



*Facultad  
de  
Ciencias*

**Estudio de la molienda de partículas de caucho y hierro  
nanométrico**  
(Study of the milling process of rubber and nanometric  
iron)

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Javier Otero Márquez

Director: Luis Fernández Barquín

Septiembre - 2014

---

## Agradecimientos

Me gustaría agradecer, en primer lugar, a mi tutor Luis Fernández Barquín, por haber hecho posible durante este curso las prácticas y colaboración con la empresa Dynasol Elastómeros, por ofrecerme hacer este trabajo de fin de grado con él, y por su disponibilidad y ayuda siempre que la he necesitado. Gracias también a todas las personas de Dynasol, por su ayuda y colaboración.

En segundo lugar, a María de la Fuente Rodríguez, por haberme enseñado todas las técnicas y procedimientos necesarios, aún a expensas de tiempo que debería haber empleado en su propio trabajo.

Por último, gracias también a Imanol de Pedro del Valle y Jesús Rodríguez Fernández, por su ayuda en el laboratorio durante este verano, sin la cual no podría haber terminado este trabajo, y a Borja Estandía Coterón y David Hernández Manrique, del SERCAMAT, por su ayuda con EDX.

---

## Resumen

Este trabajo tiene como objetivo estudiar en detalle el proceso de molienda para partículas de caucho y hierro. Se ha utilizado un molino planetario de bolas de alta energía, y se han llevado a cabo medidas estructurales y magnéticas.

Las características estructurales han sido obtenidas a partir de difracción de rayos X, analizándose los espectros obtenidos. En el caso del caucho, se ha podido comprobar el carácter amorfo de los polímeros de este tipo. En el caso del Fe molido, estos refinamientos Rietveld indican una reducción de tamaño hasta 14 nm y un aumento de la deformación.

Se han realizado medidas de magnetometría DC y AC en el instrumento PPMS. Este estudio magnético ha permitido discernir un aspecto clave de este trabajo, que es el paso del comportamiento natural diamagnético del caucho a una respuesta paramagnética. Esto es debido a que al moler las muestras en una vasija de acero inoxidable, partículas de hierro adheridas en las paredes se impregnan en el caucho. En el caso de las partículas de Fe nanométrico, los resultados han permitido determinar parámetros característicos del nanomagnetismo, como pueden ser las temperaturas de bloqueo, de congelamiento y la imanación de saturación.

Palabras clave: caucho, hierro, molienda, XRD, magnetometría

## Abstract

The objective of this work is the study of the milling process for rubber and iron particles. A high energy planetary ball mill has been used, and structural and magnetic measurements have been carried out.

Structural characteristics have been obtained by X-ray diffraction, analyzing the obtained spectra. For the rubber, amorphous behavior has been checked for this kind of polymers. In the case of the milled iron, Rietveld refinements suggest a reduction in size up to 14 nm, and an increase in the strain.

DC and AC magnetometry measurements have been done in the PPMS instrument. This magnetic study has allowed us to find out a key point in this job, which is the change from a diamagnetic to a diamagnetic behaviour for rubber. This is due to the milling process in a stainless jar, where iron particles stuck to the walls have impregnated the rubber. For nanometric iron particles, the results have allowed us to determine characteristic nanomagnetism parameters, such as blocking temperature, freezing temperature and the saturation magnetization.

Keywords: rubber, iron, milling, XRD, magnetometry

# Índice

<b>Índice</b>		<b>III</b>
<b>1. Introducción</b>		<b>1</b>
1.1. Caucho . . . . .		1
1.2. Molienda mecánica de alta energía . . . . .		2
1.3. Superparamagnetismo: Nanomagnetismo en partículas . . . . .		3
<b>2. Técnicas y dispositivo experimental</b>		<b>5</b>
2.1. Molienda de las muestras . . . . .		5
2.1.1. Molienda de caucho . . . . .		7
2.1.2. Molienda de hierro . . . . .		7
2.2. Difracción de rayos X . . . . .		8
2.3. Magnetometría . . . . .		10
2.3.1. Corriente Continua (DC) . . . . .		11
2.3.2. Corriente Alterna (AC) . . . . .		12
<b>3. Resultados y análisis</b>		<b>13</b>
3.1. Análisis estructural del caucho . . . . .		13
3.2. Análisis magnético del caucho . . . . .		17
3.2.1. CH 6120 . . . . .		17
3.2.2. CH 6174 . . . . .		20
3.3. Análisis estructural del hierro . . . . .		21
3.4. Análisis magnético del hierro . . . . .		27
3.4.1. Medidas DC . . . . .		27
3.4.2. Medidas de susceptibilidad AC . . . . .		32
<b>4. Conclusiones</b>		<b>36</b>
<b>Bibliografía</b>		<b>38</b>

## 1. Introducción

El empleo de nanopartículas en la industria y su utilización en aplicaciones prácticas se encuentra en auge [1] [2], siendo por ello de especial interés todos aquellos estudios que permitan obtener y caracterizar estas partículas. En concreto, este trabajo se centra en obtener nanopartículas magnéticas. Estas tienen una gran relevancia en el campo de la medicina, destacándose en el artículo mencionado [3] aplicaciones tales como transporte de fármacos, tratamiento de hipertermia (magnetohipertermia) u obtención de imágenes por resonancia magnética nuclear. Además, se estudia su empleo como componente de materiales para contener derramamientos de petróleo en el mar o incluso como altavoces de alto rendimiento. Por ello se ha estudiado las propiedades de dos cauchos distintos CALPRENE® (CH-6174 [4] y CH-6120 [5] ) al ser molidos, ya sea por separado, o junto a hierro nanométrico. En definitiva, el objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de materiales híbridos, en este caso una mezcla de caucho y hierro. Para ello se ha estudiado el comportamiento de ambos por separado, incluyendo un análisis estructural por difracción de rayos X y un análisis magnético por magnetometría DC. Por último se han analizado estas propiedades en un sistema formado por los dos materiales, siendo esto el primer paso a dar para poder avanzar en el conocimiento de las propiedades y caracterización de materiales de este tipo.

Revisaremos brevemente en lo que sigue algunos aspectos fundamentales, en primer lugar sobre las características del caucho, en segundo lugar su proceso de producción, y por último algunos detalles relevantes del nanomagnetismo en partículas.

### 1.1. Caucho

El consumo global de caucho, tanto sintético como natural, alcanzó en 2010 los 24.6 millones de toneladas cúbicas, según el último informe de Rubber Statistical Bulletin and Rubber Industry [7]. El 60 % del caucho es empleado en la fabricación de neumáticos, aunque es ampliamente utilizado en la manufactura de otros muchos productos, desde textiles a cualquier tipo de artículo plástico.

El caucho sintético es un elastómero, esto es, un polímero amorfo cuya principal característica es poder sufrir una gran deformación elástica.

El proceso de fabricación se puede resumir a grandes rasgos en las siguientes fases:

1. Preparación de las materias primas: A partir de los componentes estireno-etileno/butileno-estireno, primero se ha de eliminar el agua del disolvente, así como el agua y el TBC (ter-butil-catecol) del butadieno y del estireno.
2. Reacción y mezclado: La reacción tiene lugar junto al disolvente, que más tarde es recuperado. Al disminuir la presión de la reacción, la disolución de polímero se enfría, evaporándose el disolvente, que es recogido. Dicha disolución pasa a continuación a través de unos “strippers” que se encargan

de eliminar el resto de disolvente, y convierten el caucho en una mezcla de grumos y agua.

3. Secado: Al separar el agua del caucho se secan los grumos, los cuales son prensados o molidos, dependiendo de forma final que se desea obtener.

Los cauchos hidrogenados empleados han sido facilitados por la empresa Dynasol Elastómeros, ubicada en Gajano. Las muestras proporcionadas, fabricadas en la misma planta, tienen el nombre comercial CALPRENE® y pertenecen a la familia de los SEBS (Styrene Ethylene Butylene Styrene). Los dos polímeros, CH-6120 y CH-6172 se diferencian en la proporción de etileno-butileno frente a estireno, siendo 68/32 y 67/33, respectivamente. Esto provoca que el primer caucho, el CH-6120 tenga un peso molecular menor y un tamaño de granza observable a simple vista también menor que el segundo caucho (ver Figura 1 )



Figura 1. Los dos cauchos empleados, a la izquierda el CH 6174, y a la derecha el CH 6120.

## 1.2. Molienda mecánica de alta energía

El proceso de síntesis para la obtención de las nanopartículas de hierro, conocido como molienda mecánica [8], ha empleado un molino planetario de bolas de alta energía. El principio por el que funciona esta técnica consiste en una base giratoria en la que se sitúan dos recipientes, dentro de los cuales hay un número de bolas del mismo material que el recipiente. Al girar esta base, los recipientes giran también pero en sentido contrario, provocando colisiones entre las bolas y las paredes del recipiente con el material a moler, dando lugar a procesos como soldadura en frío o deformación plástica y posterior fragmentación. Los parámetros a tener en cuenta son; el tiempo de molienda, y la relación en masa bolas/carga, ya que el número de bolas incrementa el número de colisiones por segundo, lo cual favorece los procesos mencionados anteriormente, además de aumentar la temperatura, lo que facilita la difusión [9].

### 1.3. Superparamagnetismo: Nanomagnetismo en partículas

El primer científico que comenzó a estudiar el comportamiento de nanopartículas magnéticas fue Louis Néel [6], destacando por su teoría de la relajación, en la que ofrecía una explicación y proponía un modelo para explicar el superparamagnetismo. En partículas nanomagnéticas suficientemente pequeñas, la magnetización puede cambiar aleatoriamente de dirección debido a la temperatura.

Los materiales magnéticos se pueden entender microscópicamente como regiones denominadas dominios (zonas en la que hay isotropía magnética y tienen la misma magnetización) separadas por paredes, ya sean de Bloch (las cuales rotan perpendicular al plano, atravesándolo, y se dan en materiales masivos) o Néel (rotan en el propio plano, se presenta en láminas muy finas donde la longitud de intercambio es muy grande comparado con el espesor). Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético se convierte en paramagnético por encima de su temperatura de Curie (temperatura de transición entre un estado de magnetismo permanente a un magnetismo inducido paramagnético, en el que los dominios magnéticos están desordenados, pero se ordenan si se aplica un campo magnético externo). Sin embargo, el superparamagnetismo ocurre por debajo de la temperatura de Curie. Concretamente sucede en nanopartículas, que se consideran de monodominio y en las que se supone que la magnetización de las partículas es un momento magnético gigante único, suma de todos los momentos magnéticos individuales de los átomos de la nanopartícula ( conocido como “macrospin approximation”), ver Figura 2.

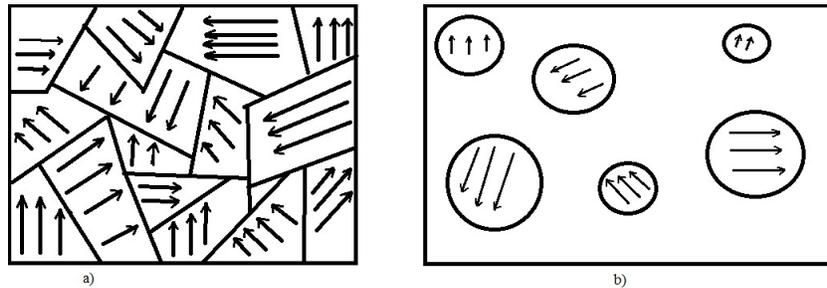


Figura 2. a) Material magnético con multidominios. b) Partículas magnéticas monodominio en un material no magnético.

Debido a la anisotropía magnética (dependencia direccional de las propiedades magnéticas del material) de las nanopartículas, el momento magnético sólo tiene dos posibles orientaciones antiparalelas entre ellas, separadas por una barrera de potencial. Al considerar la energía de anisotropía en una partícula

de dominio único proporcional al volumen, en concreto como uniaxial en el eje z, la expresión de la energía toma la siguiente forma

$$E(\theta) = K \cdot V \sin^2(\theta) \quad (1)$$

donde K es la densidad de energía anisotrópica, V el volumen y  $\theta$  el ángulo del vector imanación respecto al eje z (siguiendo la convención habitual en coordenadas esféricas).

Al calcular la primera derivada de la (1) respecto al ángulo  $\theta$ , obtenemos los ángulos de las dos posibles orientaciones mencionadas antes.

$$\frac{\delta E(\theta)}{\delta \theta} = K \cdot V \sin(2\theta) = 0 \implies \theta = \left\{0, \pi, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right\} \quad (2)$$

donde las soluciones son de la forma  $\theta = \frac{n\pi}{2}$  siendo  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Debido a la condición de mínimo, que implica que la segunda derivada ha de ser positiva, según la Figura 2, creada gracias a las soluciones de la (3) se pueden desechar las soluciones  $\theta = \left\{\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right\}$ , obteniendo entonces que las únicas orientaciones posibles son  $\theta = \{0, \pi\}$ .

$$\frac{\delta^2 E(\theta)}{\delta \theta^2} = K \cdot V 2 \cos(2\theta) > 0 \implies n\pi - \frac{\pi}{4} < \theta < n\pi + \frac{\pi}{4} \quad (3)$$



Figura 3. Circunferencia goniométrica que indica el rango de los posibles valores de  $\theta$  para la Ecuación (1)

El tiempo medio entre dos rotaciones se denomina tiempo de relajación de Néel, y sigue la ecuación Néel-Arrhenius

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K \cdot V}{k_B T}\right) \quad (4)$$

donde  $\tau_N$  es el tiempo medio en el que la magnetización de la nanopartícula cambia debido a fluctuaciones térmicas;  $\tau_0$  es el tiempo característico del

material, llamado "tiempo de intento" cuyo valor oscila entre  $10^{-9}$  o  $10^{-10}$  segundos;  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $K$  es la densidad de energía anisotrópica, y  $V$  el volumen, siendo el producto  $KV$  la barrera de potencial asociada con la magnetización, también llamado energía de activación en las ecuaciones del tipo Arrhenius.

En estos sistemas, si no hay un campo magnético externo aplicado, la magnetización parece ser cero, ya que el tiempo de medida es mucho mayor que el tiempo de relajación (la partícula rotará muchas veces durante la medida, luego su valor medio será cero). Esto se denomina estado superparamagnético, ya que un campo magnético externo es capaz de magnetizar las nanopartículas de manera que se comportan como si fueran paramagnéticas, aunque con una susceptibilidad magnética mucho mayor que la de los materiales paramagnéticos.

Por último, destacar que el estado de la nanopartícula depende del tiempo de medida. Es decir, si este tiempo es menor que el  $\tau_N$ , la medida nos dará la magnetización instantánea en ese momento y parecerá que se encuentra "bloqueada". La transición entre estado superparamagnético y bloqueado se da si  $\tau_m = \tau_N$ , lo que nos permite obtener la temperatura de bloqueo

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (5)$$

donde  $\tau_m$  es el tiempo de medida.

## 2. Técnicas y dispositivo experimental

Esta sección permite distinguir las distintas partes del trabajo llevado a cabo. Esta organizada a su vez separando entre las distintas muestras, ya que cada una se preparó de diferente manera.

### 2.1. Molienda de las muestras

Se ha empleado un molino planetario de bolas de alta energía, específicamente el modelo Retsch PM400/2 (ver Figura 5). Su funcionamiento ha sido explicado anteriormente (ver subsección 1.2 en la página 2). Se han utilizado vasijas de acero inoxidable (ver Figura 4) con bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, con una relación empírica de peso muestra:bola de 1:12 basada en otros experimentos de molienda anteriores.



Figura 4. Vasijas de acero inoxidable con las bolas del mismo material, y una muestra de cada caucho en cada vasija.

La velocidad angular del molino ha sido de 200 rpm, siguiendo el siguiente procedimiento de molienda:

- 5 minutos moliendo en sentido horario
- 5 minutos de parada
- 5 minutos moliendo en sentido horario
- 5 minutos de parada

y así sucesivamente, con el fin de impedir que la muestra sufra procesos de recristalización debido a aumentos de temperatura por las colisiones del interior de la vasija.



Figura 5. Molino Retsch PM400/2, a la izquierda por fuera y cerrado, como cuando se encuentra en funcionamiento. A la derecha el interior incluyendo las dos vasijas ya fijadas.

### 2.1.1. Molienda de caucho

Se han molido aproximadamente dos gramos de cada caucho a la vez, cada uno en un contenedor diferente. Los tiempos de molienda han sido 3.5h, 25h y 50h. En concreto, la cantidad molida ha sido recogida en la Tabla 1. Destacar que todos estos parámetros son empíricos, ya que no se dispone de referencias para experimentos de este tipo.

	3.5 h	25 h	50 h
CH-6174 / g	2.07	2.05	2.04
CH-6120 / g	2.06	2.03	2.07

Tabla 1. Tabla que incluye la masa molida para cada tiempo de molienda.

### 2.1.2. Molienda de hierro

Se ha molido alrededor de tres gramos de hierro en polvo (99.9% de pureza), con tiempos de 5h, 10h, 20h, 35h y 50h. Las muestras se prepararon en la cámara de guantes (ver Figura 6) bajo atmósfera de argón, para evitar la formación de óxidos de hierro al encontrarse con el oxígeno de la atmósfera, y fueron molidas en la vasija cerrada herméticamente, al sellar la misma con parafilm.



Figura 6. Cámara de guantes con atmósfera de argón. Se puede observar la bombona con el gas argón, el puerto de entrada y los guantes.

## 2.2. Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material, los fotones son difractados por los electrones del material si su longitud de onda es del mismo orden de magnitud que el radio atómico. Estudiando el haz difractado, es posible obtener información cristalográfica sobre el material, ya que existe una intensidad coherente en ciertas posiciones, que se corresponden con los planos en los que se encuentran los átomos en un material cristalino, lo que provoca que se observe picos estrechos y en posiciones muy bien marcadas. En el caso de un material amorfo, suelen aparecer varios picos de mucha anchura, propiciando que normalmente no se puedan distinguir entre los distintos picos.

El ángulo de difracción viene dado por la ley de Bragg, que obedece a la siguiente ecuación

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda del haz de rayos X incidente,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo entre el rayo incidente y la muestra.

El proceso de difracción de rayos X se puede observar esquemáticamente en la Figura 7.

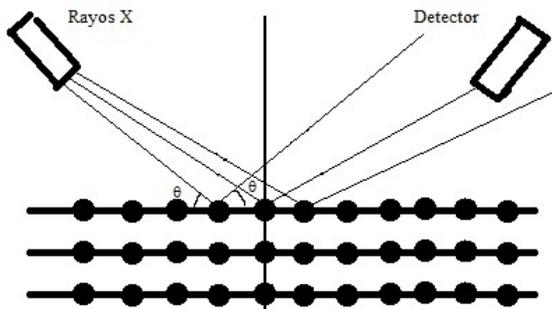


Figura 7. Esquema de la difracción de rayos X. Los círculos simbolizan átomos en distintos planos.

El difractómetro empleado ha sido el modelo Bruker D8 Advance (ver Figura 9), funcionando en geometría Bragg-Brentano a temperatura ambiente. La longitud de onda utilizada ha sido la media de las dos longitudes de onda correspondiente a las dos transiciones  $K_{\alpha}$  del ánodo de cobre,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . La configuración del aparato está formada por el detector, las rendijas de Soller, las rendijas de divergencia y antiscattering de  $0.5^{\circ}$  y la rendija del monocromador.

El aparato ha funcionado a 40 kV y 30 mA . Además, las muestras se encontraban rotando a 15 rpm para evitar direcciones preferenciales en el difractograma. El rango de las medidas (en  $2\theta$ ) ha sido de 5-100 para el caucho, y de 5-120 para el hierro, con una velocidad de  $0.05^\circ/\text{paso}$ , y 5 s/paso. Además, en el caso de los espectros de las muestras de hierro, se llevaron a cabo empleando un portamuestras especial (ver Figura 8) para evitar la oxidación debida al aire. Las medidas de caucho se llevaron a cabo en un portamuestras abierto.



Figura 8. A la izquierda, portamuestras con cápsula empleado para las medidas de hierro, con el cual se opera en la cámara de guantes a fin de evitar la oxidación de la muestra debida a la atmósfera. A la derecha, el portamuestras empleado para las medidas del caucho.



Figura 9. Bruker D8 Advance, difractómetro empleado. A la izquierda se puede ver el aparato completo, mientras que a la derecha se observa en detalle la muestra, el goniómetro, el tubo de rayos X y el detector.

### 2.3. Magnetometría

Se ha empleado el instrumento Quantum Physical Property Measurement System (PPMS, ver Figura 10), sistema capaz de medir diversas propiedades como la resistividad eléctrica, la magnetoresistencia, magnetización M(AC y DC) y el calor específico.



Figura 10. Quantum Physical Property Measurement System. Se puede observar el dewar (a la derecha), y el servomotor encima de él.

Para la colocación de la muestra en el aparato, primero se ha empleado una pequeña cápsula cilíndrica cerrada de 5 mm de diámetro. A continuación, se ha situado esta cápsula en el interior de otro cilindro de plástico abierto por los extremos de unos 13 mm, que a su vez se sujeta a una caña que se introduce en el aparato. Se puede observar la muestra preparada en la Figura 11.



Figura 11. Dispositivo para introducir la muestra en el sistema PPMS. Consiste en una caña en la que se inserta una pequeña cápsula, con la muestra en su interior.

### 2.3.1. Corriente Continua (DC)

En concreto, nuestro interés se centra en las medidas del momento magnético, llevadas a cabo a través de la técnica de medida conocidas como «Magnetometría de extracción». Esta consiste en mover la muestra a través de un conjunto de bobinas detectoras, lo cual induce un voltaje proporcional al momento magnético y la velocidad de la muestra durante la extracción. El servomotor es capaz de extraer la muestra a una velocidad de hasta 100 cm/s, lo que incrementa enormemente la intensidad de la señal, además de reducir cualquier error proveniente de efectos dependientes del tiempo para situaciones de no equilibrio. En la Figura 12 se ha representado un esquema del mismo. Está formado por un dewar de aluminio que contiene el helio líquido, y rodeándolo el sistema EverCool, que se encarga de licuar el gas que se evapora para evitar pérdidas. Esto permite un rango de temperaturas entre 1.7 y 400 K. La probeta por la que se baja la muestra está hecha de tubos de aceros inoxidable entre los cuales se disponen los controladores de temperatura, las bobinas y diversas conexiones. La bobina superconductora es un solenoide superconductor que produce campos magnéticos de hasta 9 Teslas.

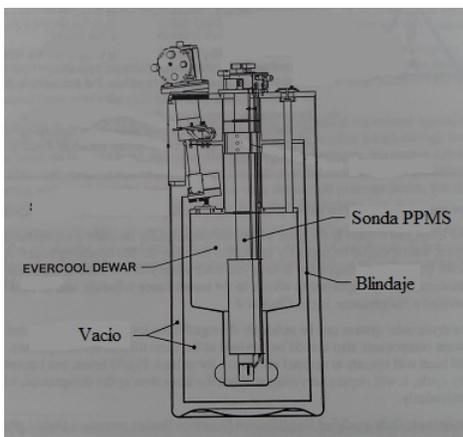


Figura 12. Diagrama del instrumento PPMS y su sistema EverCool para el enfriamiento de la muestra.

Se han realizado los siguientes ciclos para las muestras de caucho (CH-6174 y CH-6120, molidas 50 horas y sin moler) y las muestras de hierro (molidas 5, 10, 20, 35 y 50 horas) :

- Zero Field Cooled (ZFC): Sin tener un campo magnético aplicado, se disminuye la temperatura de la muestra hasta alcanzar 4.2 K (temperatura del helio líquido). Entonces, se procede a medir la imanación DC frente a un campo aplicado fijo, en nuestro caso 1000 Oe, para un rango de temperaturas entre 5 y 300 K.
- Field Cooled (FC): Similar al anterior, pero se enfría la muestra en el mismo rango de temperaturas, con el mismo campo aplicado fijo empleado en el apartado anterior.
- Ciclo de histéresis (Imanación frente al campo magnético): Consiste en medir la imanación a una temperatura dada (en general, temperatura ambiente  $T=300$  K) variando el campo magnético aplicado entre los dos valores extremos, es decir, del valor mínimo al máximo, y viceversa. En nuestro caso, entre -10000 Oe a 10000 Oe a 300 K. En general, es de esperar una curva en forma de S.

### 2.3.2. Corriente Alterna (AC)

Para realizar una medida, primero se ha de centrar la muestra. Esto se lleva a cabo aplicando un campo magnético oscilante sobre la misma a través de la bobina principal, lo que posiciona la propia muestra en una de las bobinas detectoras. El procesador de señales digitales (DPS) mide el voltaje a través de esta bobina durante un tiempo predeterminado. Se promedian distintas funciones de onda para reducir el ruido y se produce una función de onda promediada como resultado final, la cual se ha de ajustar a la función dada por el campo magnético. Si coinciden, se considera que la muestra se ha centrado satisfactoriamente.

A continuación, se aplica un campo magnético oscilante de 3.13 Oe y se mide la respuesta (el momento magnético) en cuatro puntos diferentes, gracias a un conjunto de bobinas de calibración, empleadas para determinar con precisión el desfase del instrumento, lo que permite eliminar el desfase entre el sistema de detección y la propia señal de la muestra. Se realizan cuatro medidas, dos de ellas en el centro de cada bobina de detección y las otras dos con polaridades opuestas.

Se ha procedido a analizar hierro molido 10 horas y 35 horas. Se ha medido la susceptibilidad magnética, dividida en sus componentes real e imaginaria (provenientes de aplicar un campo sinusoidal) para cuatro frecuencias distintas, siendo estas  $f = 100, 300, 1000, 3000$  Hz.

## 3. Resultados y análisis

### 3.1. Análisis estructural del caucho

Las muestras, preparadas según se explica en el apartado 2.1.1 en la página 7, han sido sometidas a rayos X, obteniéndose un difractograma para cada una de ellas. Estas gráficas se recogen en la Figura 13. En ella se puede observar en la intensidad del primer pico que si bien no hay una relación clara entre intensidad y horas de molienda, es posible asegurar que las muestras molidas durante 50 horas tienen una intensidad apreciablemente mayor que las muestras sin moler. En cualquier caso, este aumento en la intensidad estaría asociado a un aumento de las correlaciones entre átomos de los polímeros, lo cual provocaría un incremento en el número de reflexiones de rayos X, lo cual redundaría en una mayor intensidad.

Resaltar que al aumentar el tiempo de molienda, especialmente en el caso de las 50 horas, es apreciable un cambio en la estructura morfológica visible. Los tamaños de la granza del caucho pasan a formar polvo de tamaño mucho menor (ver Figura 16), lo cual podría inducir modificaciones en la geometría de Bragg, por lo cual la intensidad de muestras con distintas geometrías no serían comparables. En el segundo pico sucede algo similar, si bien menos acentuado, ya que la intensidad en todas las muestras es mucho menor, más cercano al fondo, por lo cual resulta menos apreciable.

Respecto al desplazamiento o no de los picos, en la Figura 14 se ha representado las posiciones y anchuras a media altura de todos los picos en todas las medidas frente al tiempo de molienda, y se ha observado que las medidas encajan en todos los casos (a excepción de la anchura a media altura del segundo pico) en una línea recta, lo que implica que no se ha producido ningún cambio.

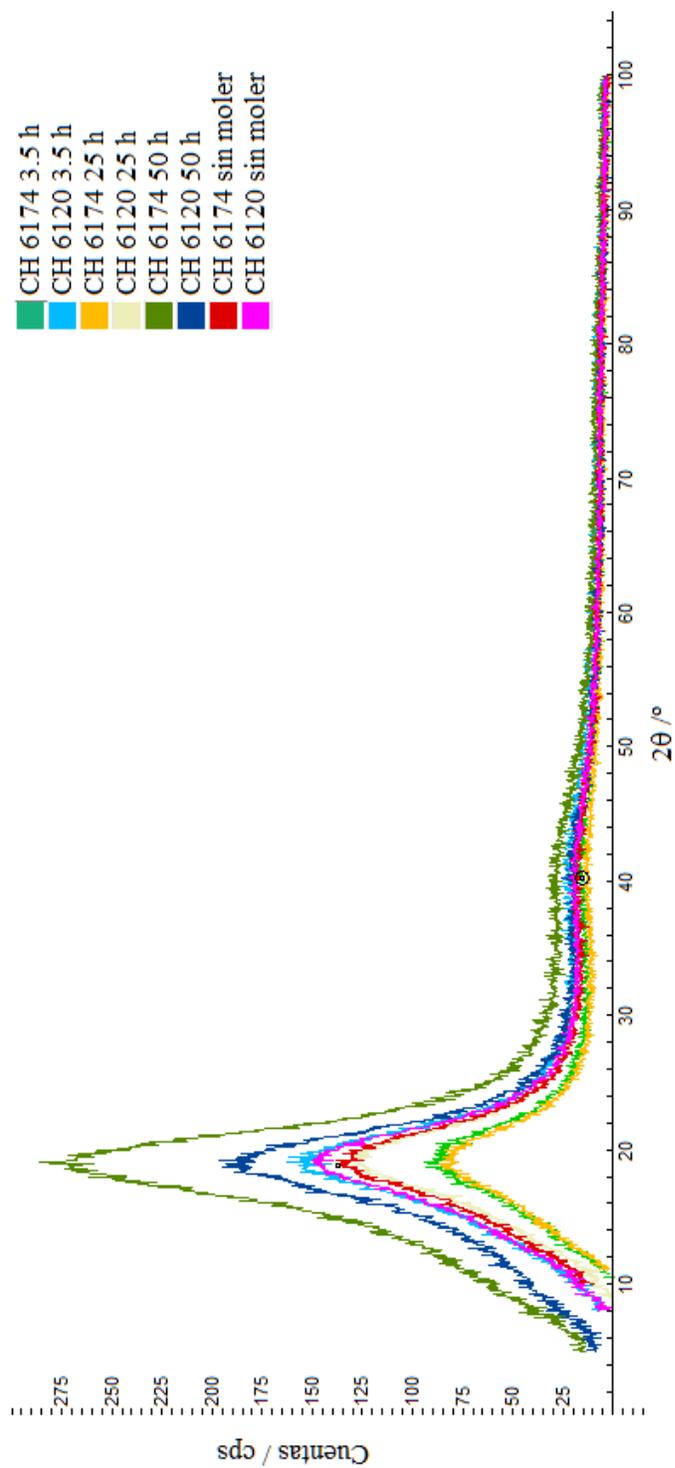


Figura 13. Difractogramas para todas las muestras de caucho analizadas, como se puede observar en la leyenda. En todas las muestras se ha restado el fondo, obtenido al medir el portamuestras vacío en las mismas condiciones.

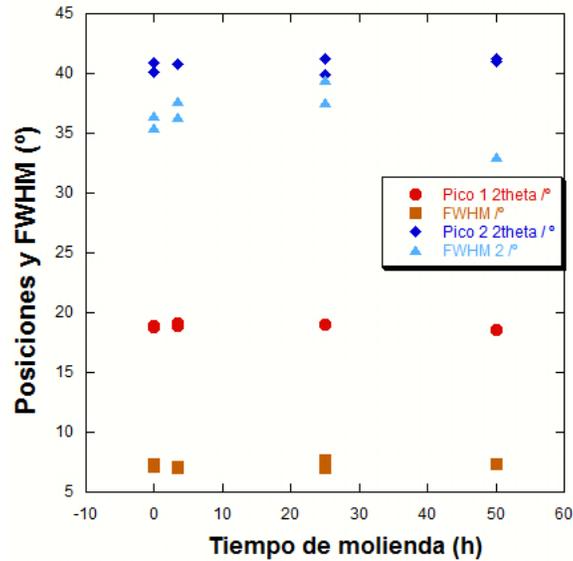


Figura 14. Posición angular y anchura a media altura (FWHM) para las medidas de caucho. Las posiciones del primer pico están representadas por los círculos, y sus FWHM por cuadrados. Para el segundo pico, las posiciones se indican por rombos, y sus FWHM por triángulos.

A continuación, en la Tabla 2 se incluyen los valores numéricos del centro y la anchura a media altura (FWHM) de los dos picos de los difractogramas, ajustados a funciones del tipo pseudo-Voigt.

	Intensidad <sub>1</sub> / cps	2θ <sub>1</sub> / °	FWHM <sub>1</sub> / °	Intensidad <sub>2</sub> / cps	2θ <sub>2</sub> / °	FWHM <sub>2</sub> / °
CH-6174 3.5 h	79.93	19.07	7.05	14.23	40.81	37.68
CH-6120 3.5 h	142.31	18.86	7.14	18.48	40.77	36.31
CH-6174 25h	75.86	18.99	6.96	11.38	41.20	37.56
CH-6120 25h	116.24	19.00	7.68	16.68	39.84	39.43
CH-6174 50h	257.38	18.56	7.29	19.89	41.24	33.06
CH-6120 50h	176.98	18.58	7.29	14.08	40.98	32.99
CH-6174 0 h	124.54	18.89	7.16	14.61	40.89	35.43
CH-6120 0 h	137.11	18.83	7.38	15.51	40.11	36.49

Table 2. Tabla con la intensidad, posición y anchura a media altura de los dos picos presentes en los difractogramas para las muestras de caucho analizadas. El subíndice indica el primer o segundo pico.

Destacar que la anchura de los picos es grande (  $FWHM_{1avg}=7.2\pm 0.2$  ° y  $FWHM_{2avg}=36\pm 2$  ° ), lo que ha permitido comprobar el carácter amorfo de los

cauchos, formados por polímeros de carbono e hidrógeno, donde sólo hay orden a cortas distancias (de acuerdo con [11]), en contraste con la anchura típica de materiales cristalinos, donde se puede esperar una  $FWHM \approx 0.4^\circ$ , como las medidas realizadas con el hierro y que se explicarán más adelante. En el caso del segundo pico, vemos que  $FWHM_{2avg}$  es bastante mayor, precisamente debido a que las distancias a segundos vecinos y posteriores está menos definidas.

Para tener en cuenta la tendencia de las anchuras a media altura del pico más estrecho, el denominado Pico 1, se ha representado en la Figura 15 el cociente de las FWHM entre su intensidad máxima frente al tiempo de molienda. Aunque la tendencia no es excesivamente clara, parece que se reduce la anchura relativa, lo cual implicaría un aumento del grado de cristalinidad.

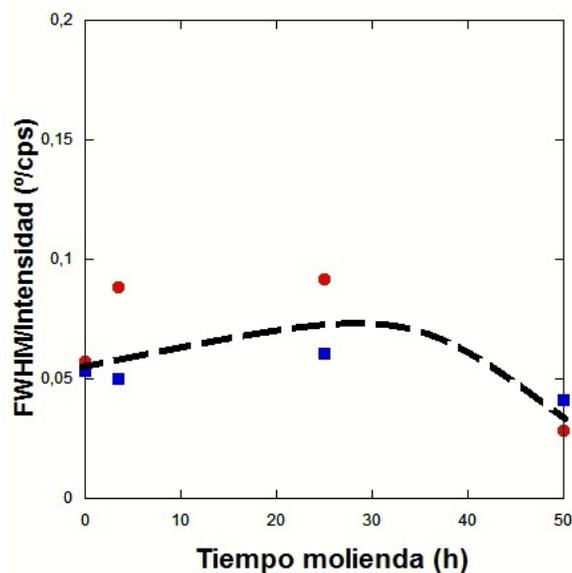


Figura 15. Anchura relativa (FWHM entre la intensidad máxima del pico) frente al tiempo de molienda. En círculos rojos se ha representado los datos correspondientes al CH 6174 mientras que como cuadrados azules se encuentra el CH 6120. Se ha trazado guía para la vista, la cual parece indicar una tendencia decreciente con el tiempo.

Por último, destacar que no se observa la presencia de fases cristalinas, pese a que ha sido molido en un recipiente de acero inoxidable, esto es, formado al menos por los elementos Fe (76.56 %) y Cr (19.00 %), ambos cristalinos. Para conseguir una información más detallada sobre la composición de las muestras, se ha realizado un análisis químico semicuantitativo mediante fluorescencia de rayos X en el SERCAMAT (Servicio de caracterización de materiales de la UC),

realizado por Borja Estandía Coterón y David Hernández Manrique. Esta técnica supone bombardear mediante rayos X a la muestra con el objetivo de ionizar sus átomos. Éstos sufrirán desexcitaciones detectables en forma de fotones, con energías características de cada elemento químico, lo que permite su identificación. El análisis ha confirmado la presencia de hierro, con un 5.95 % en peso, en el caucho. Lo cual efectivamente sólo puede ser debido a restos del metal en la vasija de molienda, los cuales quedaron adheridos al caucho durante la misma. Visualmente se puede observar en estas muestras un color grisáceo, debido al hierro, en contraste con el color blanco de las muestras sin moler, como se puede apreciar en la Figura 16.

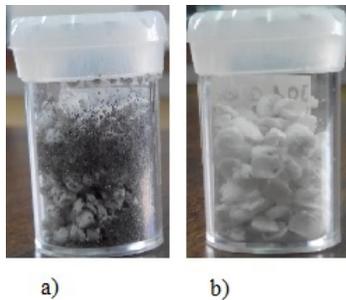


Figura 16. En a) se observa la muestra impregnada con hierro y las partículas molidas de pequeño tamaño. En b) se observa el caucho de mayor tamaño, sin moler y con un color blanco.

### 3.2. Análisis magnético del caucho

Se ha empleado magnetometría de corriente continua para realizar un ciclo ZFC-FC y un ciclo de histéresis (curva de imanación) a 300 K para las siguientes muestras, cuyos resultados se exponen a continuación.

#### 3.2.1. CH 6120

Para el caucho sin moler, se ha llevado a cabo una medida de la imanación frente al campo y se ha representado en la Figura 17. En ella se puede observar un comportamiento lineal, con una pendiente  $\chi_{6120} = (-1,88 \pm 0,02) \cdot 10^{-6} \text{ emu/g} \cdot \text{Oe}$ , que al ser negativo indica que se trata de un material diamagnético a temperatura ambiente, lo esperable para el caucho [14].

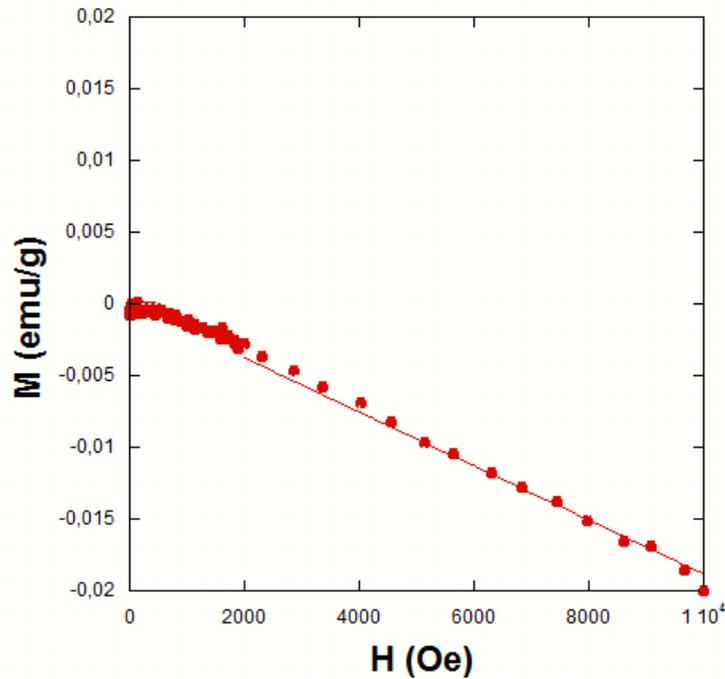


Figura 17. Curva de imanación del caucho CH 6120 frente al campo magnético a temperatura  $T=300$  K. Del ajuste a la Ecuación  $M = \chi H$ , se ha obtenido la pendiente  $\chi_{6120} = (-1,88 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$  emu/g·Oe

Una vez el caucho ha sido molido, se ha medido la curva de imanación  $M(H)$ , obteniéndose un resultado muy distinto del caso anterior. En la Figura 18 se observa una contribución del tipo ferromagnético, lo que provoca la característica curva en forma de S, pero además se observa también una parte diamagnética para valores altos de campo (entre 5000 y 10000 Oe) que disminuye la imanación. Esto confirma la suposición anterior de la adhesión del hierro al caucho durante la molienda, confirmado mediante el análisis de fluorescencia de rayos X. Se ha obtenido una imanación de saturación  $M_{S6120}(H=4300 \text{ Oe}) = 5,1 \cdot 10^{-2}$  emu/g alrededor de  $H=4300$  Oe, para tener en cuenta la disminución en la imanación producida por el carácter diamagnético del caucho.

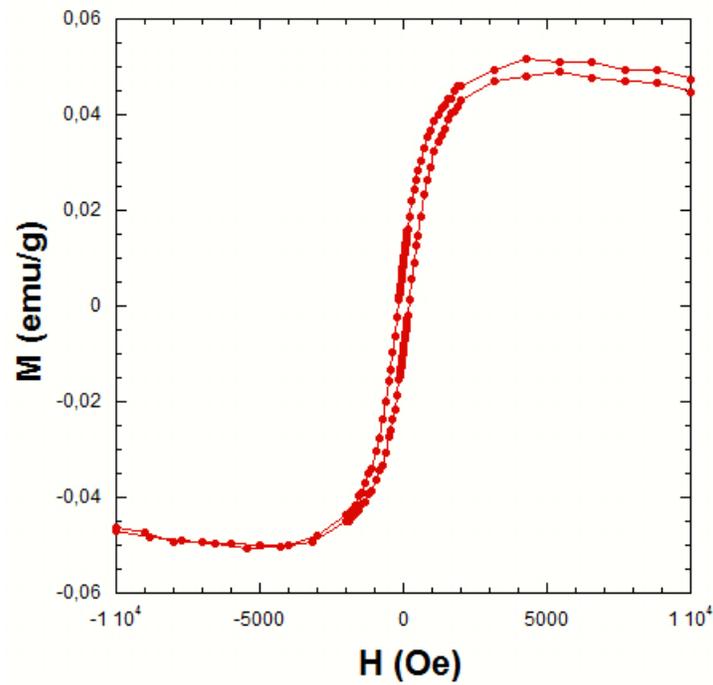


Figura 18. Curva de imanación del caucho CH 6120 molido 50 horas frente al campo magnético a temperatura  $T=300$  K

Por último, en la Figura 19 en la página siguiente se muestra el ZFC-FC para este caucho. A partir de él se ha obtenido la temperatura de bloqueo y la temperatura de congelamiento. El área (bifurcación) entre las curvas ZFC y FC indica cierto grado de irreversibilidad, causado por el desordenamiento magnético que se produce a bajas temperaturas, ya que el hierro que se encuentra adherido al caucho se dispone con espines aleatorios, formándose un «vidrio de espín»[15]. Se han obtenido los siguientes valores para la temperatura de congelamiento ( $T_f = 82,5$  K) y la temperatura de bloqueo ( $T_B = 225$  K).

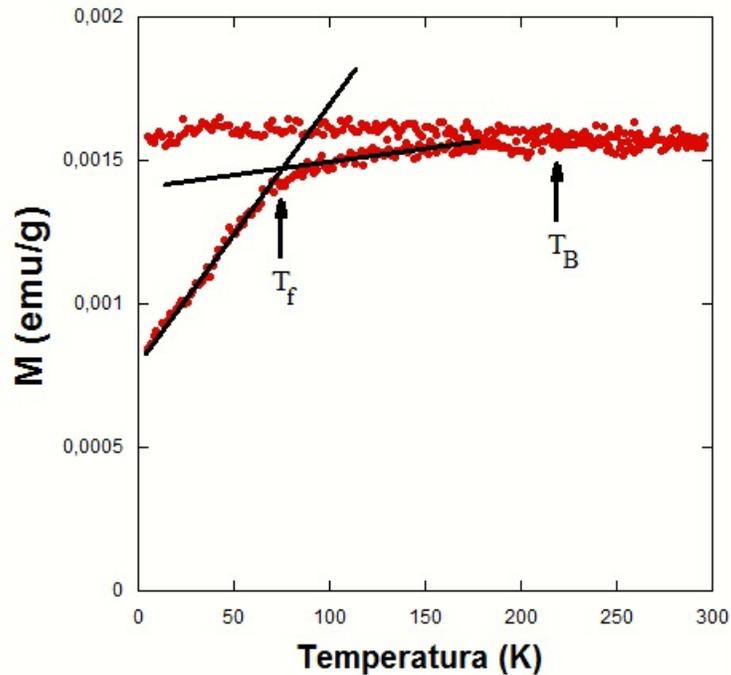


Figura 19. Curva de imanación del caucho CH 6120 molido 50 horas frente a la temperatura para un campo  $H=1000$  Oe. Se ha marcado la temperatura de congelamiento ( $T_f = 82,5$  K) y la temperatura de bloqueo ( $T_B = 225$  K)

### 3.2.2. CH 6174

Repetiendo las medidas del apartado anterior, se ha obtenido un resultado muy similar. Vemos como continua tratándose de un material diamagnético, con una pendiente  $\chi_{6174} = (-1,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$  emu/g·Oe, resultado prácticamente dentro del error del valor correspondiente al otro caucho ( $\chi_{6120} = (-1,88 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$  emu/g·Oe).

Así mismo, después de la molienda se midió la curva de imanación, que se puede ver en la Figura 20. Como en el caso anterior, se puede observar un comportamiento ferromagnético, si bien en este caso la parte diamagnética se hace dominante para campos más pequeños,  $H \approx 1220$  Oe. La imanación de saturación  $M_{S6174} = 4,5 \cdot 10^{-3}$  emu./g es un orden de magnitud menor que la del otro caucho. Esto puede ser debido a que a causa de su menor tamaño, el otro caucho es capaz de adquirir una mayor cantidad de hierro, lo que incrementa la saturación máxima y el campo en el que lo alcanza se desplaza hacia valores mayores.

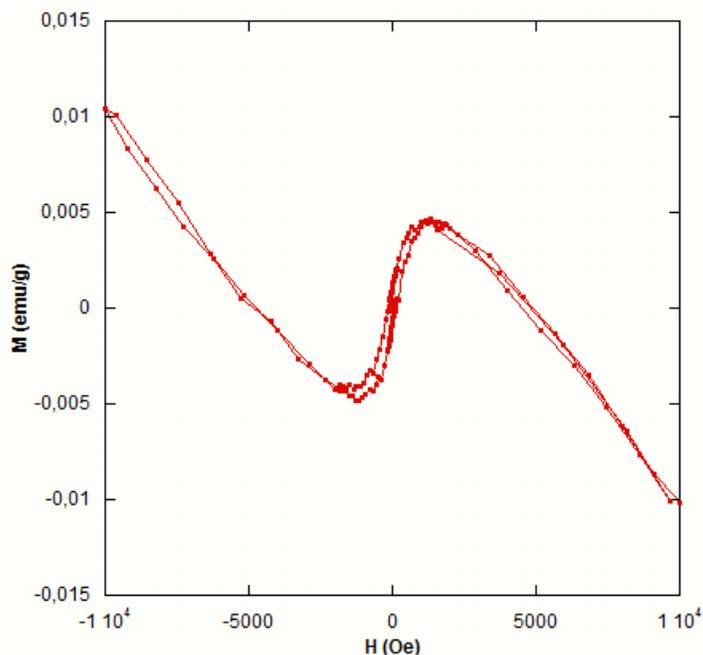


Figura 20. Curva de imanación del caucho CH 6120 molido 50 horas frente al campo magnético a temperatura  $T=300$  K

En conclusión, el caucho sufre pocos cambios estructurales debido a la molienda y estos cambios parecen darse sólo para largos tiempos. La molienda en vasijas de acero inoxidable, cuyas paredes se encuentran incrustadas de partículas de hierro provenientes de antiguos experimentos, a pesar de una limpieza exhaustiva, es capaz de adherir este hierro al caucho, modificando el comportamiento magnético natural del este, que es diamagnético, y lo vuelve paramagnético debido a la contribución ferromagnética del hierro.

### 3.3. Análisis estructural del hierro

El análisis de los difractogramas para las muestras de hierro se ha llevado a cabo mediante el programa Fullprof [19]. Este programa emplea el método de Rietveld, por el que ajusta las estructuras cristalinas (y/o magnéticas) por el método de mínimos cuadrados para que las diferencias entre el patrón observado y el calculado sean mínimas. Este patrón calculado incluye muchos factores, como el factor de escala, la multiplicidad, el factor de Lorentz, la polarización, etc. El que nos interesa es el factor de forma, que indica la amplitud de la estructura de cada reflexión de Bragg, indicada por los índices hkl, ya que en él se recoge la información sobre la estructura cristalina que nos interesa, esto

es, la forma de los picos, la cual es permite obtener el tamaño aparente y la deformación.

En nuestros ajustes, se ha empleado funciones pseudo-Voigt, consistentes en una combinación lineal de una curva gaussiana y una curva lorentziana, esto es,

$$Voigt_{pseudo} = (1 - \eta)Gauss(\Gamma) + \eta Lorentz(\Gamma) \quad (7)$$

donde  $\Gamma$  es la FWHM calculada según la Ecuación 8, y  $\eta$  un factor entre 0 y 1 que indica el peso de cada función y se calcula según la Ecuación 9

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69296\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (8)$$

donde  $\Gamma_L$  es la FWHM para la función Lorentziana y  $\Gamma_G$  la FWHM para la función Gaussiana.

$$\eta = 1,36603 (\Gamma_L/\Gamma) - 0,47719 (\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0,11116 (\Gamma_L/\Gamma)^3 \quad (9)$$

La dependencia de la anchura del pico respecto a  $2\theta$  viene dada por la función de Cagliotti, lo que permite, a través de tres parámetros (U, V y W) determinados previamente mediante una calibración, separar la parte instrumental de la medida, ya que

$$FWHM_{instr} = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (10)$$

El programa utiliza además la Ecuación de Scherrer con algunas correcciones para determinar el tamaño aparente, dado en su forma más sencilla como

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(2\theta)} \quad (11)$$

donde K es un factor de forma, aproximadamente 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de los rayos X incidentes,  $\beta$  es la anchura a media altura, en radianes, correspondiente a la posición  $2\theta$  que se analiza.

La deformación viene definida como

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} \quad (12)$$

donde d es la longitud, que en este caso se corresponde con a, el parámetro de malla de la red cúbica correspondiente.

Antes de empezar a utilizar cualquier programa para ajustar el espectro por mínimos cuadrados, es importante tener una idea inicial de los valores que tomarán nuestros parámetros a ajustar, para así evitar caer en mínimos locales o falsos mínimos. Por ello, se ha identificado la estructura cristalina de nuestra

muestra de hierro, del tipo cúbico centrado en las caras (fcc por sus siglas en inglés). Esto es, sus tres parámetros de celda ( $a = b = c = 2,864 \text{ \AA}$ ), así como sus tres ángulos ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) son iguales. En concreto pertenece al grupo espacial  $229 \text{ } Im\bar{3}m$  [16]. Además, sabemos que por ser fcc, la suma de sus índices de Miller (h,k,l) ha de ser par, luego es de esperar reflexiones en (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) y (2 2 0). A continuación, en la Figura 21 se ha incluido el difractograma que nos proporciona Fullprof tras ser ajustados sus parámetros correspondientes para la muestra de hierro molida 20 horas.

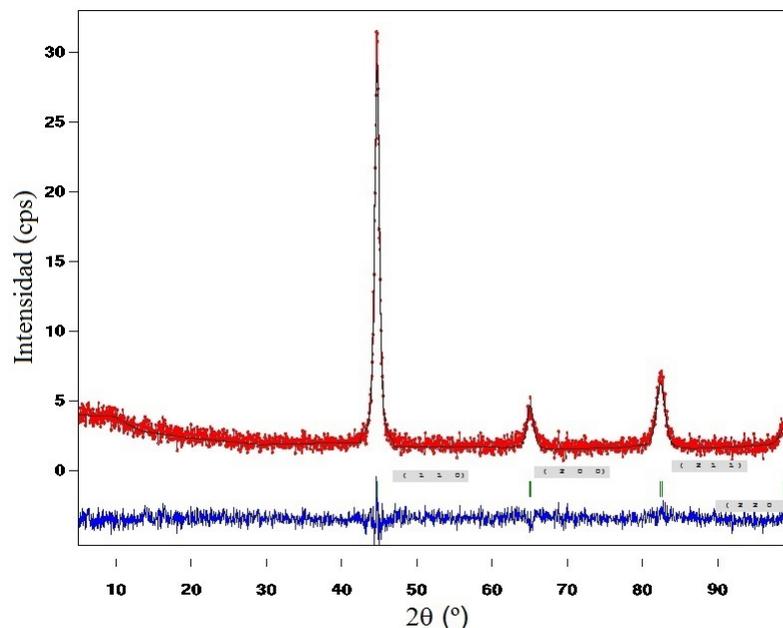


Figura 21. Difractograma ajustado mediante el programa Fullprof para la muestra de hierro molida 20 horas. En rojo se encuentran los puntos experimentales, en negro el ajuste calculado, y en azul la diferencia entre experimental y ajustado. Además se puede observar como barras horizontales verdes las posiciones de las reflexiones, que indican los distintos planos (dados por los índices de Miller)

Como comentario adicional, se ha incluido en la Figura 22 el detalle del primer pico de los difractogramas de todas las muestras de hierro analizadas, lo que permite observar el comportamiento general que en principio sufren las estructuras cristalinas tras molerse y disminuir su tamaño, esto es, una disminución de intensidad y un ensanchamiento en el pico, como se puede apreciar que se cumple en este caso.

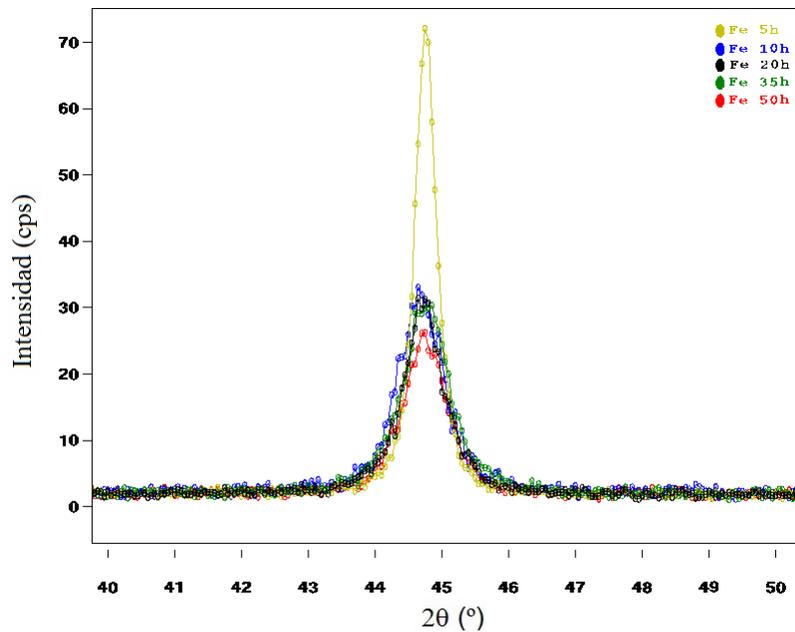


Figura 22. Difractogramas de las muestras de hierro, en el que se aprecia claramente un ensanchamiento y reducción en la intensidad del pico para tiempos de molienda mayores.

El propio programa nos proporciona el tamaño aparente y la deformación, al pasarle como fichero de datos la función de resolución instrumental. Estos ajustes se han realizado sobre las cinco muestras molidas de hierro durante un tiempo de 5, 10, 20, 35 y 50 horas.

Empleando el pico más intenso, correspondiente a la difracción del plano (1 1 0), se le ha ajustado a una función pseudo-Voigt y se ha podido obtener su centro y FWHM. A partir de él, se ha determinado el tamaño de acuerdo a la Ecuación 11. Estos resultados son en principio menos precisos que los dados por Fullprof, pero nos dan una idea de la validez del método y al obtener resultados similares (al menos hasta cierto punto) nos sirven de comprobación. En la Tabla 3 se recogen los resultados obtenidos, indicado por FP aquellos datos dados por Fullprof.

Tiempo (h)	Tamaño FP (nm)	Tamaño (nm)	Deformación (%)
5	28.6	27.6	0.33
10	15.0	13.2	0.71
20	14.2	15.0	0.54
35	18.7	13.8	0.68
50	20.4	13.6	0.70

Table 3. Tabla que incluye el tiempo de molienda, el tamaño y la deformación para las muestras de hierro. Las siglas FP indican que han sido obtenidos mediante el programa Fullprof.

En la Figura 23 se han representado los tamaños frente al tiempo de molienda, añadiendo además una guía para la vista. Se observa que de 5 a 10 horas de molienda hay una caída muy grande en el tamaño, debido a que el tiempo necesario para disminuir el tamaño de partícula hasta un «mínimo» es muy pequeño. A partir de entonces, vemos como los resultados parecen indicar un aumento en el tamaño, lo que podría significar una recristalización de las partículas debido al calor que se genera por los choques entre bolas y partículas durante la molienda. Sin embargo, según los datos obtenidos por la Ecuación de Scherrer, parece que el tamaño a partir de las 10 horas se mantiene constante, lo que podría ser una señal de que se ha alcanzado el tamaño mínimo de partícula que se puede conseguir mediante molienda. Para llegar a resultados más precisos sería necesario realizar más medidas con tiempos de parada en la molienda mayores, de manera que sea posible disipar la energía térmica obtenida por los choques y evitar así posibles recristalizaciones.

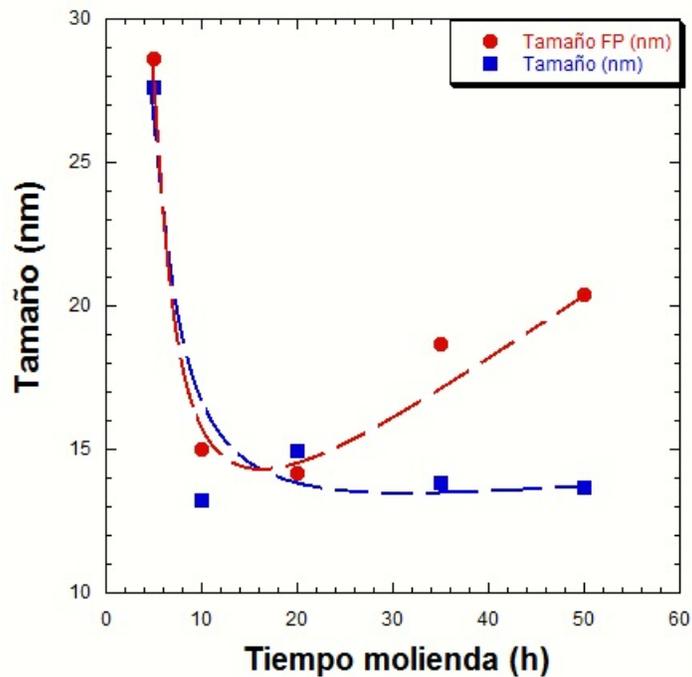


Figura 23. Representación del tamaño frente al tiempo de molienda de partículas de hierro. Los valores obtenidos mediante Fullprof se representan como círculos rojos, mientras que los obtenidos por la Ecuación 11 se indican como cuadrados azules. En ambos casos se ha dibujado una guía para la vista.

A continuación se presenta la deformación en tanto por ciento frente al tiempo de molienda obtenido mediante el programa Fullprof. En general, excepto un valor, se observa un aumento de la deformación al aumentar el tiempo de molienda, lo cual es de esperar, ya que para tiempos de molienda mayores, las colisiones aumentan y las deformaciones son más probables. Esto está de acuerdo con los resultados presentados en un experimento muy similar (ver [13]), en el cual se ha reportado un comportamiento del tipo logarítmico.

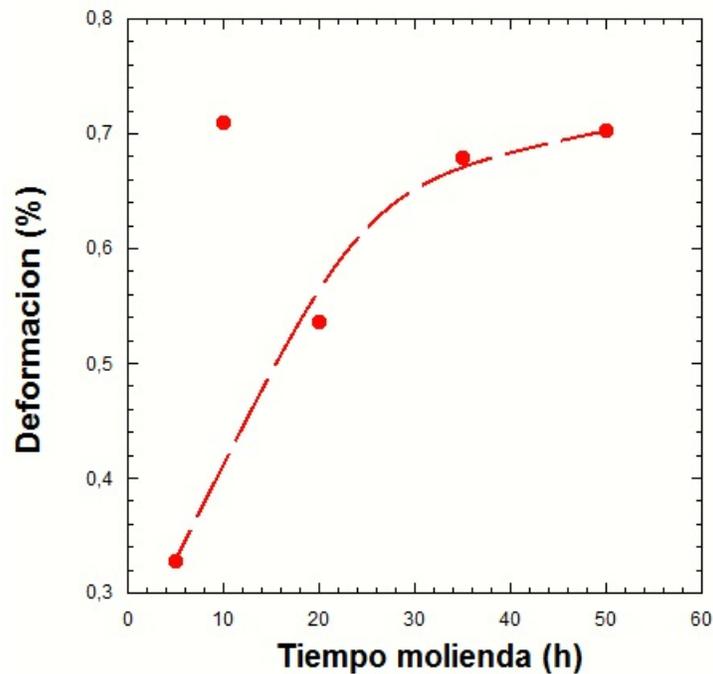


Figura 24. Representación de la deformación frente al tiempo de molienda de partículas de hierro. Se ha dibujado una línea intentando expresar la tendencia observada. Se observa un comportamiento logarítmico.

### 3.4. Análisis magnético del hierro

#### 3.4.1. Medidas DC

Al igual que en el caso del caucho, y como ya se ha mencionado anteriormente en la sección 2.3, se ha procedido a realizar un ciclo Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC) para cada muestra de hierro molida con un campo magnético aplicado de 1000 Oe. En la Figura 25 se ha representado la magnetización por unidad de masa frente al tiempo de molienda, apareciendo cada tiempo con un color indicado en la leyenda de la misma.

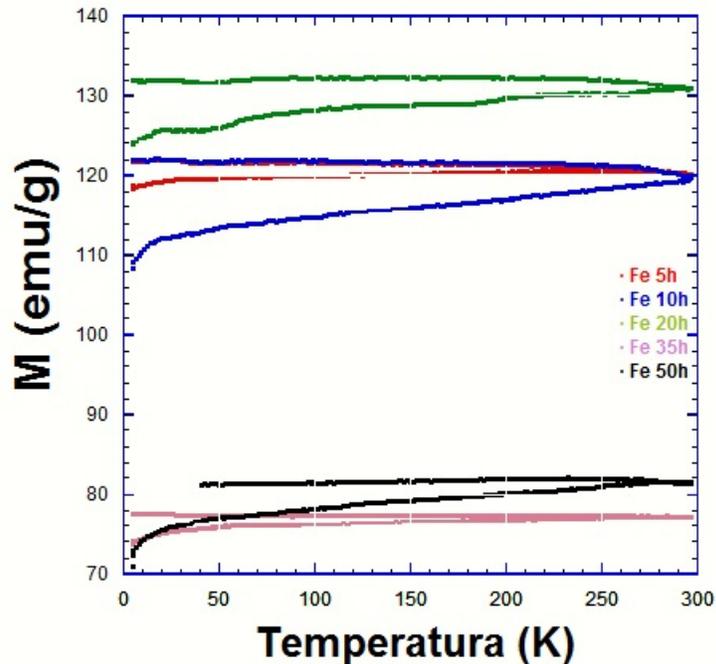


Figura 25. Magnetización por unidad de masa frente a la temperatura para las distintas muestras de hierro, cada una con su correspondiente tiempo de molienda indicado en la leyenda. La medida se ha realizado con un campo constante de 1000 Oe.

A partir de la figura anterior se ha podido obtener la temperatura de congelamiento  $T_f$  como el punto de corte de las líneas, las cuales indican el comportamiento lineal en cada parte del ZFC. Para la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , se ha determinado como el punto en el que se junta el ZFC con el FC en primera aproximación, ya que estamos limitados por el rango de temperaturas de medida proporcionados por el instrumento PPMS. Se muestra como ejemplo en la Figura 26 el modo de determinación de estos valores para el caso del hierro molido 35 horas, aunque el procedimiento es el mismo que el empleado en la Figura 19. Los resultados para el resto de medidas se han recogido en la Tabla 4.

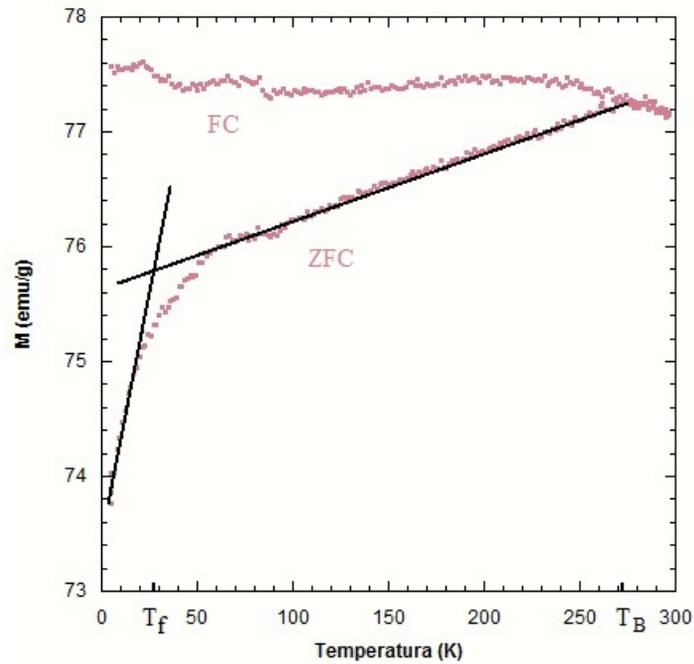


Figura 26. ZFC-FC para hierro molido 35 horas, en el que se representa la magnetización por unidad de masa frente a la temperatura. Se ha indicado la temperatura de congelamiento ( $T_f = 28$  K) y la temperatura de bloqueo ( $T_B = 273$  K)

También se han realizado las curvas de imanación para todas las muestras a 300 K, siendo posible obtener a partir de estas gráficas el valor de la imanación de saturación ( $M_S$ ) y el campo coercitivo ( $H_C$ ). Este último ha sido calculado como la suma en valor absoluto del campo coercitivo a izquierda y derecha del cero, y dividido entre dos. Estos valores se han recogido en la Tabla 4. Para ilustrar esto, se muestra en la Figura 27 el ciclo de histéresis obtenido, a partir del cual se puede obtener la imanación de saturación y el campo coercitivo.

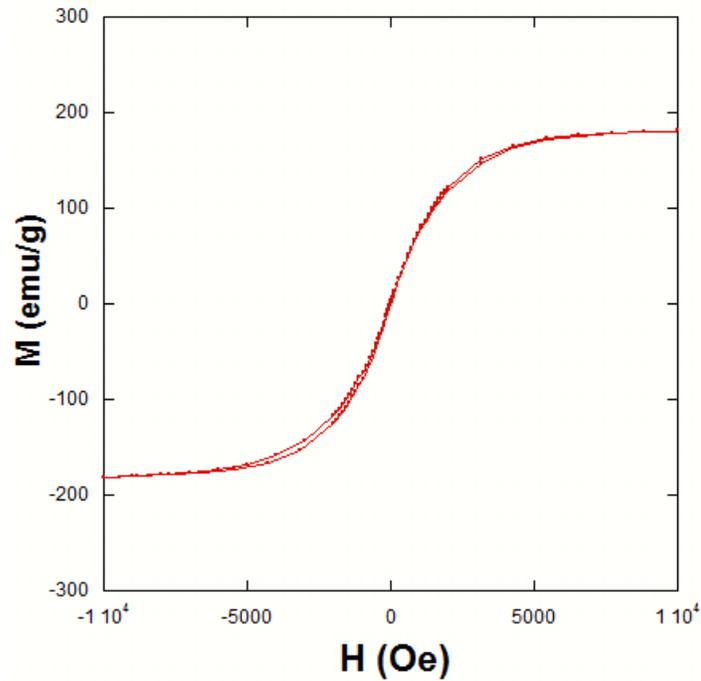


Figura 27. Curva de imanación a 300 K para el hierro molido 35 horas. Haciendo zoom en la figura se ha obtenido la imanación de saturación  $M_S = 181,61$  emu/g y el campo coercitivo  $H_C = 13$  Oe.

Tiempo (h)	$M_S$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)	$T_f$ (K)	$T_B$ (K)
5	222	15	24	275
10	-	-	17	298
20	-	-	30	296
35	181	13	28	273
50	-	-	24	283

Table 4. Tabla que recoge los resultados obtenidos a partir de magnetometría de corriente continua. Se incluye la imanación de saturación, campo coercitivo, temperatura de congelamiento y la temperatura de bloqueo.

La imanación de saturación en la muestra de 5 horas es similar a la que corresponde al hierro sin moler en estado natural [17]. Este valor disminuye

con el tiempo de molienda debido a que las partículas disminuyen su tamaño, pudiendo una delgada capa de óxido de hierro. El campo coercitivo, menor de 20 Oe en ambos casos, es muy pequeño, y podría ser debido a los efectos de remanencia de la bobina superconductora. En cualquier caso, está asociado a la presencia de partículas nanométricas que para temperaturas mayores que la temperatura de bloqueo deberían presentar un campo coercitivo igual a cero.

Se ha estudiado la variación de las temperaturas de congelamiento obtenidas con el tiempo de molienda, o lo que es lo mismo, con el tamaño, obtenido mediante el programa Fullprof. Es de esperar que a medida que disminuye el tamaño, la contribución ferromagnética interna (del núcleo) de las partículas decrezca, y aumenten la cantidad de espines desordenados en la superficie. En la Figura 28 se observa cierta tendencia a un aumento de la temperatura de congelamiento al disminuir el tamaño, aunque existe un valor que convendría repetir su medida. Por otro lado, este es un trabajo preliminar, por lo que habría que realizar medidas complementarias para extraer conclusiones más seguras.

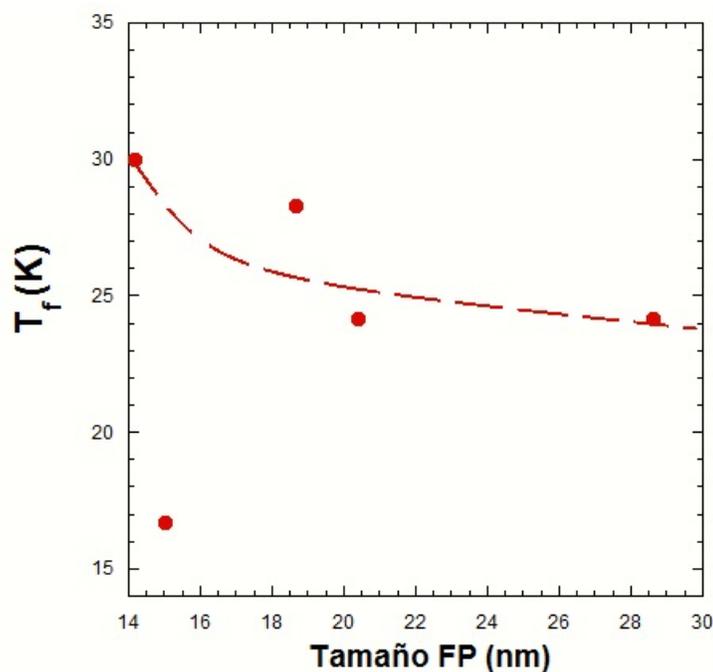


Figura 28. Temperatura de congelamiento frente al tamaño obtenido mediante Fullprof. Se observa una disminución de la temperatura de congelamiento al aumentar el tamaño, según la guía para la vista..

Por último, empleando la Ecuación 5 con un valor para la constante anisotrópica del hierro de  $K = 46,8 \pm 0,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  [10] y la temperatura de bloqueo de la

muestra molida 10 horas, se ha obtenido el volumen de la partícula. Suponiendo partículas esféricas, se ha obtenido un diámetro de 160 nm. Este resultado es un orden de magnitud mayor que el determinado mediante el ajuste de los difractogramas de rayos X, pero no hay que olvidar que este resultado, mediante medidas magnéticas, nos da una idea sobre el tamaño de «partícula magnética», es decir, de la agrupación de átomos que se comporta como una sola partícula ante un campo magnético aplicado, lo cual es muy distinto del tamaño de partícula real, dado con mayor precisión mediante cristalografía.

### 3.4.2. Medidas de susceptibilidad AC

A continuación se presentan las medidas de susceptibilidad magnética  $\chi = \chi' + i\chi''$ , separadas en sus componentes real  $\chi'$  e imaginaria  $\chi''$ . Para una molienda de 10 horas, las medidas de la parte real se incluyen en la Figura 29, mientras que la parte imaginaria se han representado en la Figura 30. Respecto a lo observable en la parte real, vemos que todas tienen valores muy similares, aunque la tendencia parece ir hacia valores mayores para frecuencias menores, esto es, por encima parece quedar la medida para 100 Hz, debajo de ella 300 Hz, etc. Sin embargo, para temperaturas más altas esta el comportamiento cambia y las medidas aparecen entremezcladas.

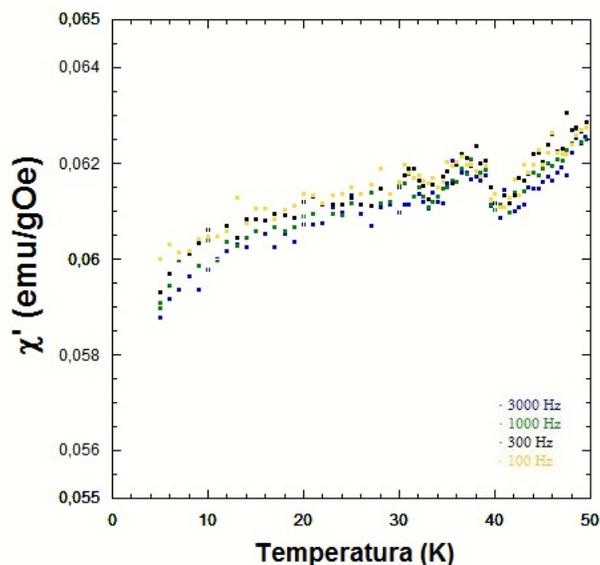


Figura 29. Susceptibilidad magnética real frente a la temperatura para cuatro frecuencias distintas para la muestra de hierro molida 10 horas

Se han determinado las temperaturas de congelamiento  $T_{fAC}$  a partir de la susceptibilidad magnética imaginaria. Estas mediciones se han incluido en la Figura 30, mientras que en la Figura 31 se incluye en detalle cómo se ha calculado esta temperatura para una frecuencia en particular (1000 Hz).

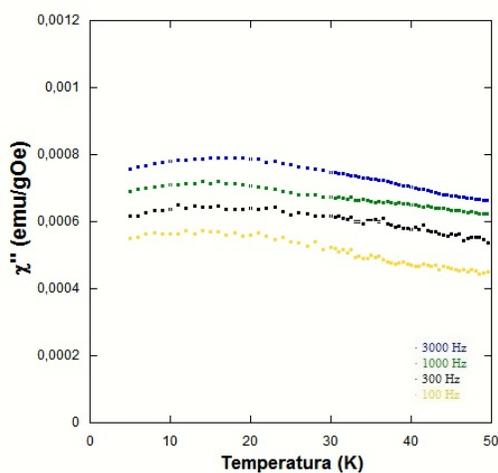


Figura 30. Susceptibilidad magnética imaginaria frente a la temperatura para cuatro frecuencias distintas la muestra de hierro molida 10 horas.

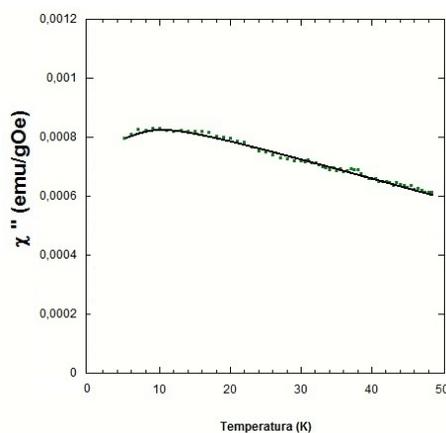


Figura 31. Susceptibilidad magnética imaginaria frente a la temperatura a 1000 Hz para la muestra de hierro molida 10 horas. Se ha dibujado una guía de vista para ayudar a situar el pico con el que se determina  $T_{fAC} = 11,5$  K.

De la misma manera, se han realizado medidas para la muestra de hierro molida 35 horas, representándose en las Figuras 32 y 33. Igual que en el caso de la muestra molida 10 horas, la parte real a frecuencias menores parece ser mayor, aunque hay que destacar que en todos los casos, los valores para 35 horas son menores que para 10 horas en aproximadamente 0.02 emu/gOe. En relación a la susceptibilidad magnética imaginaria, los valores aparecen «ordenados» y no se producen entrecruzamientos entre distintas frecuencias. Los valores absolutos son más similares entre ambas muestras, aunque ligeramente mayores para la de 35 horas.

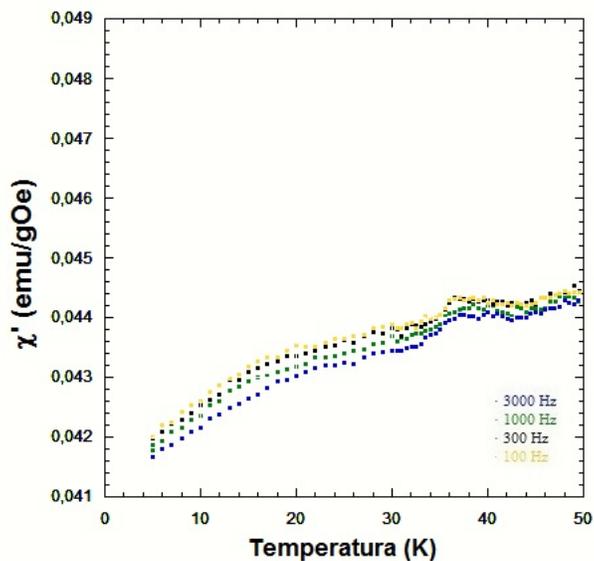


Figura 32. Susceptibilidad magnética real frente a la temperatura para cuatro frecuencias distintas en la muestra de hierro molida 35 horas.

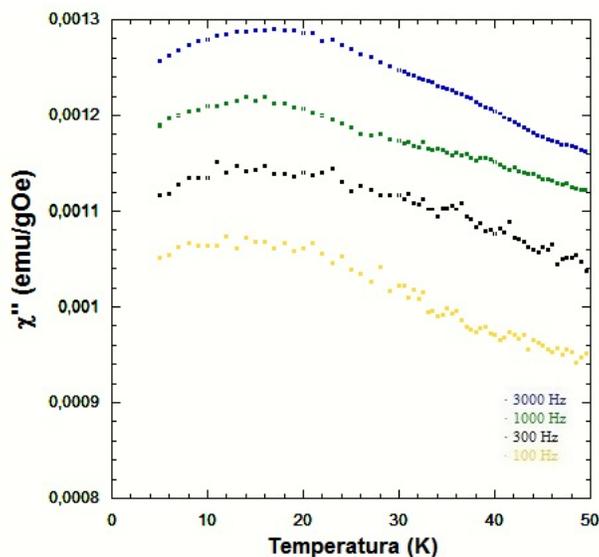


Figura 33. Susceptibilidad magnética imaginaria frente a la temperatura para cuatro frecuencias distintas en la muestra de hierro molido 35 horas A partir del pico que se observa a temperaturas bajas es posible obtener la temperatura de congelamiento  $T_{fAC}$ .

En la Tabla 5 se recogen las temperaturas de congelamiento obtenidas según el método descrito en la Figura 31. Vemos que todas las temperaturas de congelamiento son mayores a mayor tiempo de molienda y que parece producirse un incremento de la temperatura al incrementar las frecuencias, aunque sería necesario confirmarlo mediante medidas más detalladas. Por ello simplemente se ha indicado en la Figura 34 la tendencia que parecen seguir.

Frecuencia (Hz)	$T_{fAC10h}$ (K)	$T_{fAC35h}$ (K)
100	12.2	13.9
300	13.5	15.9
1000	11.5	14.4
3000	12.6	16.3

Tabla 5. Tabla que recoge las temperaturas de congelamiento a partir de magnetometría de corriente alterna a distintas frecuencias para las muestras de 10 y 35 horas de molienda de hierro.

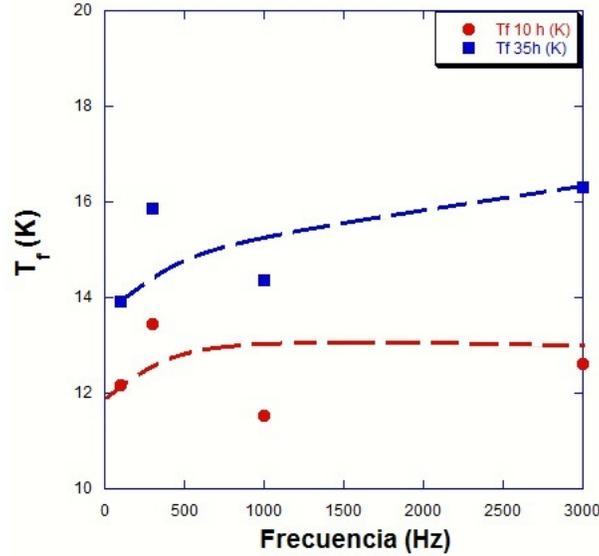


Figura 34. Temperatura de congelamiento frente a la frecuencia para la muestra de hierro molida 10 horas (en círculos rojos) y 35 horas (cuadrados azules). Se incluye una guía para la vista para cada muestra.

Un procedimiento útil para cuantificar la dinámica de espín en la transición de bajas temperaturas es calcular el parámetro

$$\delta = \frac{\Delta T_f}{T_f \log \omega} \quad (13)$$

donde  $T_f$  es la temperatura de congelamiento y  $\omega$  la frecuencia angular a la que oscilaba el campo magnético durante las medidas.

Este parámetro proporciona una idea sobre cuanto se modifica la temperatura de congelamiento con el cambio de la frecuencia. Se ha determinado el valor  $\delta_{10h} = 0,08$  y  $\delta_{35h} = 0,12$  entre los puntos correspondientes a 1000 y 3000 Hz. Estos valores están de acuerdo con lo ya reportado en otros experimentos [18], en los que es de esperar un valor entre 0.1-0.2 para un material superparamagnético ideal por lo que estos valores, un poco menores de lo esperado, corresponden a los tipos de transición que suceden en vidrios de espín, lo cual confirma nuestra hipótesis sobre el origen físico de esta transición.

## 4. Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más importantes de este trabajo experimental:

1. Las medidas de difracción de rayos X sobre las muestras de caucho indican un aumento de intensidad al aumentar el tiempo de molienda, además de un cambio morfológico significativo en las muestras más molidas (50 horas). Sin embargo, la posición de los picos y su anchura a media altura no varían, además de no detectarse ninguna fase cristalina, lo cual indica que la cantidad de hierro que hubieran podido adquirir como consecuencia de la molienda en vasija de acero inoxidable, no es apreciable mediante XRD. No obstante, si es detectable mediante EDX y medidas magnéticas de corriente continua (ciclo de histéresis).
2. Las medidas magnéticas del caucho han permitido corroborar el comportamiento diamagnético del caucho a temperatura ambiente. Además, al realizar una curva de imanación se ha detectado una contribución ferromagnética proveniente del hierro incrustado en las vasijas de molienda.
3. Los difractogramas de Fe muestran claramente una disminución de intensidad, así como un aumento de anchura de los picos al aumentar el tiempo de molienda. Se han obtenido resultados compatibles con artículos ya publicados ([13]), como son la disminución de tamaño y el aumento de la deformación para tiempos de molienda mayores.
4. El hierro ha sido analizado magnéticamente empleando tanto corriente continua como corriente alterna, pudiéndose desprender de los resultados obtenidos las siguientes conclusiones:
  - a) DC: Se han obtenido los ciclos ZFC-FC en corriente continua para el hierro, los cuales han permitido obtener la temperatura de congelamiento. Esta parece disminuir al aumentar el tamaño, ya que cuando las partículas son pequeñas se pueden rodear de una delgada capa de óxido de hierro que aumenta la temperatura. Además se ha podido obtener la temperatura de bloqueo, a partir de la cual se ha obtenido una estimación del tamaño de partícula.

Los ciclos de histéresis nos han permitido determinar la imanación de saturación máxima, cuyos valores son compatibles con la bibliografía ([17]). Estos valores parecen decrecer cuando las partículas se hacen más pequeñas. El campo coercitivo obtenido, muy pequeño, parece ser debidos a efectos de remanencia en la bobina superconductora.
  - b) AC: Se han medido las componentes de la susceptibilidad magnética. La componente real crece al disminuir el tiempo de molienda y al disminuir la frecuencia. La parte imaginaria nos permite obtener la temperatura de congelamiento.

A la vista de estas conclusiones, el siguiente paso a dar en futuras investigaciones sería moler el caucho y hierro conjuntamente y realizar un estudio magnético y estructural del mismo tipo que el realizado en este trabajo. De esta manera, se podrían confirmar ciertas hipótesis de las aventuradas aquí sobre la adhesión del hierro al caucho, así como el comportamiento magnético de este caucho impregnado.

## Bibliografía

- [1] MCGOVERN, C. 2010. Commoditization of nanomaterials. *Nanotechnology Perceptions*, **6** (3), pp. 155.
- [2] ELRIDGE, T. 2014. Achieving industry integration with nanomaterials through financial markets. *Nanotechnology Now*.
- [3] HERNANDO, A. 2007. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en la lucha contra la enfermedad. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **101** (2), pp. 321-327.
- [4] Dynasol Elastómeros. Ficha de producto del caucho CH 6174. Disponible en [Consulta: 08/09/2014] <http://www.dynasolelastomers.com/products/sebs/ch-6174/>
- [5] Dynasol Elastómeros. Ficha de producto del caucho CH 6120. Disponible en [Consulta: 08/09/2014] <http://www.dynasolelastomers.com/products/sebs/ch-6120/>
- [6] Vida y obra de Louis Néel. Disponible en [Consulta: 08/09/2014]: [http://en.wikipedia.org/wiki/Louis\\_N%C3%A9el](http://en.wikipedia.org/wiki/Louis_N%C3%A9el)
- [7] Report of International Rubber Study Group. Disponible en [Consulta: 08/09/2014]: <http://www.rubberstudy.com/>
- [8] SURYANARAYANA, C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, **46**, pp. 1-184.
- [9] RUIZ-NAVAS, E.M.; EDIL DA COSTA, C.; VELASCO LOPEZ, F. et al. 2000. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Revista de Metalurgia*, **36** (4).
- [10] WESTERSTRAND, B.; NORDBLAD, P.; NORDBORG, L; 1975. The Magnetocrystalline Anisotropy Constants of Iron and Iron-silicon Alloys. *Physica Scripta*. **11**, pp. 383-386.
- [11] ABRAHAM, E.; ELBI, P.A.; DEEPA et al. 2012. X-ray diffraction and biodegradation analysis of green composites of natural rubber/nanocellulose. *Polymer Degradation and Stability*. **97**, pp. 2378-2387.
- [12] THOMPSON, P.; COX, E.D.; HASTINGS, J.B. 1987. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Crystallography*. **20**, pp. 79-83.
- [13] MARTÍNEZ-BLANCO, D.; GORRIA, P.; PÉREZ, M.J.; CAMPO, J. 2008. Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-deformation effects induced by milling and heating. *Journal of physics: Condensed Matter*. **20**

- [14] SABU, T.; CHAN, C.H; POTHEN, A.L.; et al. Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites. pp. 537.
- [15] MYDOSHI, J. A.; 1978. Spin glasses — recent experiments and systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , **7** (1-4), pp. 237 - 248.
- [16] BASINSKI, Z.S.; HUME-ROTHERY, W.; SUTTON, A.L. 1955. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences **229**, pp. 459-467.
- [17] DANAN, H.; HERR, A.; MEYER, A.J.P. 1968. New Determinations of the Saturation Magnetization of Nickel and Iron. *Journal of Applied Physics*, **39**, pp. 669-670.
- [18] DORMANN, J.L.; BESSAIS, L.; FIORANI, D.; 1988. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **21**, p. 3100.
- [19] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; 1990. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, **127**.