que la compresión se incrementa, la pendiente no se mantiene constante (lineal), sino que va experimentando cambios con la compresión. En casos como éste, en que el material presenta un extendido comportamiento plástico, generalmente se toma como módulo de elasticidad la pendiente inicial sólo de la zona elástica [115]. Esta característica del material compuesto es aportada por el polietileno de alta densidad el cual, y como se ve en la figura 17 en la curva delineada con negro, presenta el comportamiento de un polímero flexible a la compresión.

Al incrementarse el esfuerzo se alcanza el punto en la relación con la deformación, donde el material empieza a ceder, llegando posteriormente al punto de fluencia (Y), evidenciado por el cambio brusco de pendiente en las curvas. El punto de fluencia es una característica de la resistencia del material, también se llama resistencia a la fluencia o límite elástico [70].

En la tabla 4.5, se consigna las principales propiedades mecánicas obtenidas a partir de la curva esfuerzo-deformación, los valores se obtuvieron según lo contemplado en la norma ASTM D695 que trata sobre la prueba estándar de compresión sobre plásticos rígidos [116].

Muestra	Máximo esfuerzo a la compresión S_c (MPa)	Deformación de la probeta a Compresión e_c (%)	Módulo elástico E_c a compresión (MPa)	Esfuerzo a la fluencia Y_a compresión (MPa)
0% Fe_3O_4	29.78	31.88	217.81	11.61
M10	21.47	16.17	321.87	14.25
M20	16.34	13.41	287.76	11.38
M30	14.07	12.5	288.81	11.54
M35	11.58	11.91	279.51	10.04
M40	12.77	14	385.65	9.50

Tabla 4.5. Principales propiedades mecánicas de las muestras, resultantes de la curva esfuerzo-deformación a compresión.

Para los ensayos de compresión, la porción plástica de la curva es diferente de su complementaria en el ensayo de tensión, puesto que la compresión provoca un aumento en la sección transversal de la muestra cilíndrica, en lugar de decrecer como en el ensayo a tensión, por esta razón la carga aumenta más rápidamente que antes, de lo cual resulta un valor más alto del esfuerzo ingenieril calculado.

Según los datos obtenidos en la tabla 4.5, se ve un claro descenso en el máximo esfuerzo a la compresión (S_c) a medida que se aumenta el contenido de magnetita, lo que coincide con trabajos previos de plásticos reforzados con polvos [117]. La excepción de la tendencia es el compuesto con un contenido en volumen de magnetita del 40%, esto debido posiblemente a una no homogénea distribución de partículas de magnetita en la matriz plástica. Todas las probetas fallaron después de obtener el máximo esfuerzo a la compresión lo que se representa en las curvas de la figura 4.17 como una caída repentina y paralela al eje del esfuerzo a la compresión ingenieril. La única muestra que se mantuvo en una sola pieza y no alcanzó su punto de falla, a pesar de aplicársele los 5kN de la máquina universal de ensayos, fue aquella compuesta en un 100% por polietileno de alta densidad. Esta misma probeta presentó la máxima ductilidad con un 31.88%, por su parte, las demás exhiben la tendencia de disminuir su ductilidad en la medida que se aumenta el % en volumen de magnetita evidenciando un comportamiento frágil con una reducida zona de deformación plástica. La muestra con un porcentaje de precursor en polvo del 40% nuevamente es la excepción al tener una ductilidad en un 2% superior a la de 35% en volumen de magnetita. Dicho comportamiento, así como su superior esfuerzo a la compresión se debe al mayor contenido de material ferrítico en su interior que le permite tener mejores propiedades mecánicas a la compresión, similar al comportamiento de los materiales cerámicos [118].

Por su parte el módulo elástico a la compresión (E) que es una medida de la rigidez del material y que para este caso en particular, alcanza sus valores máximos en las probetas con concentraciones en volumen de magnetita del 40% y del 10% (en la figura 4.17 estas curvas poseen una pendiente más pronunciada respecto a las demás). La primera tiene una mayor zona de deformación plástica, mientras que la segunda muestra tiene un comportamiento frágil con una zona plástica y ductilidad prácticamente nula. De esto se puede inferir que la mayor rigidez de la muestra M40 es

aportada por el precursor en polvo, mientras que en la probeta M10 las propiedades plásticas del polímero están presentes en mayor medida. Las demás muestras tienen un módulo elástico similar, mientras que aquella constituida solo por plástico exhibe un módulo (E) más bajo, lo cual es un comportamiento típico de los polímeros, baja rigidez y elevada ductilidad.

El esfuerzo a la fluencia (Y) para las muestras es menor en las muestras M40 y M35, seguida por una fractura frágil, mientras que las muestras con un mayor contenido de HDPE tienen un límite a la fluencia mayor seguido por una zona de deformación plástica más amplia donde prevalece en mayor medida la fase polimérica de las muestras.

Todas las características mecánicas calculadas en la tabla 4.5, como el esfuerzo ingenieril a la compresión y el módulo elástico (el cual debe ser igual al calculado en el ensayo a la tracción para materiales isotrópicos), pueden verse afectados por la fricción existente entre las superficies de contacto con las placas de la máquina que tienden a prevenir que el cilindro se extienda, ocasionando que una cantidad adicional de energía redunde en mayor fuerza aplicada, además de generarse el efecto de abarrilamiento de la muestra en la mitad de esta, ya que es más fácil que esta se extienda en esta zona que en los extremos [120].

4.5 Caracterización magnética:

Todas las muestras con diferentes porcentajes en volumen de magnetita (M10- M40), incluyendo el mismo precursor en polvo de magnetita se sometieron a pruebas de magnetización a temperatura constante bajo campos magnéticos variables, así como a ensayos bajo campos magnéticos constantes con temperatura variable. Estas pruebas permitieron determinar la variación en las propiedades del material, como la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_R), el campo coercitivo (H_c) y la susceptibilidad magnética (χ) respecto a la concentración de magnetita en las muestras, la interacción entre las partículas y el efecto de la temperatura.

4.5.1 Curvas de histéresis en función del campo tomadas a diferentes temperaturas

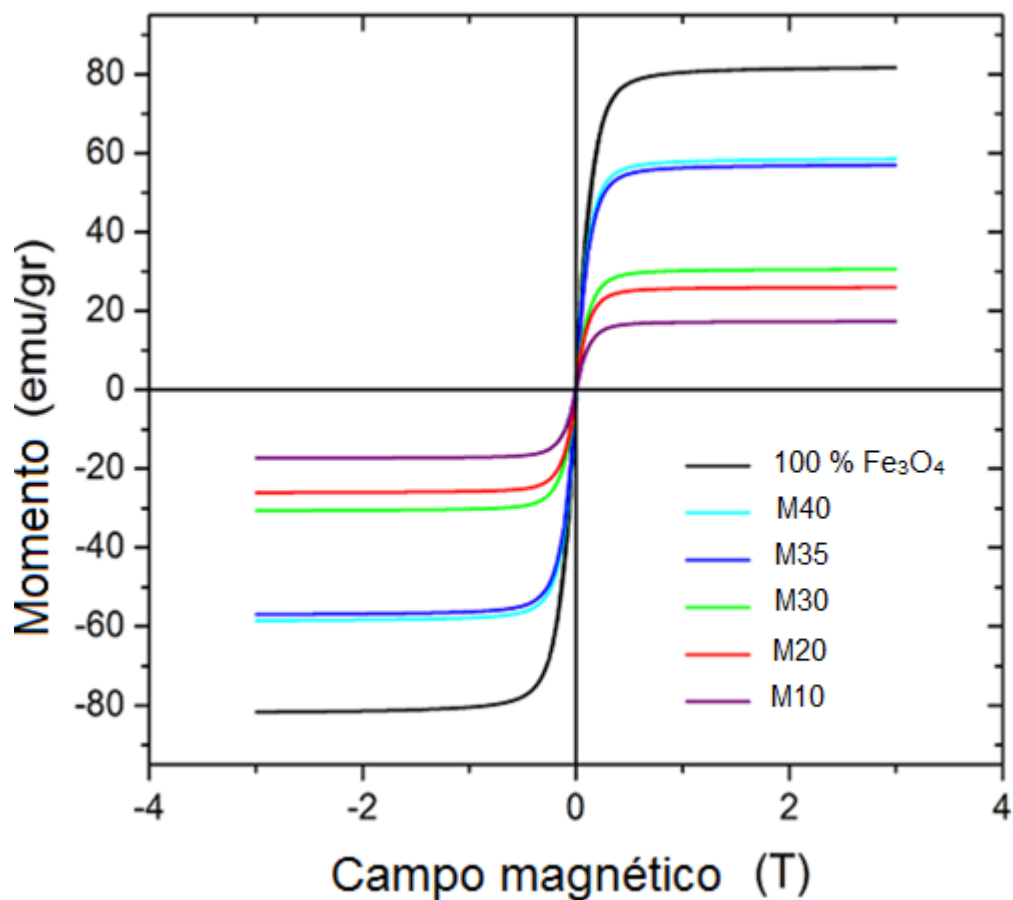


Figura 4.18. Curva de histéresis de las muestras a 300K.

Propiedades magnéticas de las muestras 300K (-26.8°C)				Porcentaje en peso Fase Hematita en la muestra
MUESTRA	M_S	M_R	H_c	
	(+0.05 emu/g)	(+0.05 emu/g)	(+ 5x10 ⁻⁴ T)	%
100% Fe ₃ O ₄	81.22	4.97	0.0073	12.9
M40	58.41	4.071	0.0091	20.1
M35	56.85	4.16	0.0087	20.8
M30	30.55	2.14	0.0068	24.7
M20	25.72	1.81	0.0073	39.9
M10	17.21	0.9197	0.0049	34.1

Tabla 4.6. Tabla de propiedades magnéticas de las muestras a 300K.

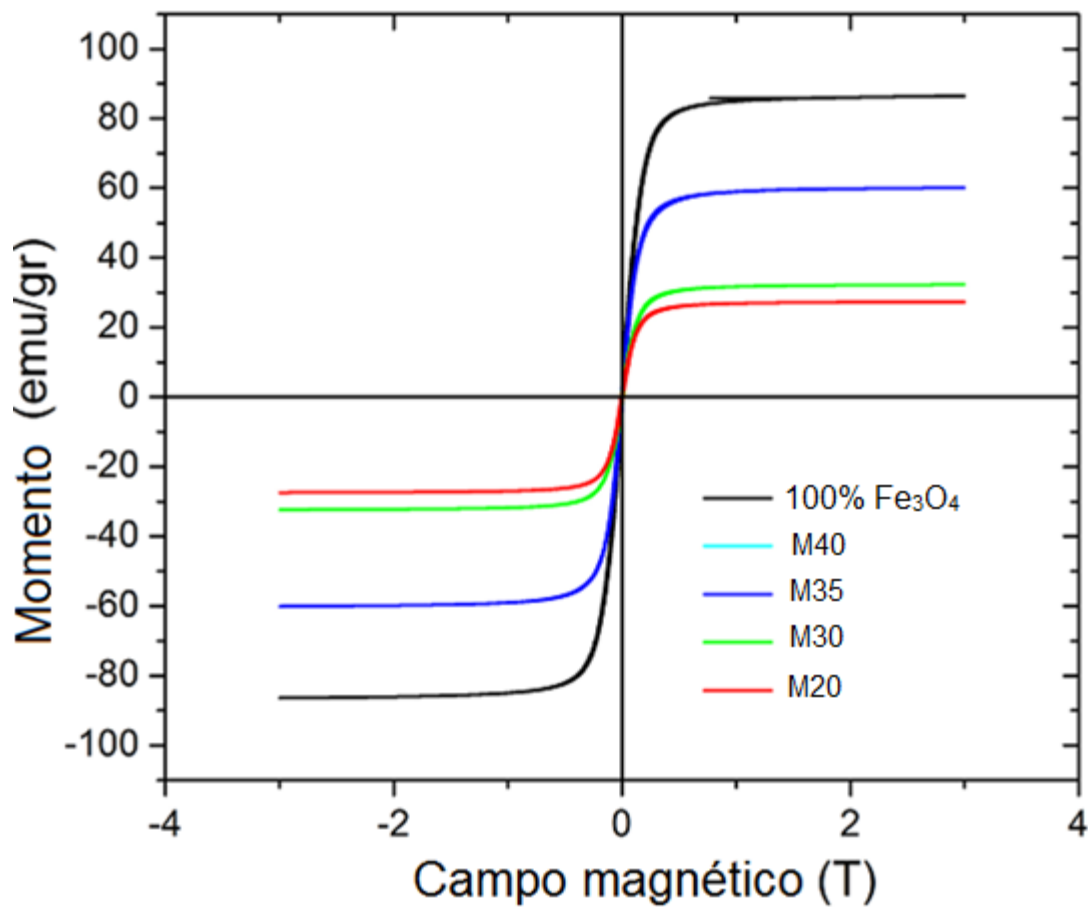


Figura 4.19. Curva de histéresis de las muestras a 120K.

Propiedades magnéticas de las muestras 120K (-153.15°C)				Porcentaje en peso Fase Hematita en la muestra
MUESTRA	M_s	M_R	H_c	
	(+/-0.05 emu/g)	(+/-0.05 emu/g)	(+/- 5×10^{-4} T)	%
100% Fe ₃ O ₄	86.22	4.55	0.009	12.9
M40	60.12	4.31	0.01008	20.1
M35	59.67	4.28	0.01028	20.8
M30	32.16	2.54	0.01003	24.7
M20	27.25	2.05	0.01069	39.9

Tabla 4.7. Tabla de propiedades magnéticas de las muestras a 120K.

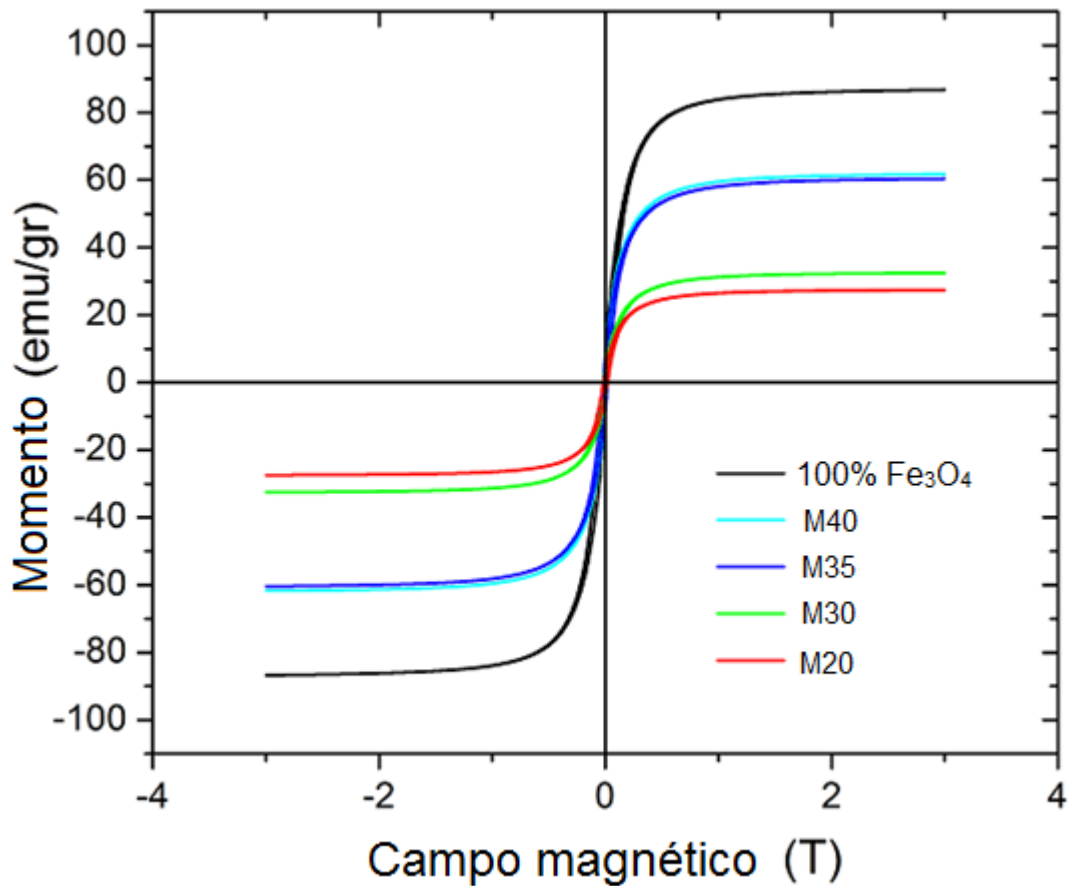


Figura 4.20 Curva de histéresis de las muestras a 50K.

Propiedades magnéticas de las muestras 50K (-223.15°C)				Porcentaje en peso Fase Hematita en la muestra
MUESTRA	M_s	M_R	H_c	
	(+0.05 emu/g)	(+0.05 emu/g)	(+ 5×10^{-4} T)	%
100% Fe ₃ O ₄	86.30	8.21	0.0179	12.9
M40	61.6	8.09	0.0196	20.1
M35	59.36	7.71	0.01849	20.8
M30	32.33	4.2	0.0179	24.7
M20	26.7	3.42	0.0181	39.9

Tabla 4.8. Tabla de propiedades magnéticas de las muestras a 50K.

4.5.1.1 Efecto del refuerzo:

Las curvas de histéresis de las muestras tomadas a diferentes temperaturas, así como sus respectivas tablas donde se reflejan propiedades (tablas 4.6-4.8), como la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_R) y el campo coercitivo (H_c), muestran cómo para todos los casos M_s y M_R va disminuyendo en la medida que se reduce el porcentaje en volumen de magnetita en las muestras. Estos resultados concuerdan exactamente con los obtenidos por Kong

et al, Ramajo et al, Mackled et al, etc [27,40-44], en los cuales el valor de la magnetización de saturación y la magnetización de remanencia se hace mayor en la medida que el porcentaje en peso o en volumen del refuerzo (bien sea magnetita o alguna otra ferrita) aumenta. Por su parte la magnetita usada como precursor tiene un momento magnético experimental de 81.22 emu/gr el cual está ligeramente por debajo de lo previsto para la magnetita estequiométrica, aproximadamente 90 emu/gr a $\approx 300\text{K}$ [121]. Este valor se ve afectado por el tamaño de partícula, defectos en la estructura cristalina que propician el arreglo aleatorio de los espines y por tanto la presencia de una capa muerta en la superficie de las partículas [122].

La variación de M_S y M_R entre las muestras con diferentes porcentajes en peso o en volumen de magnetita u otro tipo de ferrita, en los trabajos citados previamente es explicado por la probable interacción entre las propiedades magnéticas de las partículas que se encuentran dentro de la matriz plástica [40]. Así mismo determinan que la magnetización de saturación del compuesto es linealmente dependiente de la fracción en masa de ferrita siguiendo la relación: $M_s = M_f \times W_f$, siendo M_f y W_f la magnetización y la fracción en peso del refuerzo en el compuesto respectivamente [43,44].

Un aspecto a tener en cuenta en el trabajo acá desarrollado que no se describió en las investigaciones previas que usaban la magnetita como refuerzo en el material compuesto [41-3,4], y que pueden afectar los valores de M_S y M_R en las curvas de histéresis, es la presencia de la fase de hematita en las muestras cuya participación en porcentaje en peso dentro de la magnetita es variable y se debe al proceso empleado para la obtención del material compuesto (sección 4.1.1). Según la tabla 4.1, el porcentaje en peso de la fase hematita es mayor para las muestras con menor porcentaje en volumen de magnetita (10%-30%), muestras que particularmente exhiben menor magnetización de saturación y más baja magnetización de remanencia para todas las temperaturas respecto a las demás, tablas 4.6-4.8.

La hematita (Fe_2O_3) es un óxido de hierro que cristaliza en una estructura romboédrica [123], con propiedades magnéticas particulares, ya que aunque se clasifica como un material antiferromagnético con una temperatura de Néel ($T_N = 950\text{-}960\text{K}$), entre los 263-267K presenta una transformación magnética llamada la transición de Morin (T_M), temperatura en la cual el material pasa de ser completamente antiferromagnético a presentar un ferromagnetismo débil ($T < T_M < T_N$). Por debajo de la T_M los espines magnéticamente ordenados se orientan a lo largo del eje trigonal $[1\ 1\ 1]$ (eje-c) de la estructura haciendo que la hematita se comporte como un antiferromagneto uniaxial. Por encima de la T_M los espines se encuentran en el plano basal, perpendicular al eje $[1\ 1\ 1]$ excepto por un leve giro de inclinación de los espines fuera del plano basal que le confiere el débil momento ferromagnético al material [124-126]. Este pequeño momento magnético generado dentro de la estructura de la hematita tiene un valor estimado de $0.0115\mu\text{B}$ [127] el cual es pequeño si se compara con el de la magnetita $4\mu\text{B}$ [11], ambos dados como momento magnético por unidad de fórmula (M_{pfu}).

El componente magnético del material fabricado es el Fe_3O_4 el cual contiene una fase adicional de Fe_2O_3 , como se demostró en el análisis semicuantitativo por DRX (numeral 4.1.1), y cuyo

porcentaje en peso se ve alterado por el calentamiento térmico durante el proceso de obtención de muestras. Propiedades como la transformación magnética de primer orden bajo la temperatura de Morin (T_M) hacen de la hematita un material completamente antiferromagnético para las curvas de histéresis tomadas a 50K y 120K, de tal manera que aporta un momento prácticamente nulo a las muestras. Para el ensayo tomado a 300K ($T > T_M$) puede aportar un reducido momento magnético a las muestras como se señalaba anteriormente. Esto se debe al ferromagnetismo parasíto o débil que presenta por encima de (T_M). Se puede entender entonces que los contenidos altos de la fase hematita en las muestras con un contenido en volumen de magnetita del 10-30% repercuten en menores valores de R_S y R_M , respecto a las muestras con un volumen del 35 y 40%. Haciendo un análisis semicuantitativo más preciso de los porcentajes en peso de cada una de las fases presentes en las muestras (HDPE, hematita y magnetita) y tomando solamente la fracción aportada por la magnetita se podrían obtener valores de magnetización de saturación iguales al de la magnetita pura [42].

El campo coercitivo (H_C) presenta un comportamiento independiente de la fracción de magnetita en el material compuesto, resultados similares a los presentados por Ramajo et al y Guo et al [41, 128], debido al tamaño de las partículas y su orientación aleatoria [44]. Para las medidas a 50K y 120K el valor del campo coercitivo aumenta para las muestras con más bajo contenido en volumen de magnetita (20%) lo que indica que la matriz plástica de HDPE es resistiva frente al alineamiento de los momentos magnéticos de las partículas de magnetita al exponerse a un campo magnético externo [27, 40]. A su vez la distancia entre las partículas es también mayor respecto a las muestras con mayor contenido de refuerzo reduciendo su interacción. Esto también es un indicador de la anisotropía del material la cual aumenta al incrementar la presencia de la matriz plástica en el material [40].

4.5.1.2 Efecto de la temperatura:

Algunas propiedades en materiales ferro y ferrimagnéticos como la imanación espontanea varían con la temperatura alcanzando su máximo para $T=0K$, y presentando una disminución continua hasta llegar a 0 en la T_C o temperatura de Curie, la T_C de la magnetita es de 853K, en dicho punto el material se vuelve completamente paramagnético. De acuerdo a las gráficas 4.18-4.20 y las tablas 4.6-4.8, se puede observar la clara tendencia que tiene la magnetización de saturación, la magnetización de remanencia y el campo coercitivo a disminuir en cuanto la temperatura aumenta [40, 42, 129-131]. Poniendo como referencia la muestra M40 medida a 300K, los parámetros M_S , M_R y H_C disminuyen en un 5,2%, un 50% y un 60% respectivamente, con relación a los mismos valores medidos a una temperatura de 50K. Esto a causa de las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos de los espines de magnetita, momentos que disminuyen al aumentar la temperatura.

Contrario a la poca dependencia que tiene el campo coercitivo frente al contenido de magnetita en las muestras, respecto a la variación en la temperatura se ve una paulatina reducción de los valores del H_C a medida que se incrementa la temperatura de los ensayos ($H_{C50} > H_{C120} > H_{C300}$).

Disminuyendo hasta en un orden de magnitud el valor del campo coercitivo de las muestras tomadas en el ensayo a temperatura de 300K respecto a aquellas que fueron tomadas en el ensayo con una temperatura de 50K (Tablas 4.6 y 4.8). Está marcada fluctuación de H_C se puede relacionar a su vez con la temperatura (T_V) donde tiene lugar la transición de Verwey ($\approx 120K$). Por debajo de la T_V la coercitividad tiene valores mucho mayores que se atribuyen al cambio discontinuo de la anisotropía de la magnetita al pasar de una fase estructural simétrica como la cubica, a una fase menos simétrica como la monoclinica [132].

La magnetita es considerada como un material superparamagnético a temperatura ambiente con un valor de campo coercitivo y de magnetización de remanencia cercano a cero, además de una elevada magnetización de saturación [129-131], lo que hace que sea empleada para aplicaciones biomédicas como la entrega focalizada de medicamentos. Este comportamiento superparamagnético queda parcialmente en evidencia con las curvas tomadas a 300K (figura 4.18), donde se ve claramente la reducción en la histéresis del material como respuesta al campo aplicado con un descenso sustancial en los valores de H_C y M_R . Para la muestra con un 20% en volumen de magnetita $H_C= 0.0073$ T y $M_R= 1.81$ emu/gr a 300K, mientras que a 50K la misma muestra tiene un $H_C= 0.017$ y una $M_R=3.42$ emu/gr. Los angostos lazos de histéresis son propios de los materiales magnéticos blandos y que comparten algunas propiedades comunes como el material acá elaborado, como lo son su elevada resistividad y temperatura de Curie [133].

4.5.2 Curvas de Magnetización y susceptibilidad en función de la temperatura

En la figura 4.21 se observa la variación del momento magnético en función de la temperatura (50K-300K) bajo la acción de un campo constante de 0.3 Teslas para cada una de las muestras con diferentes porcentajes en volumen de magnetita. En esta se puede distinguir un incremento en el momento magnético del material al aumentarse la fracción en volumen del refuerzo siguiendo la misma tendencia que en las curvas de histéresis, teniendo el mayor momento magnético la muestra que contiene 100% de Fe_3O_4 y el menor la muestra que contiene el 10% de Fe_3O_4 (M10). La información referente a los máximos momentos magnéticos de cada una de las muestras (M), las temperaturas (T) a las cuales estas tienen lugar (normalmente asociadas a la transición de Verwey), así como las máximas susceptibilidades volumétricas (χ_V) se encuentran resumidas en la tabla 4.9. La susceptibilidad volumétrica es un valor adimensional que se refiere al grado de magnetización del material en respuesta a un campo magnético aplicado.

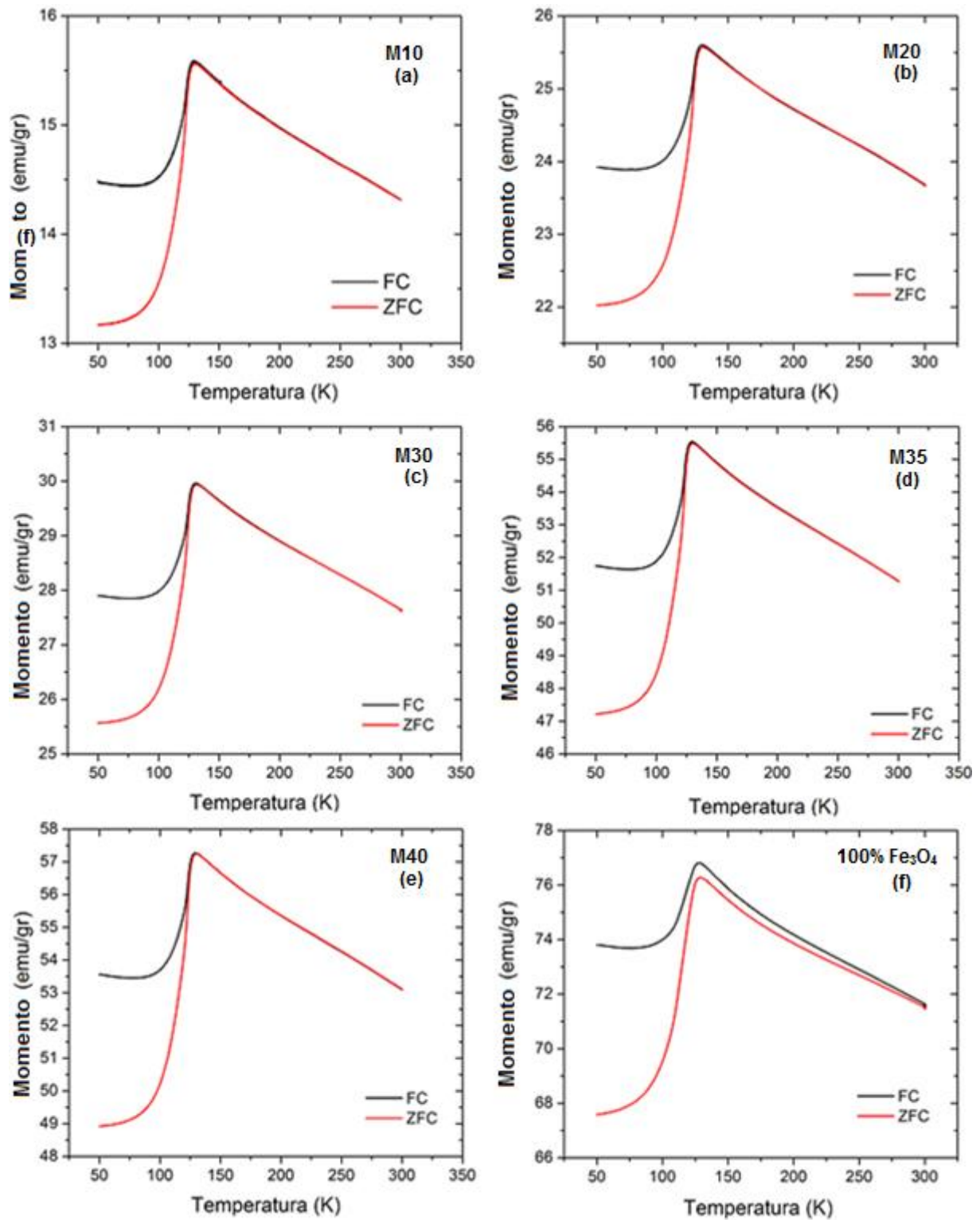


Figura 4.21 Momento magnético en función de la temperatura para las muestras con diferente % en volumen de magnetita: **a)** 10%, **b)** 20%, **c)** 30%, **d)** 35%, **e)** 40% y **f)** 100%. **FC** (Field cooling), **ZFC** (zero field cooling).

MUESTRA	M	T	$\chi_v \times 10^{-3}$	Porcentaje en peso Fase Hematita en la muestra (%)
	emu/gr	K		
100% Fe ₃ O ₄	76.81	127.66	0.38	12.9
M40	57.27	129.19	1.19	20.1
M35	55.54	129.41	0.583	20.8
M30	29.96	129.85	0.304	24.7
M20	25.60	129.9	0.13	39.9
M10	15.59	129.96	0.103	34.1

Tabla 4.9. Valores del momento magnético y susceptibilidad magnética de las muestras en función de la temperatura. M es el momento magnético, χ_v la susceptibilidad magnética y T la temperatura a la cual se alcanza el M máximo.

La dependencia de la magnetización en función de la temperatura de todas las muestras entre los 50K y los 300K bajo las condiciones de ZFC y FC, por sus siglas en inglés zero-field-cooled y field cooled respectivamente, se pueden observar en la gráfica 4.21. Durante las medidas FC, un campo magnético de 0.3T se aplica y la muestra se enfría hasta los 50K, posteriormente la magnetización se mide mientras la muestra se calienta hasta los 300K. En las medidas ZFC la muestra se enfría hasta los 50K sin aplicar un campo magnético externo y la magnetización se mide a medida que aumenta la temperatura a un campo de exposición de 0.3T. Estas curvas junto con la tabla 4.9 proporcionan información relevante sobre el comportamiento magnético del material compuesto antes y después de la temperatura a la cual ocurre la transición de Verwey, previamente documentada entre los 119-124K [60], este valor puede variar por factores como el tamaño de partícula [11] o la presencia de otras fases. La magnetita usada en el presente estudio posee un irregular tamaño de partícula (sección 4.4) y contiene fases adicionales como la hematita (sección 4.1).

Se observa en la figura 4.21 cómo para todas las muestras el momento magnético (M) del material es bajo a los 50K y crece levemente hasta los 100K, después a los 120K aproximadamente se incrementa drásticamente hasta alcanzar su valor máximo, debido al alineamiento de los dominios magnéticos frente al campo externo aplicado. La magnetita usada como precursor logra este valor a una temperatura de 127.66K. La reducción espontánea de M por debajo de los 120K es claro indicador de la transición de Verwey y se debe a la transición del material a un sistema estructural menos simétrico al pasar del cúbico al monoclinico, como previamente se había mencionado. En la tabla 4.9 y la figura 4.22 b se puede observar como las muestras M10-M40 logran el valor máximo de M sobre los 129K, y se debe al irregular tamaño de las partículas (ver numeral 4.3 caracterización morfológica por medio de SEM), la presencia creciente de la fase hematita y al efecto resistivo producido por la matriz plástica de HDPE al dificultar el alineamiento de los momentos magnéticos de la partículas frente al campo externo aplicado [27, 40]. Tras alcanzar el valor máximo, el momento magnético de las muestras empieza a disminuir levemente ya no debido a una transición de fase estructural, si no a las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos del material, hasta alcanzar la T_c o temperatura de Curie ($\approx 853K$), temperatura a la

cual la magnetita se vuelve completamente paramagnética ya que las fuerzas de acoplamiento de espín son destruidas por la energía térmica.

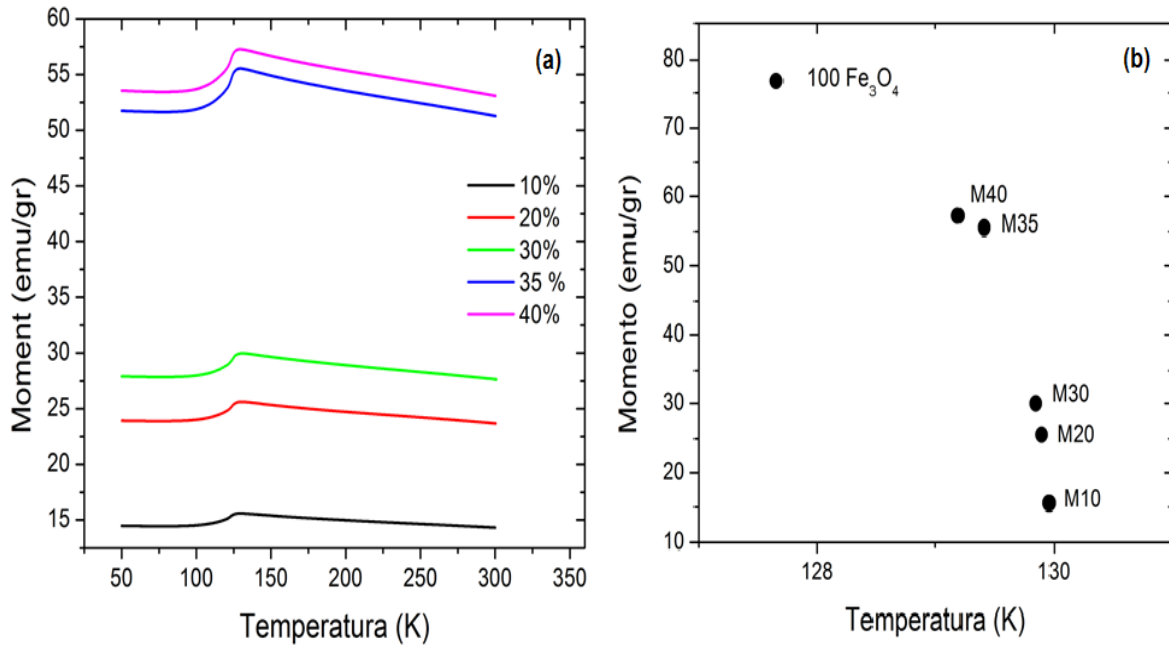


Figura 4.22 . a) Curva de magnetización en función de la temperatura para todas las muestras, **b)** Comparación de los momentos máximos de cada una de las muestras en función de la temperatura

La disminución en la curva M vs T para temperaturas mayores a la T_V tiene una mayor pendiente en las muestras con mayor contenido de magnetita (figura 4.22a), respecto a la pendiente de las muestras con bajos contenidos de (10%-20%Vol), confirmando el efecto retardador del movimiento de los momentos magnéticos que tiene la matriz plástica. Además la figura 4.22a evidencia un crecimiento drástico en la magnetización de las muestras al superar el contenido del 30% de magnetita, aspecto que se puede relacionar claramente con la transición aislante-conductor que sufre el material para dichos contenidos del material de refuerzo y que se confirma mediante las caracterizaciones de polarización y resistividad volumétrica (numeral 4.6). Este salto entre los momentos magnéticos de las muestras en función de la temperatura se asocia con la mayor proliferación e interacción magnética entre de las partículas al aumentar el porcentaje en volumen de magnetita, figuras 4.13 y 4.14.

Las transiciones en la fase Hematita como la transición de Morin a diferencia de la de Verwey en la magnetita, no es fácilmente distinguible en ninguna de las curvas ya que la magnetización aportada por la hematita es despreciable frente a la que aporta la fase mayoritaria.

Se conoce como temperatura de irreversibilidad a la temperatura para la cual la curva de magnetización ZFC se separa de la de FC. Para los ensayos desarrollados las discrepancias entre las curvas ZFC y FC en todas las muestras tienen lugar a bajas temperaturas hasta su unión en el

punto donde el material alcanza el valor máximo de M , figura 4.21. En las medidas ZFC el sistema al ser enfriado a bajas temperaturas en ausencia de un campo magnético externo genera que las interacciones entre las partículas sean reducidas. Además, la orientación al azar de los momentos magnéticos particulares propicia que parte de la contribución individual a la magnetización total sea anulada. Es por ello que la curva ZFC en todos los casos inicia con un valor más reducido de magnetización una vez aplicado el campo externo y a medida que se aumenta la temperatura, se observa un aumento de la magnetización neta porque la energía térmica libera los espines y les permite alinearse al campo aplicado. Por el contrario, al ser enfriadas las muestras durante las medidas FC bajo la presencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de las partículas se estabilizan bajo una orientación preferencial inicial entre ellas e impiden el alineamiento con el campo externo aplicado, pero aportan a un mayor momento magnético inicial de la muestra. La muestra con un contenido del 100% de Fe_3O_4 exhibe una temperatura de irreversibilidad mayor que la de las demás puesto que las curvas ZFC y FC medidas nunca se unen. Generalmente la separación de las curvas a temperaturas altas se debe a la gran distribución de tamaños de las partículas constitutivas del material [134], como es el caso del material de refuerzo usado en el presente trabajo (sección 4.3). Este efecto puede ser explicado considerando que, en la curva ZFC el sistema forma parte de un estado completamente desordenado, y sólo una fracción de las partículas será desbloqueada a temperaturas más altas, por encima del máximo de la curva ZFC. Las partículas que no contribuyen al aumento de la magnetización en la curva ZFC, por estar bloqueadas aleatoriamente, sí podrán contribuir ahora en la curva FC, puesto que en ese momento estarán desbloqueadas y aplicando campo serán enfriadas. Cuando el tamaño de las partículas no varía mucho en la muestra, prácticamente todas las partículas serán desbloqueadas en un intervalo pequeño de temperatura y contribuirán de la misma forma en las curvas ZFC y FC [135]. Todas las muestras tienen el mismo refuerzo con la misma amplia distribución de partículas, pero la proximidad de estas debido a la adhesión de la matriz plástica en aquellas que comparten contenido con el HDPE, permite la interacción de los dipolos magnéticos y colabora con su orientación frente a un campo externo aplicado [40], lo que reduce la temperatura de irreversibilidad entre las respuesta FC Y ZFC, además de favorecer la magnetización y la susceptibilidad magnética del compuesto.

En todas las curvas de la figura 4.22, se puede observar pequeños valores positivos para la susceptibilidad magnética (χ) del orden 10^{-3} , de acuerdo al comportamiento de los materiales ferrimagnéticos. La susceptibilidad magnética alcanza su máximo valor en todas las muestras cerca de los 125K y se atribuye a la transición de Verwey de la magnetita [136]. Al igual que la magnetización de saturación, χ es linealmente dependiente de la fracción en masa de magnetita, ya que se hace mayor en la medida que se incrementa el porcentaje del refuerzo en polvo dentro de la matriz plástica del compuesto.

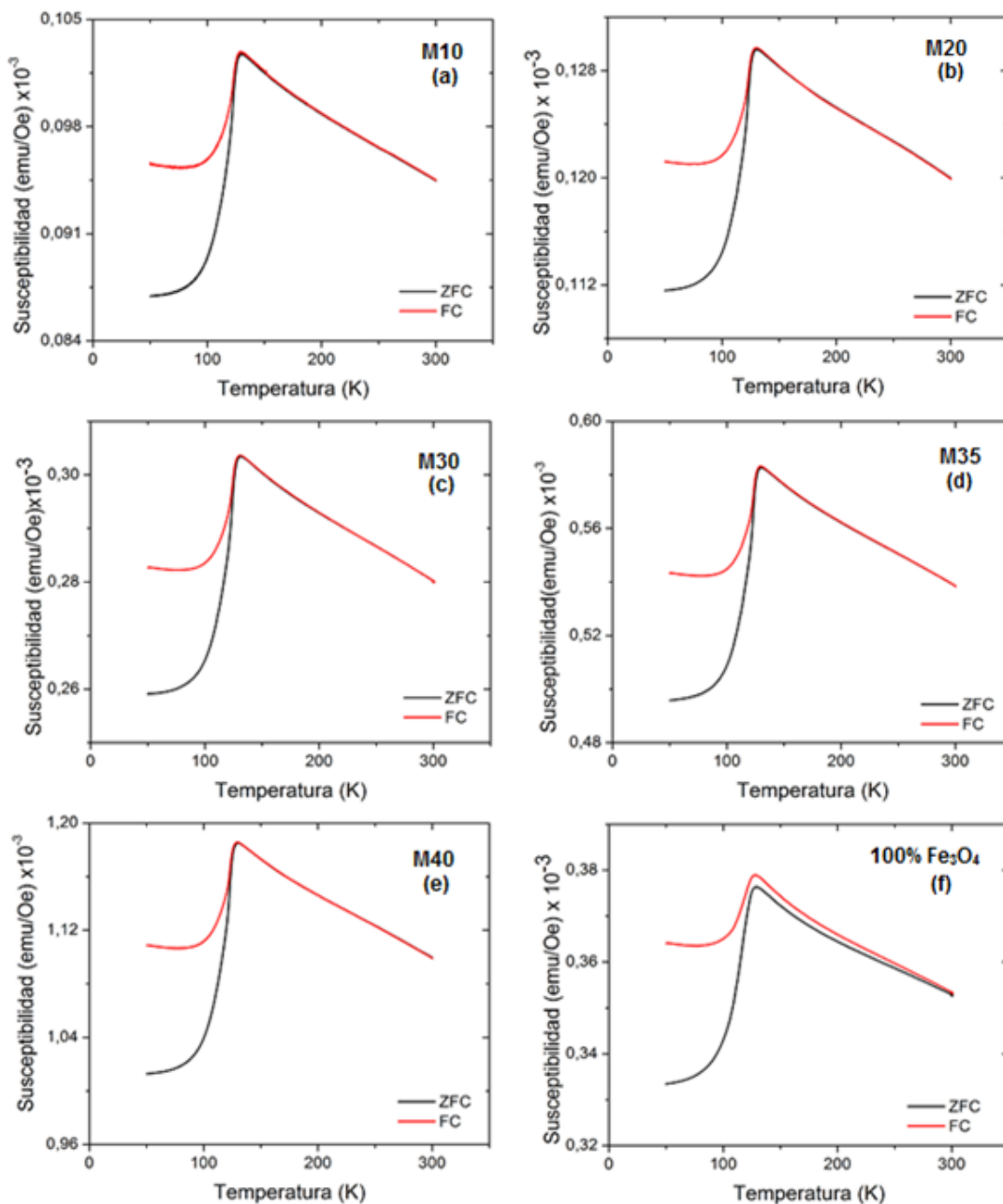


Figura 4.23. Susceptibilidad magnética para las muestras con diferente % en volumen de magnetita: **a)** 10%, **b)** 20%, **c)** 30%, **d)** 35%, **e)** 40% y **f)** 100%. **FC** (Field cooling), **ZFC** (zero field cooling).

La caída a baja temperatura en la susceptibilidad de los compuestos antes de alcanzar su valor máximo, está relacionada con la disminución del tamaño de los dominios magnéticos en el régimen a baja temperatura de la magnetita que implica su transformación a una estructura monoclinica. El movimiento de los límites de estos dominios son los responsables de la señal de susceptibilidad, es por eso que una gran disminución resulta en la caída de la susceptibilidad en función del tiempo [137].

En el punto máximo de la susceptibilidad cerca de la T_V de la magnetita, absolutamente todos los espines que podían alinearse paralelos al campo aplicado ya lo han dispuesto (temperatura de bloqueo). Esto concuerda con estudios previos que han determinado que al calentar la magnetita través de la T_V , la susceptibilidad magnética puede aumentar de un 20% a un 80% [58]. Después de alcanzar el valor máximo de χ y por debajo de la T_C de la magnetita la dependencia de la temperatura que tiene χ puede ser entendida en términos de la relación $\chi(T) \propto M_s(T)/K(T)$, donde M_s es la magnetización espontánea y K la anisotropía magnética. Ambas M_s y $K(T)$ decrecen al incrementarse la temperatura, de tal manera que cuando T se acerca a T_C ambos factores tienden a 0 [138], es por ello que en todas las curvas de la figura 4.22, tras haber alcanzado el valor máximo de susceptibilidad este disminuye levemente conforme la muestra se calienta. En la temperatura teórica de Curie ($\approx 853\text{K}-580^\circ\text{C}$) la susceptibilidad cae abruptamente a 0. Este valor también puede ser obtenido mediante la extrapolación por mínimos cuadrados para los puntos de datos que rodean el punto de inflexión tal y como lo realizaron en su trabajo Harrison y Putnis [138]. A temperaturas por encima de T_C , M_s es cero y el material mostrara tan solo susceptibilidad paramagnética que caerá a cero siguiendo la relación $\chi \propto 1/(T-T_C)$.

El menor valor de máxima de susceptibilidad que tiene la muestra con 100% de Fe_3O_4 con respecto a las demás muestras, como la elevada temperatura de irreversibilidad entre las curvas ZFC Y FC, se debe a factores como el gran tamaño de partícula y la amplia distribución de tamaños e partículas. Además de la poca interacción existente entre el material particulado por no contar con la adhesión que brinda la matriz plástica y que favorece la interacción de los dipolos magnéticos, así como su orientación frente a un campo externo aplicado [40].

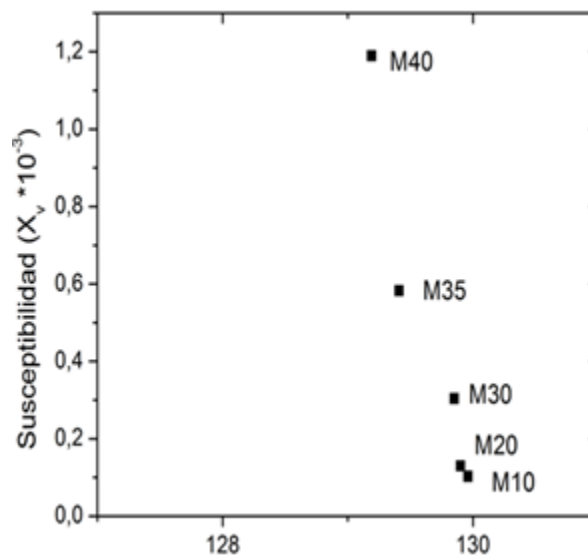


Figura 4.24. Máximas susceptibilidades magnéticas de cada una de las muestras en función de la temperatura

Las curvas comparativas de χ vs T al igual que las de M vs T para todas las muestras (figuras 4.21 y 4.23), siguen la misma tendencia, la susceptibilidad aumenta de acuerdo a la proporción de magnetita adicionada a la matriz plástica debido a la mayor interacción entre las partículas, por

su parte, la gráfica 4.24 evidencia como las muestras M10-M30 logran el valor máximo de χ a temperaturas mayores en contraste a los máximos alcanzados por las muestras M35 y M40 debido al irregular tamaño de las partículas, la presencia creciente de la fase hematita y al efecto resistivo producido por la matriz plástica de HDPE al dificultar el alineamiento de los momentos magnéticos de la partículas frente al campo externo aplicado [27, 40].

4.6 Caracterización eléctrica:

4.6.1 Medida de polarización

Las medidas de polarización eléctrica se realizaron a temperatura ambiente y se utilizó en todos los casos una onda triangular bipolar con un periodo de 50 ms. En la figura 4.23 se puede observar las curvas de polarización para la muestra de HDPE puro, y para las muestras M10, M30 y M40, respectivamente.

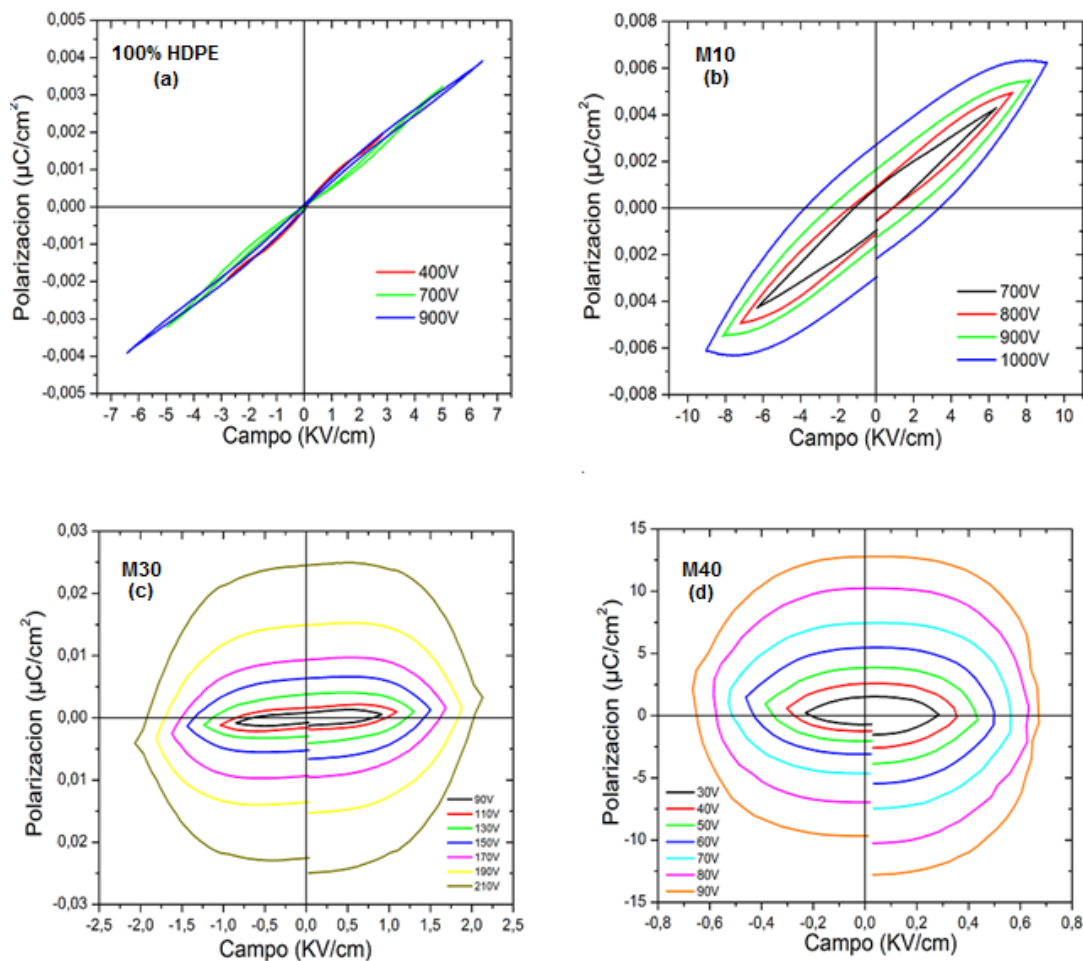


Figura 4.25 Curvas P-E para las muestras de material compuesto a) 100% HDPE b) 10% Fe_3O_4 c) 30% Fe_3O_4 d) 40% Fe_3O_4 .

Para calcular las constantes dieléctricas de las muestras con un 10% en contenido en volumen de magnetita y la de 100% HDPE, se puede utilizar la ecuación 2.11, que relaciona la permitividad del vacío ϵ_0 y la permitividad del medio dieléctrico ϵ en un condensador de placas paralelas.

La ecuación 4.7 relaciona la densidad de carga superficial o desplazamiento eléctrico D y el campo eléctrico E aplicado a un dieléctrico en un condensador.

$$D = \epsilon E \quad \text{Ec. 4.7}$$

Se puede reescribir la ecuación anterior utilizando la ecuación 2.11 para que la densidad de carga superficial quede en función de la constante dieléctrica del material para obtener la ecuación 4.8:

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad \text{Ec. 4.8}$$

En presencia de un dieléctrico el desplazamiento eléctrico puede representarse en función de la polarización P como se indica en la ecuación 4.9. Utilizando la ecuación 4.8 se puede hallar el valor de la constante dieléctrica del material en función del campo eléctrico aplicado y la polarización como se muestra en la ecuación 4.10:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad \text{Ec. 4.9}$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Se toman los valores de la polarización de saturación y el campo eléctrico aplicado para los diferentes voltajes aplicados para ambos tipos de muestras con el fin de hallar el valor de la constante eléctrica promedio (ϵ_r), ver tablas 4.10 y 4.11. La permitividad en el vacío (ϵ_0) es una constante universal con valor 8.8542×10^{-12} F/m.

Voltaje (V)	Campo eléctrico (E) (V/m) $\times 10^3$	Polarización de saturación (Ps) (C/m ²) $\times 10^{-5}$	Constante dieléctrica (ϵ_r)
400	285	1.97	8.81
700	501	3.22	8.18
900	643	3.89	7.83
Valor promedio			8.27

Tabla 4.10. Valor de la constante dieléctrica para cada uno de los voltajes utilizados en función de la polarización de saturación y del campo eléctrico medido a la muestra de 100% HDPE.

Voltaje (V)	Campo eléctrico (E) (V/m) x10 ³	Polarización de saturación (Ps) (C/m ²)x10 ⁻⁵	Constante dieléctrica (ε _r)
700	639	4.28	8.57
800	723	4.92	8.69
900	816	5.48	8.59
1000	908	6.22	8.74
Valor promedio			8.65

Tabla 4.11. Valor de la constante dieléctrica para cada uno de los voltajes utilizados en función de la polarización de saturación y del campo eléctrico medido a la muestra con 10% en volumen de magnetita.

La constante dieléctrica promedio del polietileno de alta densidad está por encima del valor registrado por los fabricantes y proveedores del mismo. Esto debido a que las condiciones experimentales de medida son diferentes, por ejemplo, la frecuencia usada para la medida de la constante dieléctrica es de 1MHz [139,140], resultando en valores de ε_r de 2-2.5, mientras que la frecuencia experimental empleada en el presente trabajo para las pruebas de polarización no supera los 20Hz. Aun así, el valor de la constante dieléctrica promedio calculada para los dos tipos de muestras se encuentra en el rango admisible de ε_r a bajas frecuencias para plásticos no conductores como la baquelita [141].

El ligero incremento de ε_r entre la muestra de polietileno puro con respecto a aquella reforzada con un 10% en magnetita, está ligado con los mayores valores de polarización aun para los mismos voltajes aplicados (tablas 4.10 y 4.11). Así pues, la adición del refuerzo de magnetita pulverizada dentro de la matriz plástica permitirá alcanzar mayor capacitancia (C) al material. Si este se utilizara como dieléctrico entre las placas paralelas de un condensador la relación de C respecto a ε_r sería:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{l} \quad \text{Ec. 4.11}$$

Donde A representa el área de las placas del capacitor y l la distancia entre ellos.

Se debe tener en cuenta que el material compuesto experimenta una transición al pasar de ser un material aislante en las muestras con 10% en volumen de magnetita a un material resistivo donde la corriente y el voltaje están en fase para las muestras con contenidos con 30 y 40%. De tal manera que el voltaje de ruptura propio de los dieléctricos como el HDPE se verá notablemente reducido y sus capacidades como material aislante serán perjudicadas. Es por esto que a medida que se aumenta el porcentaje en volumen del refuerzo la polarización aumenta aun en presencia de campos de baja magnitud, figuras 4.24 c y d respectivamente. Como se verá en la próxima sección, esta transición en el comportamiento dieléctrico coincide con el umbral de percolación calculado para un 33% en contenido en volumen de magnetita [142,143]. Así mismo con la aparición del efecto percolativo en las muestras con elevados concentraciones de partículas (<30%) se incrementa la conductividad eléctrica y las pérdidas dieléctricas [41] aunque dicho

comportamiento es visible desde la muestra con 10% en volumen de magnetita, figura 4.24 b. El comportamiento asimétrico de todas las curvas se debe la asimetría de los electrodos usados en la estructura capacitiva [144].

4.6.2 Medida de resistividad volumétrica y curvas I-V a temperatura ambiente.

La resistividad volumétrica fue medida a temperatura ambiente para todas las muestras del material compuesto, incluyendo una probeta de 100% HDPE usando el electrómetro Keithley 6517A.

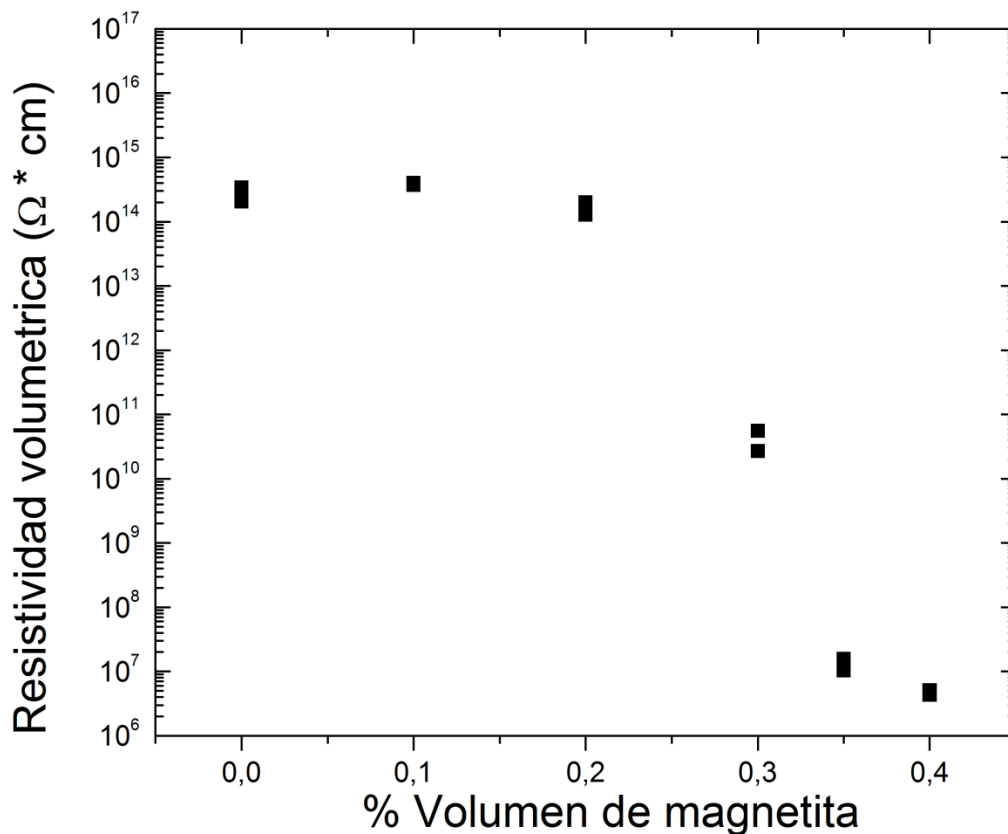


Figura 4.26 Resistividad volumétrica de todas las muestras en función del porcentaje en volumen de magnetita

En la figura 4.24, se puede comprobar una significativa caída de hasta seis órdenes de magnitud en la resistividad del material, al pasar de magnitudes de $\times 10^{14} \Omega\text{cm}$ para las muestras de HDPE puro, hasta lograr valores de $\times 10^6 \Omega\text{cm}$ para las probetas con un contenido de 40% en volumen de magnetita. Estos resultados coinciden con los obtenidos por B. Weidenfeller et al y Razzaq et al [3,4], donde una clara disminución en la resistividad del material compuesto se puede constatar desde volúmenes en magnetita cercanos al 30% hasta el 40%. Así pues, la predominancia de la fase polimérica aislante se hace evidente en las probetas de 100% HDPE, y en aquellas que tienen

un contenido en volumen de magnetita del 10% y el 20%. Aunque los valores de resistividad volumétrica obtenidos incluso para los compuestos con más contenido de magnetita distan del inusual valor de resistividad volumétrica que posee la magnetita pura ($1.068 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$) [52], influenciados notablemente por la elevada resistividad de matriz plástica que sigue teniendo mayor volumen dentro del compuesto ($\times 10^{14}$ - $\times 10^{18} \Omega\text{cm}$) [49].

La resistividad volumétrica de los compuestos puede ser afectada por factores como la distribución de las partículas de la fase conductiva dentro de la matriz plástica, así como la interconectividad de las mismas. En la sección 4.4 mediante las imágenes tomadas por medio de microscopía electrónica de barrido se puede observar como las brechas que separan las partículas se hacen más pequeñas en la medida que se aumenta el porcentaje en volumen de la magnetita (figuras 4.12 - 4.14). La disminución de estos espacios garantiza que las partículas queden más próximas, con pequeñas brechas entre ellas y con puntos de contacto formando caminos conductivos por donde la carga puede migrar de una partícula vecina de magnetita a otra. Por el contrario una baja dispersión de partículas garantiza una resistividad alta al no haber caminos conductivos disponibles para la circulación de carga eléctrica, tal es el caso de las muestras con bajos contenidos del refuerzo particulado (0%-20% de Fe_3O_4).

Al igual que el trabajo desarrollado por Weidenfeller et al [3], quienes estudiaron las propiedades térmicas y eléctricas de un material compuesto a base de magnetita pulverizada y polímeros como la poliamida y el polipropileno, se puede adoptar el mismo modelo para calcular el umbral teórico de percolación formulado por Boettcher y Bruggeman [142,143]. Según estos, la conductividad σ en un sistema compuesto por dos fases, consiste en una fase 1 con una conductividad σ_1 y una fracción de volumen φ_1 , y una fase 2 con una conductividad σ_2 y una fracción en volumen que equivale a $\varphi_2=1-\varphi_1$. Esta puede ser calculada con la ecuación asimétrica de Bruggeman :

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^{1/3} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma - \sigma_2} = \frac{1}{\varphi_1} \quad \text{Ec. 4.12}$$

Para el caso especial de una fase conductiva ideal 1 ($\sigma_1=1$) y una fase aislante ideal 2 ($\sigma_2=0$) la ecuación 4.12 resulta en un umbral de percolación a una fracción en volumen de $\varphi_1 = 0,33$, mientras que para una relación de conductividades $\sigma_1/\sigma_2 = 300$, el umbral de percolación es ligeramente menor con una fracción en volumen $\varphi_1 = 0,31$ [3, 4, 142, 143]. Ambos casos de umbral de percolación teóricos se aproximan a los resultados obtenidos experimentalmente como se puede evidenciar en la figura 4.24, donde la disminución en la resistividad volumétrica es evidente para las muestras con un contenido en volumen de magnetita superior al 30%.

Ambas fases la magnetita y la hematita tienen propiedades semiconductoras [54,95]. Por lo que la existencia de la fase de hematita dentro de la magnetita usada como refuerzo, no significa un cambio particular en las propiedades eléctricas del material. Las medidas de polarización eléctrica, de resistividad volumétrica y curvas I vs V, muestran globalmente como varían las características de una matriz polimérica aislante reforzada con un material particulado semiconductor

(magnetita-hematita) hasta encontrar un umbral de percolación, en el cual la matriz aislante es capaz de conducir pequeñas magnitudes de carga eléctrica.

La diferencia en el transporte de carga eléctrica para los diferentes compuestos se confirma por medio de las curvas I-V. Estas se midieron para las muestras con contenidos en volumen de magnetita del 10 al 40% a temperatura ambiente, se aplicó una rampa de voltaje de -45V -45V DC, con incrementos de 5V, figura 4.25.

En las muestras con un bajo contenido en magnetita M10 y M20 no se observa una linealidad entre el voltaje aplicado y la corriente medida (comportamiento no óhmico), distinguiéndose más bien bajas magnitudes en las corrientes circulantes, así como su naturaleza fluctuante. La muestra M20 a pesar del incremento inicial de la corriente esta logra un valor máximo y a medida que se aumenta voltaje la corriente que circula por la muestra no se incrementa, por el contrario disminuye, figura 4. 25. En estas muestras este comportamiento se debe a factores como el gran tamaño de las brechas plásticas que separan las partículas e inhiben los puntos de contacto, y con ello el transporte de cargas, figuras 4.12 - 4.14. La muestra M30 posee una mayor linealidad respecto a las dos muestras anteriormente mencionadas debido a la mayor distribución de partículas de la ferrita dentro de la matriz polimérica, pero al igual que la probeta M20 tras lograr un valor máximo de corriente esta tiende a descender. Se podría pensar que los escasos puntos de contacto entre las partículas de las muestras M20 y M30 no son homogéneos y son incapaces de conducir grandes cantidades de cargas. Aunque la magnitud de la corriente medida para los tres casos es muy pequeña ($\times 10^{-14}$ A) esta aumenta al incrementar el porcentaje de magnetita. En ninguno de los casos tras devolver el voltaje a 0V después de su descenso en polaridad negativa (-45V-0V), la corriente que circula por las probetas vuelve a cero, lo que demuestra la capacidad del material de retener carga aun en ausencia de un campo externo.

Para las muestras del material compuesto con contenidos de 35 y 40% en volumen de magnetita (M30 y M40), las curvas I-V no solamente se pueden aproximar a un comportamiento Óhmico o lineal, figura 4.26, sino que además, la magnitud de la corriente que circula por estas es considerablemente mayor, del orden de 10^{-6} Amperios, aumento de ocho ordenes de magnitud. Esto ratifica nuevamente la mayor circulación de carga que hay en estas muestras al haber más dispersión de partículas en la matriz plástica, así como mayor cantidad de puntos de contacto.

En la curva característica I-V la pendiente de la gráfica equivale a una constante (G) que constituye una medida de la aptitud para la conducción eléctrica del material considerado. Cuanto mayor sea G, más empinada será la recta I-V y, por tanto, es mayor la intensidad de corriente que circulará por la muestra. La inversa de la conductancia G se denomina resistencia eléctrica $R = 1/G$. Así pues, por medio de la pendiente de las curvas I-V de la figura Figura 4.27, es posible calcular la resistencia de las muestras y con estas la resistividad volumétrica, teniendo una expresión que relacione el espesor de las muestras usadas y el área efectiva de los electrodos entre los cuales se ubican las probetas para realizar las mediciones. Dicha expresión es dada por el manual del accesorio del electrómetro Keithley 6517A con el cual se tomaron estas medidas el test fixture 8009 y se expresa como [94]:

$$\rho_V = \frac{K_V}{t} R$$

Ec. 4.13

Siendo ρ_V la resistividad volumétrica, K_V es el área efectiva del electrodo cuyo valor es una constante y para el equipo utilizado equivale a 22.9 cm^2 , t es el espesor de la muestra en cm y R la resistencia del material.

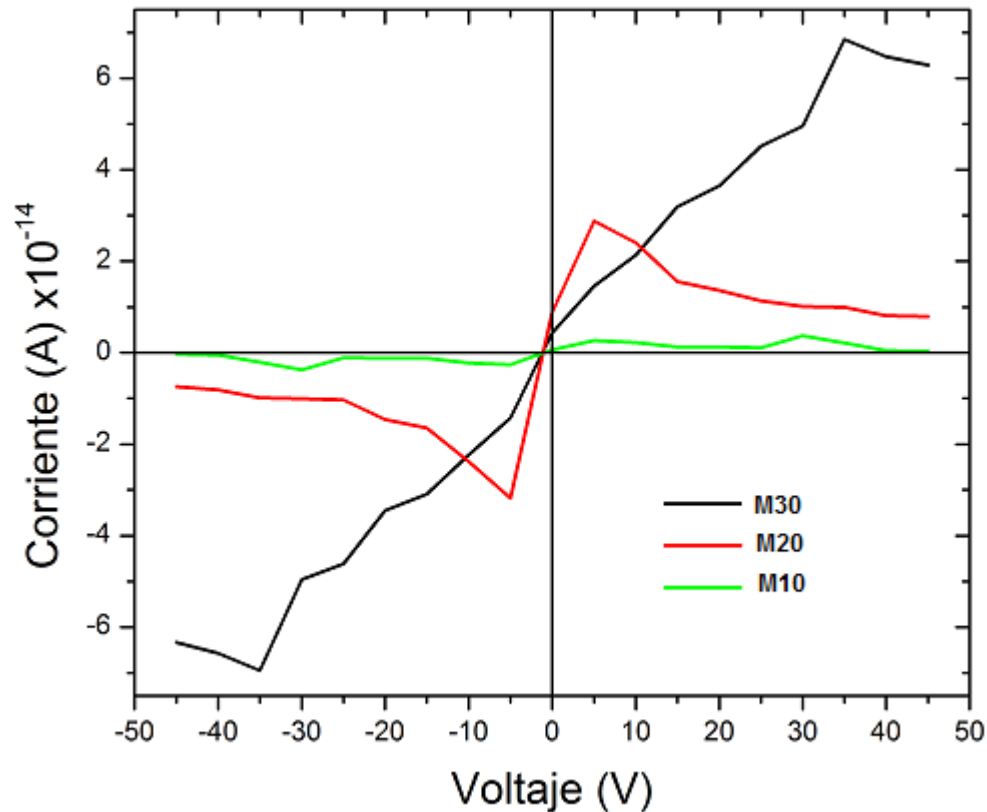


Figura 4.27 Curvas I-V para las muestras del material compuesto con contenidos en volumen magnetita de 10-30%.

Teniendo en cuenta las consideraciones previas se obtienen valores de resistencia eléctrica para los compuestos con 35 y 40% de $4.71 \text{ M}\Omega$ y $3.63 \text{ M}\Omega$, que al ser reemplazados en la ecuación 4.13 permiten obtener los valores de resistividad volumétrica ρ_V para dichas concentraciones, $982 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ y $756.4 \times 10^6 \Omega\text{cm}$, respectivamente, valores muy próximos a los registrados en la figura 4.25.

La tendencia aproximada lineal de las dos muestras con mayor contenido de refuerzo en polvo, es similar al comportamiento que tiene la curva I-V de la magnetita pura a 300K según estudios realizados por Brahma et al [145]. Aunque en el presente trabajo no se midieron las curvas I-V para cada uno de los compuestos a diferentes temperatura, a manera de hacer referencia al comportamiento eléctrico de la magnetita cerca de la transición de Verwey, Brahma et al descubrieron que por debajo de la T_v la curva I-V de la magnetita pierde toda linealidad y la magnitud de las corrientes descienden cerca de 9 órdenes de magnitud (10^{-12} Amperios a 10K).

Esto debido a los cambios estructurales y de ordenamiento electrónico que sufre la magnetita por debajo de los $\approx 120\text{K}$ [145].

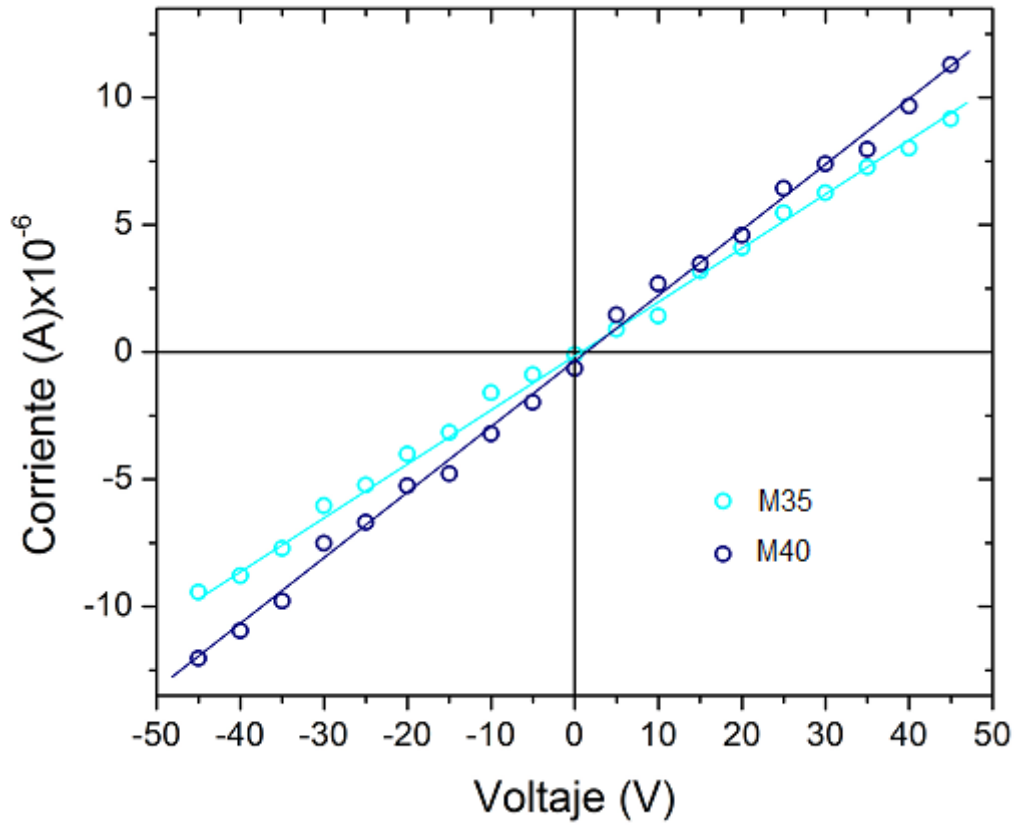


Figura 4.28 Curvas I-V para las muestras del material compuesto con contenidos en volumen magnetita de 35% y 40%.

5. Conclusiones y Perspectivas

5.1 Conclusiones:

Se realizó la síntesis y caracterización estructural, morfológica, mecánica, magnética y eléctrica de un material compuesto a base de polietileno de alta densidad y magnetita. La síntesis se realizó por medio de una extrusora monohusillo con tres zonas de calentamiento a partir de diferentes porcentajes en volumen de los precursores. El método de fabricación empleado fue innovador respecto a trabajos previos que tienen como fin la producción de este tipo de materiales. Sin embargo se presentaron dificultades en el transporte de material entre las zonas de alimentación y transición de la extrusora para las muestras con altos contenidos de magnetita, por lo que fue necesario un ligero aumento en la temperatura en estos casos, de tal manera que se garantizara su fluidez.

El análisis estructural y semicuantitativo de los precursores por medio de difracción de rayos X permitió detectar una fase adicional de hematita contenida en la magnetita con un porcentaje en peso del 12.9%. En el caso del polietileno de alta densidad permitió confirmar su alto grado de cristalinidad ($\approx 73\%$) propio de los polímeros termoplásticos. Al ejecutar un análisis semicuantitativo en las muestras producidas con diferentes porcentajes en volumen de magnetita y HDPE, se encontró que el porcentaje en peso de la fase hematita contenida se incrementa hasta alcanzar valores en porcentaje en peso cercanos al 39.9%. Esto se debe a la naturaleza inestable de la magnetita que al reaccionar con el oxígeno tiende a convertirse en otras fases como la magnetita a temperatura ambiente y en hematita en presencia de temperaturas elevadas. Estas temperaturas son aportadas por el método de fabricación de las muestras. Los análisis por DRX permiten concluir que las muestras con mayor contenido de fase hematita son aquellas que tienen un contenido en volumen de magnetita inferior al 30%, ya que la fluidez y homogeneidad del material a lo largo del husillo de extrusión es mayor y permite transmitir más fácilmente la temperatura al material en polvo favoreciendo la reacción de oxidación. Esta transformación entre fases debido a las altas temperaturas requeridas en procesos de extrusión o inyección no se tuvo en cuenta en ninguno de los trabajos similares referenciados sobre la síntesis de materiales plásticos reforzados con magnetita. También se confirmó por medio del análisis estructural por DRX que no hay una reacción química entre los precursores, sino una adhesión mecánica de las partículas de magnetita con la matriz polimérica, razón por la cual los picos característicos de cada material permanecen constantes en cada una de las muestras. La reducción o el aumento en la intensidad y el ancho de estos picos en las muestras determinan su grado de cristalinidad ($\% \chi_c$). Se encontró que la muestra con menor cristalinidad es la que contiene solo un 10% de magnetita, con un χ_c de 80%, mientras que la muestra con 40% en volumen de magnetita posee un porcentaje de cristalinidad del 90%. De tal manera que la cristalinidad del material compuesto se incrementa con el aumento del porcentaje en volumen de magnetita en la matriz plástica.

La caracterización morfológica realizada por medio de microscopía electrónica de barrido se permitió determinar que la magnetita usada como precursor presenta diferentes tamaños de partículas desde 57 μm hasta 0.8 μm con una baja relación de aspecto. Además de confirmarse la presencia de hematita ya que a diferencia de la magnetita cuya morfología es volumétrica y esférica de forma irregular, esta se caracteriza por su morfología laminar tipo aguja. Se puede observar en la superficie de las muestras tomadas a distintos acercamientos como al aumentar el porcentaje en volumen de la magnetita los cristales de esta aumentan su proliferación y se hacen más próximos entre sí, con una mayor interconectividad de las partículas, quedando separados por pequeñas brechas de la matriz de polietileno de alta densidad afectando el comportamiento dieléctrico, mecánico y magnético del material compuesto.

Las pruebas mecánicas de desgaste indican un mayor desprendimiento de partículas en las muestras al aumentar el contenido de magnetita. Al aumentar la presencia del precursor en polvo dentro de las probetas, las brechas de la matriz plástica que permiten la adhesión entre las partículas al interior del material se hacen menores favoreciendo el desprendimiento de material. Las pruebas de compresión dejan en evidencia como el polietileno puro y las muestras con más bajos contenidos en volumen de magnetita (0-20%) presentan mejores propiedades mecánicas que aquellas con mayores contenidos (30-40%). Por, ejemplo la muestra con un 10% en volumen de magnetita presenta un máximo esfuerzo a la compresión (S_c) de 21.5 MPa mientras que aquella con un contenido en volumen del 35% presenta un S_c de 11.6 MPa, así como una reducción en la ductilidad (e_c) de hasta un 5%. Este detrimento de las propiedades mecánicas del material al adicionar el refuerzo articulado se debe a los microvacíos en la interfaz refuerzo-matriz, principales generadores de falla en el material que hacen que disminuya la resistencia y la ductilidad.

Las curvas de histéresis magnéticas en función del campo aplicado tomadas a diferentes temperaturas evidenciaron como la variación de la magnetización de saturación (M_s) y la magnetización de remanencia (M_R) entre las muestras es linealmente dependiente de la fracción en volumen de magnetita adicionada esto debido a la probable interacción entre las propiedades magnéticas de las partículas que se encuentran adheridas a la matriz plástica. Aunque valores de M_s y M_R en las curvas de histéresis es afectada también por la presencia de la fase de hematita en las muestras. Las muestras con contenidos en volumen de magnetita del 10-20% que particularmente tienen los mayores contenidos de hematita presentan para todas las temperaturas (50-120 y 300K) los menores valores de M_s y M_R respecto a las demás. La hematita presenta un comportamiento antiferromagnético para las curvas de histéresis tomadas a 50K y 120K de tal manera que aporta un momento prácticamente nulo a las muestras. Para el ensayo tomado a 300K y debido a la transición de Morin, puede aportar un reducido momento magnético a las muestras estimado en 0.0115 μB , el cual es muy bajo como parado con el de la magnetita 4 μB principal componente magnético de las muestras. El campo coercitivo (H_c) presenta un comportamiento independiente de la fracción de magnetita debido al tamaño de las partículas y su orientación aleatoria. Respecto al efecto de la temperatura en los valores M_s , M_R y H_c , estos tienden a disminuir en cuanto la temperatura aumenta, esto a causa de las fluctuaciones

térmicas de los momentos magnéticos de los espines de magnetita, momentos que disminuyen al aumentar la temperatura. Contrario a la no dependencia que tiene el campo coercitivo frente al contenido de magnetita en las muestras, la variación respecto a la temperatura evidencia una paulatina reducción de los valores del H_c a medida que se incrementa la temperatura de los ensayos ($H_{c50} > H_{c120} > H_{c300}$). Está marcada fluctuación de H_c se relaciona con la temperatura (T_v) donde tiene lugar la transición de Verwey ($\approx 120K$), por debajo de esta temperatura la coercitividad tiene valores mayores que se atribuyen al cambio discontinuo de la anisotropía de la magnetita al pasar de una fase estructural simétrica como la cubica, a una fase menos simétrica como la monoclinica. La disminución de M_s , M_R y H_c deja en evidencia el carácter superparamagnético del material a temperatura ambiente.

En todas las curvas de susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura se puede observar pequeños valores positivos del orden 10^{-3} de acuerdo al comportamiento de los materiales ferrimagnéticos. La susceptibilidad magnética alcanza su máximo valor en todas las muestras cerca de los 125K y se atribuye a la transición de Verwey de la magnetita. Al igual que la magnetización de saturación, χ es linealmente dependiente del contenido de magnetita en la matriz plástica. La caída a baja temperatura en la susceptibilidad magnética (χ) de los compuestos antes de alcanzar su valor máximo, está relacionada con la disminución del tamaño de los dominios magnéticos en el régimen a baja temperatura de la magnetita que implica su transformación a una estructura monoclinica. El movimiento de los límites de estos dominios son responsables de la señal de susceptibilidad, de tal manera que una gran disminución resulta en la caída de la susceptibilidad en función del tiempo. El punto máximo de la susceptibilidad cerca de la T_v de la magnetita, absolutamente todos los espines que podían alinearse paralelos al campo aplicado ya lo han dispuesto (temperatura de bloqueo). Después de alcanzar el valor máximo de susceptibilidad y antes de la temperatura de Curie de la magnetita χ y por debajo de la T_c de la magnetita la dependencia de la temperatura que tiene χ depende de la magnetización espontánea y de la anisotropía magnética que decrece al incrementarse la temperatura de tal manera que tienden a 0 al acercarse a la T_c .

Las caracterizaciones eléctricas del material por medio de las medidas de polarización eléctrica, resistividad volumétrica y curvas I vs V. Muestran la transición aislante-conductor del material a medida que se incrementa el porcentaje en volumen de magnetita en la matriz de HDPE. Las curvas P-E muestran el cambio que tiene el material al ser un dieléctrico ideal en el caso de la muestra de plástico puro a ser un resistor ideal para la muestra con un contenido en volumen del 40% de magnetita. Por su parte los valores de resistividad volumétrica muestran un descenso de hasta seis órdenes de magnitud para las muestras con contenidos en volumen del 40%, al pasar de magnitudes de $\times 10^{14} \Omega\text{cm}$ para las muestras de HDPE puro, hasta lograr valores de $\times 10^6 \Omega\text{cm}$. Las curvas I-V a tomadas a temperatura ambiente por su parte muestran como el material tiene un comportamiento Ohmico para las muestras con contenidos en magnetita de 35-40%. Estos comportamientos no se ven afectados por los contenidos de hematita ya que la igual que la magnetita y otros óxidos de hierro tienen naturaleza semiconductor. Todas estas pruebas manifiestan que las propiedades eléctricas de los compuestos pueden ser afectadas por factores

como la distribución de las partículas de la fase conductiva dentro de la matriz plástica, así como la interconectividad de las mismas. En las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido se puede observar como las brechas que separan las partículas se hacen más pequeñas en la medida que se aumenta el porcentaje en volumen de la magnetita, garantizando que las partículas queden más próximas, con pequeñas brechas entre ellas y con puntos de contacto formando caminos conductivos por donde la carga puede migrar de una partícula vecina de magnetita a otra. Así pues se adoptó el modelo formulado por Boettcher y Bruggeman para calcular el umbral percolativo de un sistema compuesto por una fase aislante y otra conductora, el cual resulta en un volumen de la fase conductora cercano al 31-33%.

5.2 Perspectivas:

Debido a que las principales propiedades del material están asociadas con el método de producción y las propiedades de los precursores, se piensa en adicionar una zona de calentamiento adicional a la extrusora empleada con el fin de garantizar la homogeneidad y fluidez de las muestras, sobre todo en aquellas con elevados porcentajes de material particulado. También se puede mejorar las condiciones del montaje de la instrumentación de la máquina encargada de sensar las temperaturas del fluido circundante, de tal manera que se encuentren más cercanas al material que fluye por el husillo y no se vean tan afectadas por las bajas temperaturas del cilindro o cañón de la extrusora. Esto permitirá entre otras cosas, llegar a tener un mayor control de las transformaciones de fase inducidas térmicamente entre la magnetita y la hematita. También y con el fin de estudio comparativo se plantea la posibilidad de utilizar otro tipo de equipos para la síntesis y producción de las muestras como pueden ser agitadores o mezcladores a elevadas temperaturas. En cuanto a la identificación plena de las características y propiedades de los precursores se plantea utilizar técnicas adicionales de caracterización que permitan identificar y cuantificar aspectos de la magnetita en polvo implementada como la porosidad, contenido de humedad y características superficiales. En el caso del HDPE y las muestras del material compuesto ya fabricadas se podría realizar estudios de relajación de esfuerzos residuales posteriores a la extrusión. La identificación y cuantificación de estas propiedades sin duda ayudaran no solo a la identificación de la manera como se dispersa el material particulado en la matriz plástica, sino además, a la comprensión de su comportamiento en general.

En futuras investigaciones es conveniente analizar como varían las propiedades de la matriz plástica como la temperatura de fusión en la medida que se adiciona el material de refuerzo, por medio de técnicas DSC. Esto permitirá entre otras cosas optimizar los procesos de producción de las muestras, además de brindar información sobre el porcentaje de cristalinidad de las muestras.

Las interesantes propiedades que resultaron del estudio de este material compuesto, abre la posibilidad al estudio de nuevas características del mismo. Para ello se puede analizar la respuesta piezoeléctrica del material, la variación de la resistividad en función de un campo magnético o eléctrico aplicado, así como su variación respecto a la temperatura. Esto permitirá la

implementación del material en diversas aplicaciones industriales como transductores y sensores, aprovechando su facilidad de procesamiento y bajo costo de los precursores.

También se plantea la posibilidad de mezclar o dopar el material de refuerzo magnetita con otro tipo de compuestos con el fin de variar u optimizar las propiedades del material compuesto. Puede plantearse además, la posibilidad de tamizar las partículas de magnetita hasta lograr tamaños de unidades de micras con el fin de comparar sus propiedades frente a las usadas en el presente trabajo, y así determinar si pueden significar una mejora para el material compuesto elaborado.

6. Bibliografía.

- [1] ROSALES, C., et al. Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 2006, vol. 26, p. 3-19.
- [2] PANWAR, V., et al. Insulator conductor transition in low-density polyethylene-graphite composites. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, p. 573–585.
- [3] WEIDENFELLER, B. et al. Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. *Composites Part A*, 2002, vol. 33, p 1041–1053.
- [4] RAZZAQ, M. Y., et al. Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers. *Materials Science and Engineering Part A*, 2007, Vol. 444, p 227–235.
- [5] ZHENG, X., et al. Shape memory effect of poly(D,L-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles. *Colloids and Surfaces Part B Biointerfaces*, 2009, vol. 71, p 67–72.
- [6] HAMOUDEH, M., et al. Elaboration of PLLA-based superparamagnetic nanoparticles: characterization, magnetic behaviour study and in vitro relaxivity evaluation. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007, vol. 338, no 1 y 2, p 248–257.
- [7] HARRIS, L.A., et al. Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no 6, p 1367–1377.
- [8] ZHAO, H., et al. Preparation of biodegradable magnetic microspheres with poly (lactic acid)-coated magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, p 1356–1363.
- [9] ZHANG, J., et al. On the chemical synthesis and drug delivery response of folate receptor-activated, polyethylene glycol-functionalized magnetite nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, p 40–48.
- [10] MILES, W.C., et al. The design of well-defined PDMS–Magnetite complexes. *Polymer*, 2010, vol. 51, p 482–491.
- [11] THAPA, D., et al. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, 2004 vol. 58, no 21, p 2692–2694.
- [12] SHIRAKAWA, H., et al. The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 2001, p. 3-10.
- [13] Química y tecnologías de macromoléculas. Polímeros conductores. [Citado en 2013]. Disponible en web: <http://www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/microelectronics-and-nanotechnology/macdiarmid-heeger-shirakawa.aspx>.
- [14] JARAMILLO, B. Obtención de Películas Compuestas de Polietileno Cargadas con Polímeros Conductores y Óxidos de Hierro y Evaluación de su Capacidad Protectora. Tesis de maestría, Universidad de Antioquia, 2009, Medellín, Colombia.
- [15] FERNÁNDEZ, T. Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamérica de polímeros*, 2003, vol. 4, p 1-32.
- [16] OVANDO, V., et al. Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología. *Tlatemoani: Revista académica de investigación*, 2010, vol. 3.
- [17] PADILLA, J., et al. Polímeros conductores: Su papel en un desarrollo energético sostenible. Barcelona: Reverte, 2010. 167 p.
- [18] GONZÁLEZ, H. Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores. Tesis de maestría, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005, Barcelona, España.
- [19] BASAVARAJA, C., et al. Characterization and magnetic properties of conducting poly(N-vinylcarbazole)-capped magnetite nanocomposite Langmuir–Schaefer films. *Materials Letters*, 2010, vol 64, p 762–764.

- [20] KUWABATA, S., et al. Electrochemical Synthesis of Composite Films of Manganese Dioxide and Polypyrrole and Their Properties as an Active Material in Lithium Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no 10, p. 10-15.
- [21] DEMETS G. J. F., et al. Electrochemical properties of assembled polypyrrole/V₂O₅ xerogel films. *Electrochim. Acta*, 2000, vol.46, no. 4, p. 547-554.
- [22] Ferreira, C. A., et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel. *J. Appl. Electrochem*, 2001, vol. 31, pp. 49-56.
- [23] PARTCH, R., et al. Polypyrrole–ferric oxide conducting nanocomposites I. Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 1999, vol. 35, p. 1985-1992.
- [24] YONEYAMA, H., et al. Incorporation of WO₃ into Polypyrrole, and Electrochemical Properties of the Resulting Polymer Films. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 12, p. 3826-3830.
- [25] THACKERAY, M. M., et al. Structural characterization of the lithiated iron oxides Li_xFe₃O₄ and Li_xFe₂O₃ (0<x<2)". *Mater. Res. Bul.*, 1982, vol. 17, no. 6, p. 785-793.
- [26] MONTOYA, P., et al. Effect of the Incorporation of Magnetite Particles in Polypyrrol Films. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2009, vol. 27, p. 337-344.
- [27] KONG, I., et al. A Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, vol. 322, p. 3401–3409.
- [28] GANDHI M.V. and THOMPSON B.S. *Smart Materials and Structures*, London: Chapman & Hall, 1992.
- [29] TAKAGI, T. A concept of intelligent materials. *J. Intell. Mater. Syst. Struct*, 1990, vol. 1, p. 149-156.
- [30] VARADAN, V.K., et al. Electronically steerable leaky wave antenna using a tunable ferroelectric material. *Smart Struct. Mater*, 1994, vol.3, p. 470–475.
- [31] TOBUSHI, H., et al. Shape Fixity and Shape Recovery in a Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1998, vol. 9, p. 127-136.
- [32] WALLACE, G.G. *Materials Forum*, 1992, vol.16, p. 111–115.
- [33] GRANQVIST, C.G., et al. Towards the smart window: Progress in electrochromism. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, vol. 218, p. 273–279.
- [34] LENDLEIN, A., et al. Biodegradable elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, 2010, vol. 296, p. 1673–1676.
- [35] FERRERA, D.A. Shape-memory polymer intravascular delivery system, 2001. US Patent 6224610.
- [36] METCALFE, A., et al. Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions. *Biomaterials*, 2003, vol. 24, p. 491–497.
- [37] YAKACKI, C.M., et al. Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular applications. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, p. 2255–2263.
- [38] LENDLEIN, A., et al. Shape-memory polymers as stimuli-sensitive implant materials. *Clin. Hemorheol. Micro*, 2005, vol. 32, p. 105–116.
- [39] HAMPIKIAN, J.M., et al. Mechanical and radiographic properties of a shape memory polymer composite for intracranial aneurysm coils. *Mater. Sci. Eng. Part C*, 2006, vol. 26, p. 1373–1379.
- [40] KONG, I., et al. The effect of temperature on magnetic behavior of magnetite nanoparticles and its nanocomposites. *AIP Conference proceedings*, 2009, vol. 1136, p. 830-834.
- [41] RAMAJO L.A., et al. Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, vol. 40, no. 4, p. 388–393.

- [42] DONESCU, D., et al. Superparamagnetic magnetite–divinylbenzene–maleic anhydride copolymer nanocomposites obtained by dispersion polymerization. *European Polymer Journal*, 2012, vol. 48, p. 1709–1716.
- [43] MAKLED M.H., et al. Magnetic and dynamic mechanical properties of barium ferrite–natural rubber composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, vol. 160, p. 229–233.
- [44] MOKHTAR, N., et al. Structural and Magnetic Properties of Type-M Barium Ferrite – Thermoplastic Natural Rubber Nanocomposites. *Sains Malaysiana*, 2012, vol. 41, no. 9, p. 1125–1131.
- [45] SANJEEVA, N. et al. Industrial applications of X-ray diffraction: Cap 19. Polymer industry. New York : M. Dekker, 2000, p. 495-508.
- [46] UNIVERSIDAD DE OVIEDO. Introducción a los polímeros- Tema1-Polímeros Cristalinos. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/POLÍMEROS.Tema1.PolímerosCRISTALINOS.2009.2010.pdf>.
- [47] PRIN, J., et al. Análisis Morfológico por Microscopía Electrónica de Transmisión del Efecto de los Tratamientos Térmicos Aplicados en el Calorímetro Diferencial de Barrido al PEAD Antes y Después de Ser Funcionalizado. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 2004, vol. 24, no 1, p. 3-11.
- [48] SEYMOUR, R., et al. Introducción a la química de polímeros. Barcelona: Reverte, 1995. 742 p.
- [49] OXFORD UNIVERSITY PRESS, INC. Polymer data handbook. [Citado en 2014.]. Disponible en web: <http://www.toarplast.co.il/linkspage/handbook.pdf>.
- [50] BESOAIN, E. Mineralogía de arcillas y suelos. San José de Costa Rica: Bib. Orton IICA / CATIE, 1985. 1205 p.
- [51] LEE, M. Ionic conductivity measurement in $MgAl_2O_4$ spinel and solid state galvanic cell with $MgAl_2O_4$ electrolyte. Tesis de doctorado en ingeniería mecánica, Universidad de Colorado, 2007, USA.
- [52] GARCÍA, L. Magnetita en el cuerpo humano: consecuencias potenciales y caracterización básica de la Magnetita biogénica nanométrica. Tesis de doctorado en Tecnologías Industriales. Universidad Politécnica de Cartagena, 2013, España.
- [53] Mindat.org. Magnetite. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://www.mindat.org/min-2538.html>.
- [54] CORNELL, R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim, Cambridge : Wiley-VCH, 2003. 664 p.
- [55] CULLITY B. D., GRAHAM C. D. Introduction to magnetic materials. Piscataway, NJ: IEEE Press Editorial Board, 2009. 544 p.
- [56] CALLISTER, W. D. Materials Science And Engineering: An Introduction. New York: John Wiley & Sons, 2007. 721 p.
- [57] GOMEZ, C. Propiedades magnéticas de las arenas recientes de Portmán, Murcia. Tesis de maestría, máster en Geofísica y Meteorología., Universidad Complutense de Madrid, 2013, España.
- [58] CARPORZEN, L, et al. Origin and implications of two Verwey transitions in the basement rocks of the Vredefort meteorite crater, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, vol. 251, p. 305–317.
- [59] VERWEY, E. J. W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*, 1930, vol. 144, p. 327-328.
- [60] JACKSON, M, et al. The magnetite Verwey transition (Part A). *The IRM Quarterly*, 2011, vol. 20, no. 4, p. 7-10.
- [61] IUPAC. Org. IUPAC goldbook. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://goldbook.iupac.org/V06612.html>.

- [62] VERWEY, E.J., et al. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity. *J. Chem. Phys*, 1947, vol. 15, pp. 181–187.
- [63] WRIGHT, J.P., et al. Variable temperature powder neutron diffraction study of the Verwey transition in magnetite Fe₃O₄. *Solid State Sciences*, 2000, vol.2, p. 747-743.
- [64] BOHRA, M., et al. Magnetic properties of magnetite thin films close to the Verwey transition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, pp. 3738–3741.
- [65] VÁSQUEZ, O. Capítulo V: Capacitancia y dieléctricos. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://fisica2ficunasam.zonalibre.org/CAPITULO%20V.%20CONDENSADORES%20Y%20DIELECTRICOS.pdf>
- [66] ALARCÓN, C. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr₂TiMoO₆ utilizando el método de reacción de estado sólido. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2011, Bogotá, Colombia.
- [67] BALCELLS, J. Interferencias electromagnéticas en sistemas electrónicos. Barcelona: Marcombo, 1991. 428 p.
- [68] FOWLER, R. J. Electricidad principios y aplicaciones. Barcelona: Reverte, 1994. 378 p.
- [69] ASTM D257-14, Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [70] GROOVER, M.P. Fundamentos de manufactura moderna: Materiales, procesos y sistemas. Mexico: Prentice-Hall, 1997. 1053 p.
- [71] SALLEH F.M., et al. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites. *Composites: Part B*, 2014, vol. 58, p. 259–266.
- [72] MULINARI D.R., et al. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, p. 214–219.
- [73] LIU H, et al. Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, p. 6088–6097.
- [74] EQUICSTAR CHEMICALS, LP, HOSUTON TEXAS: Lyondellbasell. Alathon H4620 High density polyethylene, injection molding grade. [citado en 20014]. Disponible en web: <http://www.lyondellbasell.com/techlit/techlit/HDPE/H4620%20Alathon%20Injection%20Molding.pdf>.
- [75] ABEYKOONA, C.P., et al. A review and evaluation of melt temperature sensors for polymer extrusion. *Sensors and Actuators Part A*, 2010, vol. 182, p. 16– 27.
- [76] SKOOG D. Principios de análisis instrumental. Madrid: McGraw-Hill, 2001. 1024 p.
- [77] KVICK, Å. Materials Science Applications Of X-Ray Diffraction. *European Synchrotron Radiation Facility*, 1999, Academic Press: Grenoble, France, p. 1.
- [78] ALBELLA, J.M., et al. Introducción a la ciencia de materiales. Textos Universitarios, 1993, vol. 20, p. 749.
- [79] CARDONA, J. Producción y caracterización de nuevos materiales multiférricos de la familia RMn_{1-x}Fe_xO₃ (R=Ho, Dy, Gd). Tesis de maestría en ciencias físicas, Universidad Nacional de Colombia, 2014, Bogotá, Colombia.
- [80] GRAZULIS, D., et al. Crystallography open database - an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Cryst*, 2009, vol.42, pp. 726-729.
- [81] PECHARSKY, V. K. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: Springer-Verlag Gmbh, 2008. 736 p.
- [82] YOUNG, R.A., the Rietveld Method. I.U.o. Crystallography: Oxford Science Publications, 1996.
- [83] GARCIA, M. L. Introducción al método rietveld. México: Universidad Nacional Autónoma de, 2007. 34 p.

- [84] HAWKES P. W. Science of microscopy. New York: Springer, 2008. 766 p.
- [85] BIJWE, J., et al. Carbon fabric reinforced polyetherimide composites: Optimization of fabric content for best combination of strength and adhesive wear performance. *Wear*, 2007, vol. 262, pp. 749–758.
- [86] NIRMAL, U., et al. Effect of betelnut fibres treatment and contact conditions on adhesive wear and frictional performance of polyester composites. *Wear*, 2010, vol. 268, pp. 1354–1370.
- [87] NIRMAL, U., et al. Adhesive wear and frictional performance of bamboo fibres reinforced epoxy composite. *Tribology International*, 2012, vol. 47, pp. 122–133.
- [88] GUZMÁN, A. Síntesis y caracterización de materiales cerámicos compuestos por caolín y alúmina. Tesis de maestría en ciencias físicas, Universidad Nacional de Colombia, 2014, Bogotá, Colombia.
- [89] MARTÍNEZ, F. La tribología: ciencia y técnica para el mantenimiento. México. Limusa, 2002. 200 p.
- [90] QUANTUM DESIGN. Vibrating sample magnetometer (VSM) option: User's Manual, 2011, San Diego, E.U. 122 p.
- [91] RADIANT TECHNOLOGIES. Vision program for precision testers - help guide. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://www.ferrodevices.com/1/297/documents.asp>.
- [92] Company, P. Vision Program for Precision Testers - Help guide. [Citado en 2014]. Disponible en web: http://eiiwebassets.s3.amazonaws.com/s/sterooptical/pdf/vision-testers/Optec_5000-manual.pdf.
- [93] STEWART M., et al. Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis. NPL Report CMMT(A), 1999, vol. 152, pp. 1-57.
- [94] KEITHLEY. Volume and Surface Resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517A Electrometer/High Resistance Meter, no. 314. [Citado en 2014]. Disponible en web: file:///C:/Users/Andres%20G/Downloads/Volume_Surface_AN.pdf.
- [95] TADIC, M., et al. Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, p. 7639-7644.
- [96] MUCKE, A., et al. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Chemie der Erde*, 2005, vol. 65, pp. 271–278.
- [97] OTAKE, T. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H₂-rich hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, vol. 257, pp. 60–70.
- [98] MAZO-ZULUAGA, J., et al. Transformación magnetita-hematita inducida térmicamente. *Revista colombiana de física*, 2001, vol. 33, no. 2, pp. 230-233.
- [99] GORBACHEV, B.A., et al. Conversion of magnetite to hematite in Iron-ore pellets. *Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya*, 2007, No. 4, pp. 27–30.
- [100] SANJEEVA, N. Recent Developments In Polymer Characterization Using X-Ray Diffraction. *The Rigaku Journal*, 2004, vol. 21, no. 1, pp. 15–24.
- [101] HANG, H. Effect of pan-milling stress on crystal structures of high density polyethylene. *Chinese Journal of polymer Science*, 2000, vol. 18, no. 4, pp. 363-367.
- [102] SAMI, A., et al. Procedure for evaluating the crystallinity from X-ray diffraction scans of High and Low Density Polyethylene/SiO₂ Composites. *Annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena*, 2010.
- [103] MULLA, S. M., et al. Use of X-Ray Diffraction Technique for Polymer Characterization and Studying the Effect of Optical Accessories. *AdMet*, 2012, Paper No. OM 006.
- [104] SANJEEVA, N. Analysis of X-ray diffraction scans of poorly crystallized semicrystalline polymers. *Proceedings of the Forty-Fourth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis : held July 31 - August 4, 1995*, in Colorado Springs, Colorado.

- [106] AZoM. Particle Size Analysis of Pigments Using Laser Diffracton. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6019>. PP 1-5.
- [107]AZoM. Aplicatons of X-ray Diffracton in Mining Industry. [Ciado en 2014]. Disponible en web: Saved from URL: <http://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=159>. PP 1-13
- [108]HARRISON, R. Mineral Magnetism from the Atomic to the Planetary Scale. Department of Earth Sciences. University of Cambridge. Disponible en: <http://www.esc.cam.ac.uk/people/academic-staff/richard-harrison>.
- [109] DELGADO, D.J. Crecimiento y caracterización de micro y nano estructuras de óxidos de hierro y estaño. Tesis de maestría, master en física aplicada. Universidad complutense de Madrid, 2012, España.
- [110] SANTOS, L. D., et al. LM, SEM and EDS study of microstructure of Brazilian iron ores. *Microscopy and. Analysis*, 2005, vol. 19, pp. 17–19.
- [111] SUPATTARSAKDA, K., et al. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technology*, 2013, vol. 249, pp. 353–359.
- [112] Ma. C., et al. Low voltage FESEM of geological materials. *Microscopy today*, 2006, vol. 14, pp. 20-22.
- [113] BIDEGAIN J. C., et al. Mineralogía magnética y registros de susceptibilidaden sedimentos cuaternarios de polaridad normal (Brunhes) y reversa (Matuyama) de la canterade Juárez, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 2004, vol. 59, no. 3, pp. 451-461.
- [114] JADHAV A., et al. Facile synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles and their characterization. *Frontiers of Materials Science*, 2014, vol. 8, no. 2, pp. 193-198.
- [115] ODIAN, G. Principles of polymerization. New York: J. Welley, 2004. 832 p.
- [116] ASTM D695-10. Standard test method for compressive properties of rigid plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [117] SHENEAN Z. Y. Mechanical and physical properties of high density polyethylene filled with carbon black and titanium dioxide. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 2012, vol. 05, no. 01, pp.147-159.
- [118] HAYDEN, W., et al. Propiedades mecánicas. México: Editorial Limusa. 1982. 237 p.
- [119] CORDOBA, C., et al. Aprovechamiento de polipropileno y polietileno de alta densidad reciclados, reforzados con fibra vegetal, tetera (stromanthe stromathoides). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2010, vol. 11, no. 7, pp. 417-427.
- [120] DAVIS, H. et al. Ensayo e Inspección de los Materiales de Ingeniería. México: Continental 1966.
- [121] BUSCHOW, K.H.J. Handbook of Magnetic Materials, Elsevier B.V., 2006, vol. 16.
- [122] BIDEGAIN, J., et al. Mineralogía magnética y registros de susceptibilidaden sedimentos cuaternarios de polaridad normal (Brunhes) y reversa (Matuyama) de la canterade Juárez, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 2004, vol.59, no. 3, pp. 451-461.
- [123] Bhowmika, N., et al. Surface magnetism, Morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic α -Fe₂O₃ (hematite) nanograins. *J. Appl. Phys*, 2010, vol. 107.
- [124] ZYSLER, R.D., et al. Structure and magnetic properties of thermally treated nanohematite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol., pp. 39-48.
- [125] STEWARTA, S.J., et al. Effects of milling-induced disorder on the lattice parameters and magnetic properties of hematite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, vol. 260, pp. 447–454.
- [126] VASQUEZ-MANSILLA, M. Annealing effects on magnetic properties of acicular hematite nanoparticles. *Physica Part B*, 2002, vol. 320, pp. 206–209.

- [127] Robinson, P., et al. Nature and origin of lamellar magnetism in the hematite-ilmenite series. *American mineralogist*, 2004, vol. 89, pp. 725-747.
- [128] GUO, Z., et al. Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites. *J. Appl. Phys*, 2007, vol. 101.
- [129] DEMIR, A., et al. Low temperature magnetic investigation of Fe₃O₄ nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 2014, vol. 187, pp. 75– 80.
- [130] COSTA, A.L., et al. Gardini. Synthesis of nanostructured magnetic photocatalyst by colloidal approach and spray–drying technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, vol. 388, pp. 31–39.
- [131] GU, L., et al. Mesoporous Fe₃O₄/hydroxyapatite composite for targeted drug delivery. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 59, pp. 65–68.
- [132] BOHRA, M., et al. Magnetic properties of magnetite thin films close to the Verwey transition. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2009, vol. 321, pp. 3738-3741.
- [133] PITTINI-YAMADA, Y, et al. Permeability of hybrid soft magnetic composites. *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, pp. 4291–4302.
- [134] KNOBEL, M., et al. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones en sistemas reales. *Revista Mexicana de Física*, 2004, vol. 50, no.1, pp. 13-16.
- [135] ALDAMA, I. et al. Preparación y estudio de materiales nanoparticulados de óxido de hierro. *Reduca (Recursos Educativos: Serie Química de Materiales*, 2009, vol. 4, pp. 15-25.
- [136] ZHANG, Z., et al. Elastic and anelastic anomalies associated with the antiferromagnetic ordering transition in wustite, FeO. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, vol.24, pp. 1-13.
- [137] TABIS, W., et al. Magnetic and structural studies of magnetite at the Verwey transition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 442, pp. 203–205.
- [138] HARRISON, R., et al. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering. *American Mineralogist*, 1996, Vol. 81, pp. 375-384.
- [139] MATWEB .Material Property Data: Overview of materials for High Density Polyethylene (HDPE), Extruded. [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=482765fad3b443169ec28fb6f9606660>.
- [140] GOODFELLOW. Todos los materiales para Investigación Científica y Fabricación: Polietileno de alta densidad (HDPE). [Citado en 2014]. Disponible en web: <http://www.goodfellow.com/S/Polietileno-Alta-Densidad.html>.
- [141] GÓMEZ, J. A, et al. Cuestiones y problemas resueltos de electromagnetismo y semiconductores. Valencia: Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia, 1999. 396 p.
- [142] BOETTCHER, CJF. Theory of electric polarization. Amsterdam: Elsevier, 1952. 415 p.
- [143] BRUGGEMAN, DAG. Berechnung verschieddener physikalischer konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann Phys*, 1935, vol. 24, pp. 636-664.
- [144] SALAZAR, C., et al. Caracterización Magnetoeléctrica del Nuevo Material de Tipo Perovskita Sr₂TiMnO₆. *Revista Colombiana de Física*, 2009, vol. 41, No. 2, pp. 317-319.
- [145] BRAHMA, P., et al. Electrical properties of nanocrystalline magnetite with large non-stoichiometry, near Verwey transition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, no. 8, pp. 1041-1051.

A. ANEXO: PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS INTERNACIONALES EN EL DESARROLLO DE LA TESIS.

[1] XII Encontro da SBPMat Brasil-MRS Campos do Jordao, San Pablo, Brasil, 2013.

[2] 21th Latin American symposium On Solid State Physics (SLAFES XXI). Villa de Leyva, Colombia, 2013.

[3] 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference. Honolulu, Hawaii, 2014.

[4] 20th International conference on magnetism. Barcelona, España, 2015.

Prezado(a) Andres Orlando Garzon Posada,

Sua submissão foi avaliada e recebeu o seguinte comentário:

Localizador: 6HYC

Título: SYNTHESIS, ELECTRICAL, STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE .

Status: Approved

Área: Advances in New Materials

Autores: Jairo Roa-Rojas, David Arsenio Landínez, Andres Orlando Garzon Posada, Fabio Fajardo, Gabriel Peña,

**accepted for poster presentation in symposium P **

Caso deseje ver mais detalhes dessa avaliação acesse o sistema do evento com sua conta.

Atenciosamente,

Secretaria do Evento XII Encontro da SBPMat

SYNTHESIS, ELECTRICAL, STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.

A. Garzón¹, F. Fajardo², D. Landínez Téllez¹, J. Roa-Rojas¹, G. Peña³

¹*Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.*

²*Grupo de Estudio de Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia*

³*Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica, Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia*

E-mail: aogarzonp@unal.edu.co

Keywords: Percolation limit, Volume ratio of magnetite, percolation model, resistivity.

In this work, we describe the synthesis and characterization of a composite material based on HDPE and magnetite, which is commonly known for its ferromagnetic properties. Composites of this kind are used in different applications such as magnetic and microwave absorption, transducers manufacturing, and biomedical applications like targeted drug delivery, organs tagging, etc. The samples were produced according to different volume ratios of magnetite and HDPE. Crystalline structure was analyzed through X-ray diffraction experiments and Rietveld refinement by using the GSAS code. The microstructural and morphological properties of samples were studied by means Scanning Electron Microscopy. Then, the samples were electrically characterized through electrical measurements in order to estimate the percolation limit of the composite (Φ). These results show that there is a metal insulator transition, with a variation in the electrical conductivity of 6 orders of magnitude. The critical exponents were determined by applying a 3D percolation model.

3.8.12 Heat treatment influence on the structural and magnetic properties of the intermetallic $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ alloys prepared by mechanical alloying and Arc-Melted

J. S. Trujillo Hernandez^{1,*}, J. A. Tabares¹ and G. A. Pérez Alcázar¹

¹Departamento de Física, Universidad del Valle, Meléndez, A. A. 25360, Cali, Colombia.

*E-mail: trujillohernandezjuansebastian@gmail.com

Abstract. The study of the $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ system prepared by Mechanical Alloying (MA), using elementary powders, at different times (12, 24, 48, 72 and 96 hours), named MA0 samples, showed that the alloy is consolidated at 48 hours. Taking the sample for this time it was compacted at 1 ton, encapsulated in a filled with Ar quartz tube and a heat treatment at 700 °C for 9 days was performed. Then the thermally treated samples, were mechanically alloyed (1, 4, 8, 12, 24, and 48 hours), named MA1 samples. Additionally it was prepared a $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ sample by arc-melted method. This sample was synthesized by a thermal treatment at 540°C. For all samples, a magnetic and structural properties study was conducted by Mössbauer Spectrometry (MS) and X-Ray Diffraction (XRD).

Keywords: Mössbauer spectroscopy, X ray diffraction, Mechanicals alloying, Nanos-structure material

3.8.13 Synthesis and characterization of a composite material based on powdered magnetite and polyethylene terephthalate

A Garzón^{1,*}, F Fajardo², D.A. Landínez-Téllez¹, J. Roa-Rojas¹, G Peña³

¹Grupo de Física de Nuevos Materiales, Depto de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

²Grupo de Investigación en Enseñanza de la Física, Depto de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

³Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica, Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia

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

In this work, we describe the synthesis and characterization of a composite material based on HDPE and magnetite, which is commonly known for its ferromagnetic properties. Composites of this kind are used in different applications such as magnetic and microwave absorption, transducers manufacturing, and biomedical applications like targeted drug delivery, organs tagging, etc. The samples were produced according to different volume ratios of magnetite and HDPE. Crystalline structure was analyzed through X-ray diffraction experiments and Rietveld refinement by

using the GSAS code. The microstructural properties of samples were studied by means Scanning Electron Microscopy. Then, the samples were electrically characterized through electrical polarization measurements that estimated a percolation limit of the composite (Φ) in the range from 30% up to 40% in volume ratio of magnetite. For ratios less than the 30% of magnetite was not seen a substantial reduction in the resistivity of the composite. These results show that there is a metal insulator transition, with a variation in the electrical conductivity of 6 orders of magnitude. The critical exponents were determined by applying a 3D percolation model.

Keywords: Percolation limit, Volume ratio of magnetite, percolation model, resistivity.

Thursday, 07-Aug-2014

Mr. Andrés Garzón Posada
Abstract Designation: CP-16
Title: SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.
Presentation format: Poster
Session: Title: Core/Shell Magnetic Nanoparticles and Composites

Dear Colleague:

On behalf of the Program Committee, we are pleased to inform you that your abstract has been accepted for a poster presentation at the 2014 MMM Conference.

Please use the abstract designation noted above in all future correspondence concerning your presentation or submission.

Poster presentations will consist of well-prepared visual materials about the work posted on a designated board, with the author available to present details and answer questions during the selected poster session times. Simply posting a copy of the paper is NOT appropriate and will be treated as a NO SHOW.

There is a change in the poster format this year. All posters must now be formatted in PORTRAIT/VERTICAL format. This is a change from previous conferences where the posters were formatted in horizontal format. The surface area available for posters is 46 inches (118 cm) wide by 94 inches (238 cm) high. The Conference provides a small sign designating the paper to be posted on each board and pushpins for attaching your poster to the board.

You may submit your manuscript to be published in a special issue of the Journal of Applied Physics. Manuscripts are subject to the same peer review that the Journal uses for its regular submissions. All Proceedings manuscripts must be submitted electronically by September 22, 2014 through the AIP web submission system, PeerX-Press (PXP) at <http://mmm.peerx-press.org>. Instructions for submission and accepted formats are available on the PXP and Conference websites. No paper manuscripts will be accepted.

In order to be published, papers must be presented by registered Conference participants, either the author or his/her representative, who must be KNOWLEDGEABLE about the work. Manuscripts that are clearly too long (more than 4 journal pages) or in the wrong format will be returned. If this causes you to miss the deadline, you will not be permitted to resubmit.

If you are not a U.S. citizen, you should begin the Visa application process immediately. Foreign participants should contact the United States Embassy, Consulate, or Office of Tourism in their home country AS SOON AS POSSIBLE to determine their specific visa requirements. The Conference CANNOT contact or intervene with any U.S. Embassy or Consulate office abroad on your behalf. Participants requiring visas must initiate the application process many months in advance of their departure date. If you need a personal letter of invitation to attend the conference, you may request one at: www.magnetism.org.

For more detailed publications guidelines, and for general Conference information, go www.magnetism.org. We look forward to your presentation and your active participation in the Conference.

Sincerely,
2014 MMM Program Committee Chairs
Christopher Marrows, Yoshichika Otani, and Evgeny Tsymbal

SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.

A.O. Garzón Posada^a, F.E. Fajardo Tolosa^b, D.A. Landínez Téllez^a, J. Roa-Rojas^a, and C. A. Parra Vargas^c

^aGrupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia.

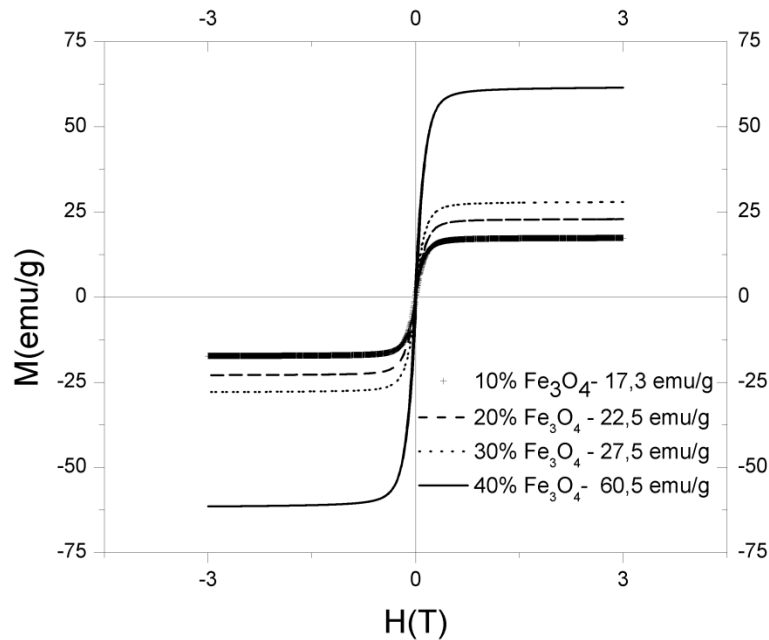
^bGrupo de Estudios de Materiales – GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia.

^cGrupo Física de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia.

The aim of this work is to report the synthesis process and characterization results of composite materials based on HDPE (High Density Polyethylene) filled with magnetite (Fe_3O_4). Due to its good magnetic and electric properties, magnetite is one of the preferred filler materials to be combined with polymers. On the other hand, polymers like HDPE are electrically insulating and transparent to the magnetic fields, and they are lightweight, flexible and relatively inexpensive. Therefore, it is expected to obtain a compound of HDPE-magnetite with excellent machinability and mechanical properties while retaining the electric and magnetic properties of magnetite.

The samples were produced using an extruder plastic machine according to different volume ratios of magnetite (10, 20, 30 and 40%). From Scanning Electron Microscopy images the cross-sectional surface of the samples were studied and a homogenous particle distribution was observed. Then, measurements of

magnetization as a function of applied magnetic field were performed at room temperature, as showed in the picture.



The magnetization curves evidence an increase in the saturation magnetization (from 17.3 to 60.5 emu/g) and remanence (from 0.94 to 5.00 emu/g) with increasing filler content. A similar behavior was reported in previous studies [1].

On the other hand, the preparation method of the samples requires high temperatures (320 °C), which may induce a phase transformation from magnetite to hematite, affecting the values of saturation magnetization. It is also observed a higher percentage of hematite in the composites with the lowest magnetite content. These phase changes were confirmed by X-ray Diffraction measures.

The magnetization curves as a function of temperature at H= 0,3 T were measured for each sample and reveal the same saturation magnetization obtained for the magnetization curves at room temperature. We found that the Verwey transition took place at 120K.

These composites can be used in applications as magnetic and microwave absorption, transducers and shape memory polymers [2].

References:

- [1] I. Kong, S. Ahmad, M. Abdullah, D. Hui, A. N. Yusoff, D. Puryanti. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite-thermoplastic natural rubber nanocomposites. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 322 (2010) 3401-3409.
- [2] M. Razzaq, M. Anhalt, L. Frommann, B. Weidenfeller. "Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers". *Materials Science and Engineering*. Vol. 444, pp 227–235, 2007.



Summary

PERSONAL DETAILS [Edit](#)

Title	MSc. Engineer
First Name	Andrés Orlando
Last Name	Garzón Posada
Organization	Universidad Nacional De Colombia
Address	Cra 30 #45
City	BOGOTA
Postcode	571
Country	COLOMBIA
Phone	+573167423851
Email Address	aogarzonp@unal.edu.co

Abstract [Edit](#)

SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.

[Continue...](#)

SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.

A.O. Garzón Posada^a, F.E. Fajardo Tolosa^b, D.A. Landínez Téllez^a, J. Roa-Rojas^a, and C. A. Parra Vargas^c

^a Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia.

^b Grupo de Estudios de Materiales – GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia.

^{cc} Grupo Física de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia.

The aim of this work is to report the synthesis process and characterization results of composite materials based on HDPE (High Density Polyethylene) filled with magnetite (Fe₃O₄). Due to its

good magnetic and electric properties, magnetite is one of the preferred filler materials to be combined with polymers. Therefore, it is expected to obtain a compound of HDPE-magnetite with excellent machinability and mechanical properties while retaining the electric and magnetic properties of magnetite.

The samples were produced using an extruder plastic machine according to different volume ratios of magnetite (10, 20, 30 and 40%). From Scanning Electron Microscopy images the cross-sectional surface of the samples were studied and a homogenous particle distribution was observed. Then, measurements of magnetization as a function of applied magnetic field and as a function of the temperature were performed.

The magnetization curves evidence an increase in the saturation magnetization (from 17.3 to 60.5 emu/g) with increasing filler content. Moreover, the saturation magnetization, remanent magnetization and coercivity decreases as the temperature increases.

On the other hand, the preparation method of the samples requires high temperatures (<290 C), which may induce a phase transformation from magnetite to hematite, affecting the values of saturation magnetization. It is also observed a higher percentage of hematite in the composites with the lowest magnetite content. These phase changes were confirmed by X-ray Diffraction measures.

The magnetization curves as a function of temperature at $H= 0,3 \text{ T}$ were measured for each sample and reveal the same saturation magnetization obtained for the magnetization curves at room temperature. We found that the Verwey transition took place at 120K.

These composites can be used in applications as magnetic and microwave absorption, transducers and shape memory polymers.

B. ANEXO: ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE EL DESARROLLO DE ESTA TESIS.

[1]. GARZÓN A., FAJARDO, F., LANDÍNEZ D., ROA-ROJAS J. Y PEÑA G. Synthesis, electrical and structural characterization of a composite material based on powdered magnetite and high density polyethylene. Rev. Acad. Colomb. Cienc, 2013, vol. 37 suplemento, p 55-58.

SYNTHESIS, ELECTRICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDERED MAGNETITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ESTRUCTURAL DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MAGNETITA PULVERIZADA

A.O. Garzón Posada*, F.E. Fajardo Tolosa**, D.A. Landínez Téllez*, J. Roa-Rojas*, G. Peña Rodríguez***

ABSTRACT

Garzón Posada A.O., F.E. Fajardo Tolosa, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, G. Peña Rodríguez. Synthesis, electrical and structural characterization of a composite material based on powdered magnetite and high density polyethylene. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 37 (1): 55-59, 2013. ISSN 0370-3908.

This work describes the synthesis and characterization of a composite material based on magnetite filled HDPE, which is commonly known for its magnetic properties. Composites of this kind are used in different applications such as magnetic and microwave absorption, transducers manufacturing, and biomedical applications like targeted drug delivery, organs tagging, etc. The samples were produced according to different volume ratios of magnetite and HDPE. The samples structure was analyzed through X-ray diffraction tests and the crystallinity degree was calculated. Then, the samples were electrically characterized through volume resistivity measurements. The results showed that for ratios less than the 20% of magnetite there is not a substantial reduction in the resistivity of the composite compared to the unfilled HDPE. For magnetite ratios above the 30% the composite shows a substantial reduction of six orders of magnitude in its electrical resistivity.

Keywords: Magnetite, volumetric resistivity, High density Polyethylene.

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de un material compuesto a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y magnetita pulverizada, comúnmente conocido por sus propiedades magnéticas. Los compuestos de este tipo se utilizan en diferentes aplicaciones tales como la absorción magnética y de microondas, la elaboración de transductores y en aplicaciones biomédicas como la producción de capsulas para la entrega

* Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC, Colombia. E-mail: aogarzonp@unal.edu.co

** Grupo de Estudios de Materiales – GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC, Colombia.

*** Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica, Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia.

focalizada de medicamentos, marcación de órganos, etc. Las muestras del material compuesto fueron producidas con diferentes proporciones en volumen de magnetita y HDPE. La estructura de los resinosos se analizó a través de pruebas de difracción de rayos X y se calculó el grado de cristalinidad. Posteriormente las muestras se caracterizaron eléctricamente a través de mediciones de resistividad volumétrica. Los resultados muestran que para proporciones menores al 20% de volumen de magnetita no hay una reducción sustancial en la resistividad del material compuesto, en comparación con el polietileno de alta densidad puro. Para proporciones de magnetita por encima del 30% el compuesto muestra una reducción sustancial de sus órdenes de magnitud en su resistividad eléctrica.

Palabras Clave: Magnetita, resistividad volumétrica, polietileno de alta densidad.

1. Introduction

This paper aims to produce a composite material based on high density polyethylene (HDPE) with different proportions of powdered magnetite (Fe_3O_4). The HDPE is one of the most used polymers in the world due to its low cost, ease of processing and good performance in addition to being known as a reusable thermoplastic.

During the last decade, many studies have tried to improve the performance of this material for specific applications, adding to the polymeric matrix different kinds of reinforcements like fibers and particulate materials such as the silicates or other ferromagnetic minerals. For instance, in Colombia the magnetite is an abundant material, economical and easy to achieve due to the good amount of mines found throughout the country, mainly those that are located in Italsi and Cundinamarca.

By the addition of silicates such as montmorillonite some researchers have successfully enhanced the mechanical properties of different polymeric matrices; these composites can be used as building block for constructions. In other works the addition of some minerals, like the graphite or magnetite in different proportions into the polymeric matrix, have allowed to study the percolative properties of the composite material, these kinds of studies are useful for the design of technological gadgets such as heat sinks or packages for electronic devices with electromagnetic shielding *(Panwar et al., 2007; Weitenfeller et al., 2002)*. Although the use of magnetite in thermoplastic and thermoset matrices is relatively new, these composites has been implemented in the automotive industry and in some biomedical uses, like the design of stents that can be able to change their shape in the presence of magnetic fields *(Razaq et al., 2007)*. Some polymers filled with magnetite can also use in pharmaceutical applications including targeted drug delivery, tissue reconstruction and tumor treatments *(Zhang et al., 2008)*, primarily because of the low cytotoxicity of the magnetite *[Miles et al., 2010; Wentao et al., 1996]*.

In this work the samples were synthesized using an extruder plastic machine and its resistivity and crystallinity degree for different concentrations of HDPE and magnetite were studied. It is expected to be achieved a composite with the mechanical properties and excellent machinability of the polymers, along with the conductive and ferromagnetic properties of the magnetite. This composite can be used for the development of technology or biomedical products, using economic and reusable precursors.

2. Experimental

2.1 Samples Preparation

Based on the calculation of the HDPE and magnetite (Fe_3O_4) real densities, samples of filled HDPE with magnetite were obtained with different volume ratios: 90%-10%, 80%-20%, 70%-30%, 65%-35% and 60%-40%. For each volume ratio were prepared two samples.

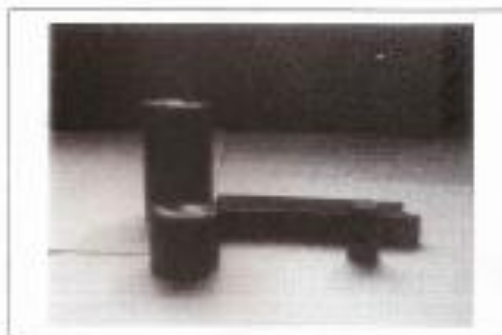


Fig. 1. Samples poured in different shapes.

The samples were made using an extruder plastic machine with three heating zones. After the extrusion process, the composite is poured into various molds with different shapes in order to facilitate the machinability of the samples, as it shows in figure 1.

For the X-ray diffraction tests and for the electrical resistivity measurements, small cylinders of approximately 1.2 mm diameter and 1mm height were cut and polished.

2.2 Resistivity Measurements

It is well known that the electrical resistivity of insulating polymers like de HDPE could decrease by dispersing a conductive filler, for instance, carbon black (CB) throughout the polymer matrix (Wentao & Xinfang, 1997; Tang et al., 1994; Beaucage et al., 1999); likewise, the magnetite as filler of polypropylene and polyamides matrices has been shown similar behaviors (Weidenfeller et al., 2002).

To assess the effect of the different magnetite ratios into the HDPE matrices, at room temperature, measures of volumetric resistivity were taken. The volumetric resistivity is the resistance to leakage current through the body of an insulating material, is commonly expressed in ohm-centimeters (ASTM international, 2007). The resistivity of the samples was measured the 6517A Keithley Electrometer and its 8009 resistivity test chamber.

2.3 X-ray diffraction Tests

The qualitative composition or phase identification of each sample is determined by the X-ray diffraction tests. The degree of crystallinity is estimated by the areas under the diffraction curves. The X'Pert PRO MPD analytical X-ray diffractometer was used. This equipment uses a copper anode of 1.540998 Å. As analysis software the HighScore plus of analytical was used.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the volume resistivity of HDPE samples filled with different volume proportions of magnetite, for each volume ratio two samples were measured. As is shown in Fig. 2 the significant drop (six orders of magnitude 10^{14} to 10^8) in the resistivity of magnetite filled HDPE can be observed between a filler loading of 30 vol% to 40 vol% as was predicted in previous works (Weidenfeller et al., 2002; Boettcher, 1954; Bruggeman, 1937). In contrast to this, the Fig.2 shows a high volume resistivity between the pure HDPE samples and the HDPE filled samples with 20 vol% of magnetite, that's an indicative of the predominant insulating polymeric phase.

The samples resistivity can be affected by some factors like the magnetite particles distribution and its interconnectivity into the HDPE matrix. This is why the samples with a low volume fraction of magnetite (0 vol% - 20 vol%) have a high

volume resistivity, with a low magnetite particles dispersion, the resistivity is expected to be high and no conductive paths are available between the magnetite particles.

This behavior, the decrease of the resistivity between filler loadings of 30% to 40% of magnetite, and the increase of it between the pure HDPE to 20% of filler loading was also confirmed by electromagnetic polarization measures.

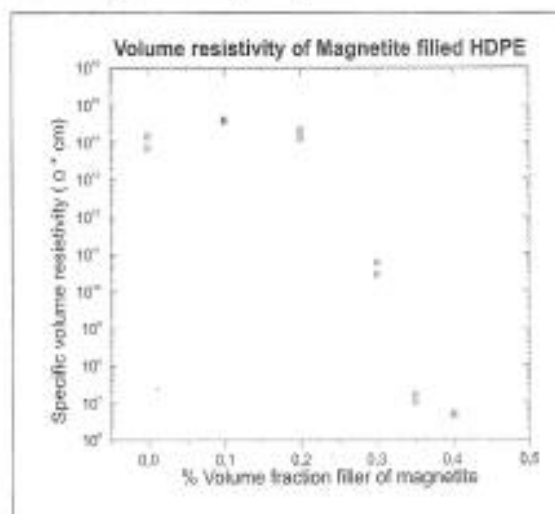


Fig.2. Specific volume resistivity of extruded and molded magnetite filled HDPE as a function of the percent of volume fraction filler of magnetite. For each volume ratio were prepared and measured two samples.

On the other hand, in the samples with the highest filler content (30 vol% - 40 vol%) some particles seem to have contacts points among them or are separated only by very small gaps, that produces conducting paths according to the theories of Boettcher (1954) and Bruggeman (1937). This indicates an ideally and homogenous dispersion of the magnetite particles in the polymeric matrix of HDPE. Therefore charge carriers can migrate from one magnetite particle to a neighboring one by hopping or tunneling. It's also possible according to the figure 2 make an approximation of the percolation threshold for the magnetite filled HDPE samples near to the 30 vol%.

Figure 3 shows the diffraction pattern of the pure magnetite, this describes the normal crystalline behavior of the ferrites. Figure 4 shows the diffraction patterns of each sample. Excepting the unfilled HDPE and the pure Magnetite it was observed three main phases: Magnetite, Hematite and HDPE. The Hematite phase belongs to the magnetite used as precursor material for the experiments and was not previously isolated.

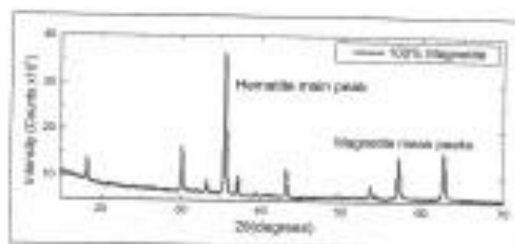


Fig. 3. Pure magnetite diffraction pattern.

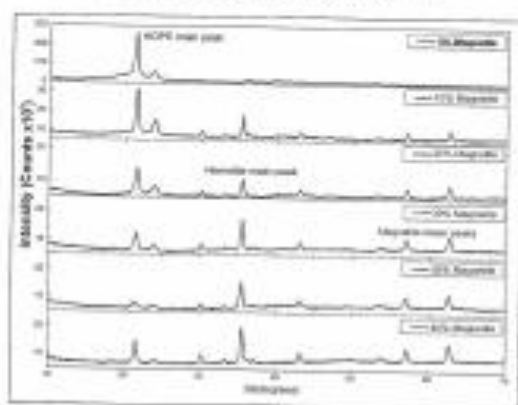


Fig. 4. Diffraction patterns of the magnetite filled HDPE samples.

As was expected, when the content of the magnetite is increased into the composite, the main peaks of the magnetite and hematite phases becomes more significant, while the main peak of the HDPE phase is gradually reduced (300.000 to 15.000 counts), in other words the degree of amorphousness decreases. The percentage of crystallinity for each diffraction pattern is measured as the ratio of the crystalline area over the total area, and the results are summarized in Table 1. Note that the percentage of crystallinity is higher as the volume of the magnetite increases.

Conclusions

Electrical and structural properties of magnetite filled HDPE samples were investigated. Samples were prepared with different volume ratios of magnetite. Electrical resistivity measurements show a rapid drop for filler loadings of the HDPE over the 30 % of volume, it is a result of point contacts between magnetite particles which are surrounded by the HDPE matrix. The increasing number of magnetite particles can be

Table 1. Magnetite filled HDPE samples degree of crystallinity.

% Vol Magnetite	% Crystallinity
0 %	16 %
10 %	24,4 %
20 %	22,4 %
30 %	24,5%
35 %	27 %
40 %	27,4 %

confirmed through the diffraction patterns and the crystallinity degree. The structural changes in the composite started with 20 vol% of filler. Therefore, the resistivity values of the investigated materials mainly depend on the magnetite grade.

Acknowledgements

This work was partially financed by DIB (Hermes code 13893) and "El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas" Contract RC No. 0850-2012

References

- ASTM International 2007. *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*. ASTM D257 - 07. V18.8. ICS Number Code: 26.035.01
- Bonaguidi G., Rhee S., Schaefer D.W., Fisher G. 1999. Morphology of polyethylene-carbon black composites. *Journal of polymer science polymer physics* 37(11) 1105-1119.
- Debye P. 1912. *Theory of electric polarization*. Elsevier, Amsterdam. Vol 1, 413 pp.
- Bruggeman D.A.G. 1935. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. III. Die elastischen Konstanten der quasiisotropen Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* 42(12): 163-178.
- Miles W.C., Goff J.D., Hoffmeyer P.F., Mefford D.T., Kille J.S., Davis R.M. 2010. The design of well-defined PEG/Si-Magnetic complexes. *Polymer*, 51(2): 402-406.
- Pawar V., Sachdev V.K., Miles R.M. 2007. Insulator-conductor transition in low-density polyethylene-graphite composites. *European Polymer Journal* 43: 573-583.
- Hartig M., Auhalt M., Frommann L., Woldenfelder B. 2007. Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyethylene shape memory polymers. *Materials Science and Engineering* 444 (1-2): 225-235.
- Tang H., Liu Z.Y., Piao J.H., Chen X.F., Liu Y.X. 1994. Electrical behavior of carbon black-filled polymer composite: effect of interaction between filler and matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 51(7): 1629-1634.
- Woldenfelder B., Haterb M., Schilling B. 2002. Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. *Composites* 33(2): 1041-1052.

