



ik4 research alliance

Ikerlan S.Coop  
P<sup>o</sup> J.M. Arizmendiarieta, 2  
20500 ARRASATE - MONDRAGÓN  
GIPUZKOA  
Fernando Martínez  
943 71 24 00 - fmartinez@ikerlan.es



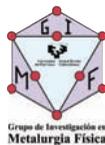
Maier Technology Centre-MTC  
Polígono Industrial Arabieta  
Apartado 51  
48300 GERNIKA - BIZKAIA  
Mario Ordóñez  
94 625 92 65 - marord@mtc.maier.es



ik4 research alliance  
Fundación Cidetec  
Parque Tecnológico de Miramón  
Paseo Miramón, 196  
20009 Donostia - GIPUZKOA  
Estibalitz Ochoateco  
943 30 90 22 - eochoteco@cidetec.es



Inasmets  
Mikelegi Pasealekua, 2  
Parque Tecnológico / Teknologi Parkea  
20009 Donostia - GIPUZKOA  
Fernando Seco  
943 00 37 04 - fernando.seco@inasmets.es



Grupo de Investigación  
en Metalurgia Física  
UPV/EHU  
Facultad de Ciencia y Tecnología  
B<sup>o</sup> Sarriena s/n  
48940 LEIOA (BIZKAIA)  
Jose M<sup>o</sup> San Juan  
94 601 24 78 - wmpsanuj@lg.ehu.es



Grupo de Magnetismo y  
Materiales Magnéticos  
UPV/EHU  
Facultad de Ciencia y Tecnología  
B<sup>o</sup> Sarriena s/n  
48940 LEIOA (BIZKAIA)  
Jon Gutiérrez  
94 601 25 53 - jon@we.lc.ehu.es



Laboratorio de Química  
Macromolecular  
UPV/EHU  
Facultad de Ciencia y Tecnología  
B<sup>o</sup> Sarriena s/n  
48940 LEIOA (BIZKAIA)  
Jose Luis Vilas  
94 601 59 67 - gfpvivi@lg.ehu.es



Robotiker-Tecnalia  
Parque Tecnológico, Edif. 202  
48170 Zamudio - BIZKAIA  
Mercedes Ferros  
94 600 22 66 - mferros@robotiker.es



Mondragón Goi Eskola  
Politeknikoa (MGEP)  
Loramendi 4, Aptdo. 23  
20500 Mondragón - GIPUZKOA  
Jon Aurrekoetxea  
943 79 47 00 -  
jaurrekoetxea@eps.mondragon.edu



# Adimendun

JULIO 2010

## M A T E R I A L A K



Boletín externo ACTIMAT nº 28



- 1 MATERIALES NANOCOMPOSITE, UNA APUESTA DE FUTURO
- 2 ACTIVIDADES
- 3 PUBLICACIONES Y CONGRESOS
- 4 NOVEDADES



Para solicitar información  
acerca de estos artículos y  
publicaciones, contactar con

**JOSÉ RAMÓN DIOS**  
GAIKER-ik4  
CENTRO TECNOLÓGICO

Parque Tecnológico, Edificio 202  
48170 Zamudio BIZKAIA SPAIN  
Tel.: 34 94 600 23 23  
Fax: 34 94 600 23 24  
e-mail: dios@gaiker.es  
http://www.actimat.es

Depósito Legal:  
BI-3410-09  
© Actimat



■ ■ ■ **MATERIALES NANOCOMPOSITE, UNA APUESTA DE FUTURO**

Laboratorio de Química Macromolecular (Labquimac), UPV/EHU.

Los materiales compuestos de matriz orgánica (composites poliméricos) son importantes materiales comerciales con aplicaciones que abarcan desde elastómeros cargados para amortiguación, aislantes eléctricos o conductores térmicos hasta composites de altas prestaciones para su uso en aeronáutica y aeroespacial. En estos últimos años se han alcanzado los límites de optimización de las propiedades de los composites tradicionales que incluyen cargas micrométricas. Así, la rigidez es conseguida a cambio de la resistencia, o la resistencia se obtiene a costa de perder transparencia óptica. Así mismo, los defectos macroscópicos debidos a las regiones de elevada o baja fracción volumínica de carga a menudo dan lugar a roturas o fallos.

Recientemente, se ha abierto un gran oportunidad para superar estas limitaciones típicas de los composites que incluyen microcargas, los composites poliméricos nanocargados los cuales implican el uso de cargas con alguna dimensión por debajo de los 100nm. Aunque algunos nanocomposites nanocargados han sido utilizados desde hace más de cien años (negro de humo, sílica), la investigación y desarrollo de los polímeros nanocargados ha crecido de forma importante estos últimos años, por diferentes razones.

En primer lugar, se han observado en algunos nanocomposites combinaciones excepcionales de propiedades<sup>1</sup>. Por ejemplo, la inclusión de nanopartículas más o menos esféricas en termoplásticos y, en particular, en termoplásticos semicristalinos, aumenta la tensión del límite elástico, la resistencia a la tracción y el módulo de Young comparado con el polímero puro<sup>2</sup>. Una fracción de únicamente 0,04 de silicatos de tipo mica en epoxi incrementa el módulo por debajo de la temperatura de transición vítrea en un 58% y el módulo en la región gomosa en un 450%<sup>3</sup>. Asimismo, la permeabilidad al agua en poli-ε-caprolactona disminuye en un orden de magnitud con la adición de un 8% en volumen de silicato<sup>4</sup>. Yano *et al.* observaron una disminución del 50% en la permeabilidad de diferentes polímidas cuando estas se cargaban con un 2% de MTS<sup>5</sup> (silicatos tipo mica).

Una segunda razón ha sido el descubrimiento de los nanotubos de carbono<sup>6</sup> en los comienzos de la década de los 90. Aunque los nanotubos de carbono habían sido observados desde los años 60<sup>7</sup> ha sido a partir del año 1995 cuando se ha conseguido producir cantidades lo suficientemente elevadas como para la confección de materiales compuestos susceptibles de ser analizados. Las propiedades de estos nanotubos de carbono, particularmente la resistencia mecánica y las propiedades eléctricas, son sustancialmente diferentes de las del grafito y ofrecen nuevas e interesante posibilidades para la obtención de materiales composite.

**Propiedades de los nanotubos de carbono**

Modulo	~ 1 TPa (SWCNT) ~ 0,3-1 TPa (MWCNT)
Resistencia a la tracción	~ 5-500 GPa (SWCNT) ~ 10-60 GPa (MWCNT)
Conductividad térmica	2000 W/m/K
Densidad	800-1800 Kg/cm3
Longitud	Hasta varias micras

En tercer lugar, el aumento del grado de desarrollo de nanomateriales, especialmente de nanopartículas, así como la capacidad de procesado *in situ* de nanocomposites ha permitido un control sin precedentes sobre la morfología de dichos composites.

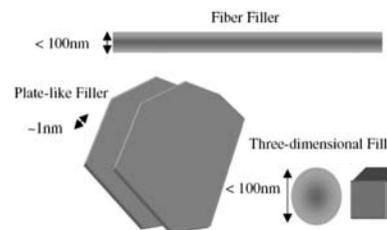
Podemos, por tanto, asegurar que éste es un excitante momento para el estudio de los nanocomposites dadas las combinaciones únicas de propiedades que son accesibles y el elevado potencial para el desarrollo de aplicaciones comercial exitosas. En cualquiera de los casos,

aunque la comunidad técnica ha realizado importantes avances en la producción de nanocomposites, acabamos de empezar a trabajar de forma interdisciplinar para conseguir comprender el origen de las propiedades y como modificarlas y optimizarlas. La cuestión relevante en esta nueva área de la ciencia y tecnología es qué hace únicas a las nanocargas en comparación con las cargas tradicionales de dimensiones micrométricas, y cómo son los nuevos composites en comparación con sus correspondientes macroscópicos.

**Nanocargas**

El desafío para obtener materiales cada vez más fuertes, resistentes, y ligeros continúa a marchas forzadas, obligado por la necesidad de mejorar las propiedades, la economía y la disponibilidad de materiales. Las ventajas establecidas para los materiales nanocomposites residen en ofrecer propiedades similares o mejoradas con mucho menor contenido de carga que los utilizados en composites tradicionales. La adición de nanomateriales a los polímeros está dando lugar a materiales composite con significativamente mejores resistencias al impacto y mejores propiedades barrera, propiedades ignífugas y conductividad eléctrica<sup>8</sup>.

En aplicaciones donde la integridad estructural es esencial, los nanocomposites muestran mejoras en la resistencia a la tracción, en la temperatura de deflexión térmica, en la rigidez y en la resistencia. Los nanocomposites disminuyen la transmisión de gases y vapor de agua como consecuencia de su elevadísima relación superficie/volumen y del tortuoso camino que se genera en el movimiento de las moléculas gaseosas. En este tipo de casos las nanoarcillas y los nanotubos presentan ventajas comparativas gracias a su estructura laminar. Aplicaciones tales como el envasado de alimentos, botellas de cerveza, o neumáticos incluyen nanomateriales en su composición para mejorar su impermeabilidad a los gases.



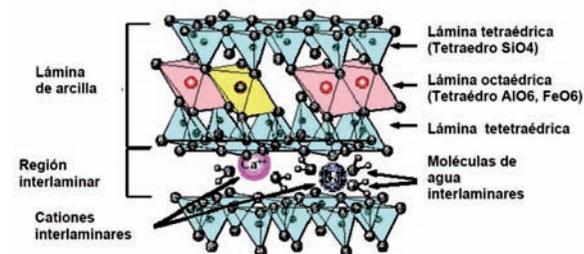
Diferentes geometrias de nanocargas.

En aplicaciones de resistencia al fuego, el uso de nanomateriales está adquiriendo una gran importancia. Aunque todavía el número de materiales resistentes al fuego que incluyen nanomateriales en su composición es pequeño, se está haciendo un gran esfuerzo investigador. Así, se están desarrollando materiales con propiedades de transmisión de calor unidireccional aprovechando las propiedades de la conductividad térmica de los nanotubos de carbono (CNTs), los cuales presentan una conductividad térmica a lo largo del eje del tubo tres órdenes de magnitud mayor que otros materiales utilizados en la fabricación de ropas ignífugas o antiincendio<sup>9</sup>. Además, los CNTs son altamente reflectantes por lo que no absorberán más que una pequeña fracción de la radiación generada en un incendio. Estas propiedades eran esperadas únicamente en materiales metálicos, los cuales, evidentemente, no son muy útiles para la fabricación de ropas antiincendio<sup>10</sup>.

**Métodos de obtención de nanocomposites poliméricos**

**Polimerización *in situ***

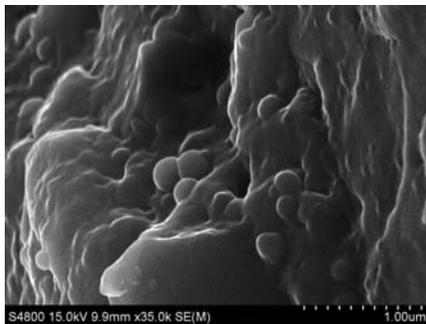
Los primeros desarrollos en materiales nanocomposites fueron realizados en Japón en los años 70. Los laboratorios de investigación de Toyota y de Unitika observaron la mejora en las propiedades mecánicas y barrera al utilizar bajas cantidades (≤5%) de nanoarcillas en nanocomposites de nylon-6<sup>11</sup>. El proceso descrito implicaba la adición de nanoarcillas al monómero antes de tener lugar la polimerización. El monómero se intercala en la arcillas y, bajo las condiciones adecuadas, polimeriza. Como consecuencia de la expansión al surgir el polímero en los huecos interlaminares la nanoarcilla se exfolia para pasar a ser un componente integral del composite<sup>12</sup>.



Estructura microscópica de la montmorillonita.



Este proceso no es universalmente aplicable, dado que algunos polímeros requieren de complejos procesos de polimerización. Así mismo, algunos de ellos ven modificadas sus cinéticas de polimerización o distribución de pesos moleculares por la presencia de la nanocarga, imposibilitando el uso de este método. En cualquiera de los casos, este parece el mejor método para la obtención de nanocomposites termoestables y se está realizando un importante esfuerzo para, de forma general, controlar la morfología del composite en función del proceso de fabricación, lo que incluye consideraciones termodinámicas, cinéticas y reológicas<sup>13</sup>.



Nanopartículas de sílice en matriz orgánica de naturaleza epoxi.

#### Procesado en disolución y procesado forzado en fundido

Para el caso de polímeros termoplásticos, considerando que en la mayoría de los casos la formación de nanocomposites a partir de polímeros y sistemas inorgánicos no es un proceso favorecido termodinámicamente, se acude a la utilización de disolventes para dispersar los componentes del nanocomposite mediante moldeo por colada, sonicación o extrusión a elevada velocidad de cizalla. Aún así, a la hora de transformar el material éste debe fundirse. Una forma de aumentar la estabilidad de las nanodispersiones es favorecer la existencia de interacciones fuertes entre los polímeros y las nanocargas, bien mediante la introducción de modificaciones en los polímeros o mediante la modificación de la superficie de las nanocargas.

#### Procesado estático en fundido

Este método implica el mezclado mecánico de un polímero con una nanocarga adecuadamente modificada y el posterior recocido a temperaturas superiores a la del reblandecimiento del polímero.

#### Procesado en fundido

Este es el método más habitualmente utilizado<sup>14</sup>, en el cual el polímero y la nanocarga (habitualmente modificada) se incorporan conjuntamente mediante cualquiera de los métodos habitualmente utilizados en la transformación de materiales poliméricos, tales como extrusión o inyección. En muchos casos, los transformadores finales de materiales poliméricos tienen recelos a la hora de incorporar directamente nanocargas en sus procesos industriales, prefiriéndose el uso de concentrados o *masterbatches*. En este caso, debe formularse primeramente un polímero con elevada concentración de nanocarga (25%) el cual será, posteriormente, diluido en el polímero final para obtener la cantidad deseada de nanocarga.

#### La realidad de los nanocomposites

La aplicación de nanocargas en materiales poliméricos se está convirtiendo en un asunto del mayor interés científico y tecnológico en todo el mundo. Los nanocomposites exhiben diferentes ventajas relacionadas con su naturaleza híbrida y un sorprendente comportamiento mecánico, físico y químico, determinado por las propias propiedades de la nanocarga y por una interacción polímero-carga más íntima. El desarrollo y fabricación de estos materiales nanoestructurados está todavía en un estado inicial; sin embargo, el interés investigador y comercial en estos materiales es elevado<sup>15</sup> ya que los resultados hasta ahora obtenidos son prometedores, lo que hace pensar en estos materiales como una nueva generación para la tecnología de materiales compuestos. De hecho, los mayores inconvenientes para un desarrollo comercial exitoso de estos materiales residen en la correcta formulación y transformación de los mismos.

Pero, junto con estas prometedoras propiedades han surgido dificultades nuevas en su transformación. La compatibilidad entre la nanocarga y la matriz polimérica es un factor crítico de éxito. Están todavía sin resolver muchos interrogantes a cerca del control de la estructura del nanocomposite y de la relación estructura-propiedades, lo que limita especialmente sus aplicaciones industriales. De forma general y modo de resumen, podemos destacar como principales problemas a resolver los siguientes:

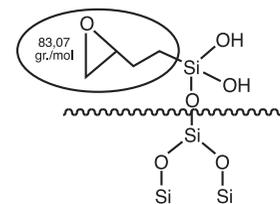
- Existen dificultades tecnológicas para dotar a las nanopartículas de la modificación superficial adecuada a cada aplicación al objeto de obtener la máxima compatibilidad entre la matriz polimérica y la nanopartícula.

- Necesitamos métodos rápidos y sencillos para determinar la calidad de la dispersión a la hora de preparar los nanocomposites.
- Necesitamos establecer de forma adecuada la relación entre la estructura de los nanocomposites y las tecnologías de fabricación al objeto de obtener el material deseado mediante el control de la tecnología de procesado.
- Hay que determinar la relación exacta entre las propiedades y la estructura en materiales nanocomposites al objeto de determinar los fundamentos de la mejora de propiedades por el uso de nanocargas.

Todos estos problemas exigen de un mayor esfuerzo investigador acerca de la síntesis, caracterización y aplicación de los composites. En el Laboratorio de Química Macromolecular se ha apostado por intentar resolver alguna de estas interrogantes. Para ello se están realizando estudios acerca de la influencia de diferentes parámetros sobre las propiedades finales de los nanocomposites.

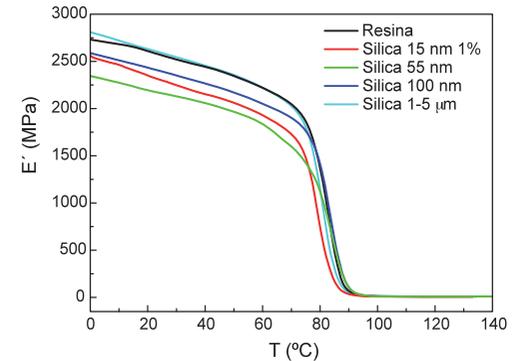
La labor se ha estructurado para intentar determinar la influencia sobre las propiedades de una resina epoxi (diglicidil éter de bisfenol A) de diferentes cargas. Para ello se han establecido los siguientes parámetros de control: concentración de la carga, naturaleza química de la misma, tamaño de la nanocarga, funcionalización superficial de la nanocarga y, finalmente, geometría de la nanocarga.

La mayor parte de las cargas son nanopartículas (cargas de geometría esférica) que han sido sintetizadas en el laboratorio, con lo cual se ha facilitado la posible modificación superficial. Ésta ha consistido en dotar a la superficie de las nanocargas con grupos epoxi o amina al objeto de conseguir una unión covalente entre las nanocargas y la matriz. Algunas cargas, especialmente aquellas de geometría no esférica, son comerciales. Las cargas utilizadas son óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de cerio y aluminio.



Modificación realizada a nanopartículas de sílice para compatibilizarlas con resina epoxi.

Las propiedades estudiadas son fundamentalmente mecánicas, tanto macroscópicas como microscópicas al objeto de intentar relacionar las propiedades de la interfase con las propiedades mecánicas finales del composite. ■



Propiedades mecánicas de nanocomposites de sílice en resina epoxi.



Equipo de ensayos térmicos dinámico mecánico.

#### Referencias

1. P. C. LeBaron, A. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11 (1999)
2. M. Sumita, Y. Tsukumo, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, 18, 1758 (1983)
3. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6, 1719 (1994)
4. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 33, 1047 (1995)
5. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31, 2493 (1993)
6. S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991)
7. D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Past, Present, and Future of Fullerene Nanotubes: Buckytubes*, Proc. Int. Fullerenes Workshop, Tokyo Japan, February 20-21, 2001, Kluwer, Dordrecht, Netherlands
8. Manolis Sherman, L., *Nanocomposites a little goes a long way*, in *Plastics Technology Online*, June 1999, <http://www.ptonline.com/articles/199906/64.html>
9. <http://www.bfrl.nist.gov>
10. Carbon Nanotube Fabric for Fire Fighter Protective Clothing, Report of the Activities, Accomplishments and Recognitions of the Building and Fire Research Laboratory (BFRL) of the NIST, 23, 2006.
11. Fujiwara, S. and Sakamoto, T., *Japanese Patent No. JP451-109998*, 1976; Kato, M., Usuki, A., in *Polymer-Clay Nanocomposites*, Pinnavaia, T.J. and Beal, G.W., Eds., John Wiley & Sons, New York, 2000
12. Usuki et al. *J. Mater. Res.*, 8, 1179, 1993
13. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 25, 7990. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 25, 8000.
14. Alexandre, M., Dubois, P. *Mater. Sci., Eng. R Rep.* 2000, 28, 1-63. Ray, S.S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539-1641. Mitchell, C.A.; Behr, J.L.; Areskott, S.; Tour, J.M.; Krishnamoorti, R., *Macromolecules* 2002, 35, 8825-8830
15. L.E. Foster, *Nanotechnology: Science, Innovation and Opportunity*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 2005

■ ■ ■ **NUEVOS COMPOSITOS MAGNETOELÉCTRICOS**

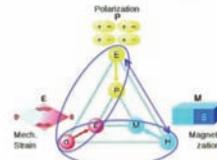
Jon Gutiérrez, Jose Manuel Barandiarán, Andoni Lasheras.  
Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos (GMMM), UPV/EHU

Se conoce como material magnetoeléctrico (ME) aquel que presenta un acoplamiento entre propiedades eléctricas y magnéticas, esto es la inducción de polarización eléctrica por medio de un campo magnético (efecto ME directo o efecto  $ME_H$ :  $P=\alpha H$ ) y/o la aparición de imanación al aplicar un campo eléctrico (efecto ME inverso o efecto  $ME_E$ :  $M=\alpha E$ ). Poder controlar estas magnitudes (eléctrica y magnética) mediante la aplicación de campos de distinta naturaleza (magnético y eléctrico, respectivamente) abre un excitante panorama tanto desde el punto de vista de la investigación básica en materiales como en el estudio de sus aplicaciones.

De forma cuantitativa, se determina la magnitud del efecto ME como el producto de los efectos magnetostrictivo y piezoeléctrico:

$$ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{eléctrico}} \quad ME_E = \frac{\text{eléctrico}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{magnético}}$$

Las primeras observaciones del efecto ME datan de la década de los 60 [1,2], y todo el conocimiento sobre este efecto y los materiales relacionados fueron recopilados en el libro de O'Dell [3]. Desafortunadamente, pocos compuestos monofase en la Naturaleza presentan tal acoplamiento entre magnetismo y ferroelectricidad, siendo quizá los más conocidos el Cr2O3, las perovskitas multiferroicas (como el BaTiO3) y los compuestos de pares iónicos (como el BiFeO3). En estos compuestos el acoplamiento entre propiedades, a temperatura ambiente, no es excesivamente elevado.



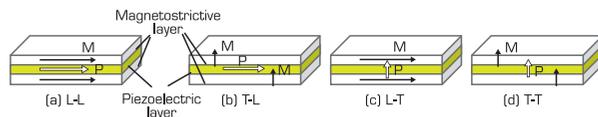
Sin embargo, sí que es posible fabricar heteroestructuras (o composites) formados por la unión de un elemento con buenas propiedades magnetoelásticas (por ejemplo, TerfenolD) y otro con buenas propiedades piezoeléctricas (en muchos casos, PZT, u otros relaxores piezoeléctricos [4]) para formar un buen dispositivo magnetoeléctrico: al aplicar campo magnético, el elemento magnetostrictivo se deforma (por magnetostricción), y esta deformación se transmite al elemento piezoeléctrico que genera a su vez una carga inducida (por polarización) detectada como un voltaje entre sus caras. De hecho, a temperatura ambiente se obtienen acoplamientos varios órdenes de magnitud superiores a los obtenidos con compuestos monofase.

Existen varios tipos de heteroestructuras magnetoeléctricas posibles [5]:

- a) composites cerámicos ME de cerámica piezoeléctrica + ferrita,
- b) composites ME de dos fases: aleación magnética + material piezoeléctrico, y
- c) composites ME de tres fases: aleación magnética + material piezoeléctrico + polímero.

La notación de los composites de dos fases usa la notación O-3, 2-2, 1-3,... en la que cada número denota la dimensión de la fase respectiva. A modo ilustrativo ver esquema 1).

Una de las heteroestructuras más utilizadas en la actualidad es la del tipo composite laminar, correspondiente a la fase 2-2 anteriormente descrita. En ella, dos láminas de material magnético rodean a la fase piezoeléctrica, formando una estructura de tipo "sandwich". Las diferentes orientaciones posibles de la imanación M, y la polarización P, determinan el tipo de composite fabricado: L-L, T-L, L-T, T-T.



Para este composite, se suelen utilizar como elementos magnéticos el TerfenolD, Ni, aleaciones de Fe-Ga, etc. y como material piezoeléctrico el zirconato-titanato de plomo (PZT), fluoruro de polivinilideno (PVDF), el BaTiO3 o LiNbO3. De esta forma, a partir del año 2001 comienzan a medirse valores gigantes del acoplamiento (o coeficiente) magnetoeléctrico,  $GME > 1$ , siendo el

primero el de Ryu et al.[6], que miden un valor de 4.68 V/cm.Oe en una estructura tipo "sandwich" L-T compuesta de un disco cerámico de PZT colocado entre dos discos de TerfenolD. Más recientemente, Zhai et al. [7] han determinado un acoplamiento de 238 V/cm.Oe (medido en la resonancia) en un composite laminar tipo L-T, donde el elemento piezoeléctrico fue PVDF y el magnetostrictivo cintas ferromagnética amorfas de Metglas 2605.

Sin embargo, el PVDF tiene una temperatura de transición vítrea de -35 °C y una temperatura de degradación de 170 °C, lo que limita su funcionamiento a altas temperaturas. Con el fin de estudiar estos dispositivos y mejorar sus prestaciones, el Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos en colaboración con el Grupo de Química Macromolecular, ambos de las UPV/EHU, ha desarrollado una heteroestructura magnetoeléctrica de tipo composite laminar L-T. Para ello, se ha utilizado como material magnetostrictivo aleaciones ferromagnéticas amorfas del tipo Vitrovac 4040®, con una magnetostricción de saturación de 8 ppm. Por otra parte, el elemento piezoeléctrico usado ha sido un nuevo polímero piezoeléctrico de alta temperatura. En concreto, polímeros piezoeléctricos amorfos como el 2,6(b-CN) APB/ODPA (poli2-6) [8], presentan una temperatura de transición vítrea de 200 °C y una temperatura de degradación de 510 °C, lo que amplía enormemente el rango de temperaturas en el que este dispositivo puede ser utilizado. Además, este polímero piezoeléctrico presenta una polarización remanente de 3.1 mC/m² tras ser polarizado con 1300 V aplicados.

Así, en el Laboratorio de Magnetismo se montó el dispositivo que muestra la figura 1 y se determinó el coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico según la relación:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE_1}{dH_3} = \frac{1}{t} \left( \frac{\delta V}{\delta H} \right)$$

donde t es el espesor del polímero, y  $\delta V$  es el voltaje medido bajo la acción del campo magnético excitador  $H_{ac}$  (o  $\delta H$ ). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2, donde se aprecia cómo se han medido valores de  $\alpha_{ME} = 2.08$  V/cm.Oe (medidos en resonancia, 58,8 KHz) y 0.5 V/cm.Oe (medidos a la frecuencia sub-resonante de 10 KHz). En cuanto a la sensibilidad de este dispositivo al campo magnético aplicado, la respuesta del dispositivo es lineal en un amplio rango de variación de este último (figura 3), obteniéndose valores de la sensibilidad del orden de 1 nT/Oe, tal y como se aprecia en la figura.

Estos valores obtenidos, aún siendo modestos, son muy prometedores, ya que ambos constituyentes (tanto el magnetostrictivo como el piezoeléctrico) son susceptibles de una notable mejora en sus prestaciones. Así, quedan como futuras tareas no sólo el estudio de este dispositivo en función de la temperatura, si no además la utilización de materiales magnetostrictivos con deformaciones mayores (25-35 ppm) y de los mismos polímeros piezoeléctricos, pero con mayor grado de polarización remanente si se utiliza un mayor voltaje para su polarización.

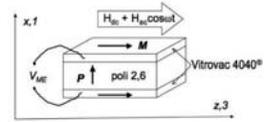


Figura 1

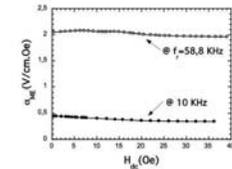


Figura 2

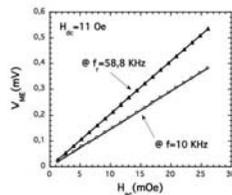
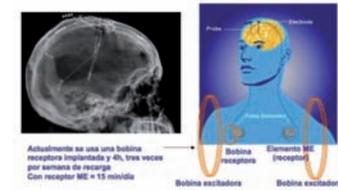


Figura 3

El número de aplicaciones potenciales es enorme, no solo porque en la misma matriz coexisten ambos fenómenos, sino porque el acoplamiento entre ferromagnetismo y ferroelectricidad es de esperar que dé lugar a nuevos efectos adicionales. En los últimos años se ha potenciado enormemente el estudio de estos materiales y se están explorando sus posibles aplicaciones. Entre éstas, cabe destacar: a) su uso como sensores de campo magnético ultrasensibles (hasta la pT), b) como elementos receptores en comunicaciones a corta distancia, c) como receptores de energía para baterías en dispositivos subcutáneos y d) su uso en dispositivos de microondas. ■

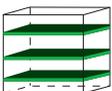


Uso de heteroestructuras ME como receptores de energía para baterías subcutáneas.

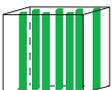
**Referencias**

[1] I.E. Dzyaloshinskii, Sov. Phys.-JETP 10 (1959) 628  
 [2] D.N. Astrov, Sov. Phys.-JETP 11 (1960) 708  
 [3] T.H. O'Dell, "The Electrodynamics of Magneto-Electric Media", Amsterdam: North Holland, 1970  
 [4] S.X. Dong, J.F. Li and D. Viehland, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5305  
 [5] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S.X. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, J. Appl. Phys. 103 (2008) 031101  
 [6] J. Ryu, A. Vázquez Carazo, K. Uchino and H. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 4948  
 [7] J. Zhai, S.X. Dong, Z. Xing, J. Li and D. Viehland, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 083507  
 [8] B. Gonzalo, J.L. Vilas, T. Breczewski, M.A. Pérez-Jubindo, M.R. De La Fuente, M. Rodríguez and L.M. León, J. Pol. Sci. A: Pol. Chem. 47 (2009) 722

a) O-3 composite particulado



b) 2-2 composite laminado



c) 1-3 composite de fibras/cilindros



### ■ ■ ■ SENSORES GMI PARA SU APLICACIÓN COMO BIOSENSORES KERLANHK4

La actividad de KERLANHK4 dentro del proyecto ACTIVAT está centrada en el desarrollo de sensores y actuadores basados en materiales inteligentes. Una de las actividades en curso es el desarrollo de Sensores GMI basados en materiales de magnetoimpedancia gigante para su aplicación como biosensores (detección de micropartículas magnéticas utilizadas como marcadores en sistemas de diagnóstico in-vitro). Esta actividad se está realizando en colaboración con el Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos de la UPV.

#### SENSORES GMI (GIANT MAGNETO IMPEDANCE)

La gran sensibilidad de los sensores GMI les coloca en una posición idónea para su utilización en el desarrollo de biosensores magnéticos. Un biosensor magnético detecta las variaciones del campo magnético originados por micropartículas magnéticas utilizadas como biomarcadores. Comparado con otras técnicas de detección, tales como los marcadores fluorescentes o medidas electroquímicas, el uso de biomarcadores magnéticos presenta las siguientes ventajas como biosensores:

- El tamaño de las partículas magnéticas varía en un rango compatible con el tamaño de los elementos biológicos normalmente utilizados, siendo éste desde algunos nanómetros (proteínas), hasta varias micras (células y bacterias). Con una funcionalización apropiada de las partículas, éstas pueden adherirse de manera selectiva al analito objetivo.
- Las propiedades magnéticas de las nanopartículas son muy estables, y no se ven afectadas por reactivos químicos o decoloraciones.
- Los campos magnéticos no son obstaculizados por líquidos reactivos o biomateriales. La mayoría de los sistemas biológicos no son ferromagnéticos y normalmente presentan susceptibilidades magnéticas mostrando diamagnetismo o paramagnetismo, por lo que el ruido magnético es muy bajo en un entorno biológico.
- Las partículas magnéticas pueden ser manipuladas de forma remota utilizando gradientes de campo magnético, incluso cuando se encuentran inmersas en un entorno biológico.

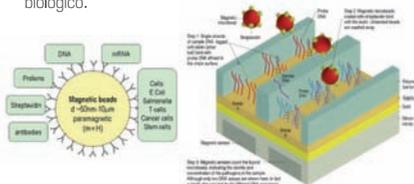


Figura 1. Biosensor magnético

#### Fabricación y Procesado de materiales para GMI

Para el desarrollo de biosensores magnéticos basados en GMI se han utilizado tanto cintas amorfas como películas tricapa. Las muestras fabricadas por sputtering constan de capas de permalloy de una aleación de  $Ni_{81}Fe_{19}$ , una capa conductora de oro y capas aislantes de  $Al_2O_3$ . Las condiciones de preparación y procesado de dichos materiales son críticas para obtener sensibilidades y márgenes de actuación adecuados. Para ello es necesario determinar las condiciones óptimas de potencia, presión de gas, temperatura del sustrato, campo magnético aplicado etc... así como los tratamientos térmicos posteriores.

En una fase posterior se realiza tanto la caracterización estructural y química, como la magnética de las películas delgadas de GMI.



Figura 2. Película Tricapa

#### Diseño y construcción de dispositivos

Uno de los objetivos principales es miniaturizar los dispositivos y obtener una aceptable repetitividad en las medidas. Para ello ha sido necesario definir un diseño microfluidico que permita un flujo controlado y uniforme de la disolución que contiene las partículas magnéticas. El dispositivo desarrollado consiste en una cámara realizada en foto-resina SU-8 donde se dispondrán las muestras de partículas magnéticas utilizadas como marcadores biológicos. La cámara consta de una entrada y una salida para la introducción controlada de las muestras a analizar. El dispositivo tiene unas dimensiones de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . La altura de la cámara microfluidica es de  $300 \mu\text{m}$ , y el volumen de  $2,6 \mu\text{l}$ .

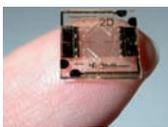


Figura 3. Prototipo de Cámara Microfluidica

#### Sensor GMI

Los diferentes sensores de GMI desarrollados han sido caracterizados para determinar tanto su rango de frecuencia de trabajo óptimo como el porcentaje de GMI.

Para la realización de estas medidas se ha montado una línea de transmisión tipo microcinta o microstrip y su impedancia se determinó mediante un analizador de redes utilizando excitación a potencia constante. El campo magnético externo se aplicó en la misma dirección de la corriente, mediante unos carretes de Helmholtz.

La impedancia nominal media de los sensores GMI obtenidos es de  $4 \Omega$ , observándose variaciones dependiendo de las muestras y conexiones utilizadas. La variación de GMI es del orden del 60%. Su máxima sensibilidad se produce para un campo de polarización entorno a  $11 \text{ Oersted}$ . Actualmente, se está trabajando en la medición de diferentes concentraciones de partículas magnéticas para cuantificar la sensibilidad y repetitividad del sensor. Asimismo, se continúa mejorando el proceso de fabricación de las películas tricapa para obtener muestras con una mayor magnetoimpedancia relativa. ■



Fig. 4. Sensor GMI para detección de partículas magnéticas.

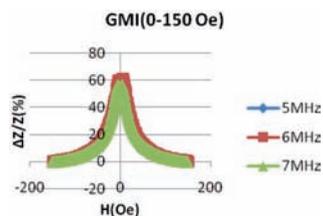
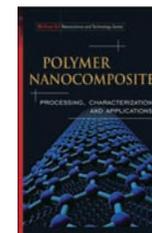
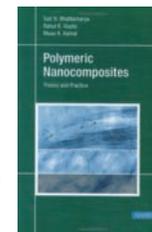


Fig. 5. Curva de respuesta del Sensor GMI.

### PUBLICACIONES ■ ■ ■

- **"Polymeric Nanocomposites"**, Bhattacharya, Sati N.; Kamal, Musa R.; Gupta, Rahul K. Editorial: Hanser Gardner Pubns. This reference book incorporates the latest developments in the synthesis, production, characterization, and application of various types of polymeric nanocomposites. It outlines the various preparation techniques using different types of nanoparticles and polymer matrices with emphasis on clay nanoparticles. Para más información: [http://www.buscalibros.cl/polymeric-nanocomposites-bhattacharya-sati-cp\\_1947994.htm](http://www.buscalibros.cl/polymeric-nanocomposites-bhattacharya-sati-cp_1947994.htm)
- **"Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, And Applications"**, Joseph Koo, McGraw-Hill: Nanoscience and Technology Series. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications offers researchers an invaluable tool for understanding and utilizing the special chemical and material principles underlying these cutting-edge polymer nanocomposites. This rigorous guide presents detailed information on the physical concepts, techniques, and applications of such nanomaterials as nanoclays, nanosilicas, carbon nanofibers, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS®), and carbon nanotubes. Para más información: <http://www.amazon.com/Polymer-Nanocomposites-Characterization-Applications-McGraw-Hill/dp/0071458212>



### CONGRESOS ■ ■ ■

- **12 - 14 de Julio de 2010: "5WCSCM: Fifth World Conference on Structural Control and Monitoring"**, Shinjuku, Tokyo. Para más información: <http://www.bridge.t.u-tokyo.ac.jp/WCSCM5/index.html>
- **1 de Agosto de 2010: "OEM2010 - 2010 International Conference on Optical, Electronic and Electrical Materials"**, Kunming, China. Para más información: <http://www.ourglobal.com/?c=19%2C2654>
- **1 - 4 de Agosto de 2010: "The 5th International Conference on Bioengineering and nanotechnology"**, Singapur, China. Para más información: <http://www.icbn2010.com>
- **25 - 27 de Agosto de 2010: "II National Conference on Advanced Materials"**, Tamilnadu, India. Para más información: <http://www.ncam.in>
- **16 - 18 de Septiembre de 2010: "ICAMS 2010: The 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems"**, Bucharest, Romania. Para más información: <http://www.icams.ro>
- **17 - 19 de Septiembre de 2010: "ICMMT: 2010 International Conference on Material and Manufacturing Technology"**, Chongqing, China. Para más información: <http://www.icmmt.org/>
- **20 - 23 de Septiembre de 2010: "Nanoscience and nanotechnology"**, Roma, Italia. Para más información: <http://www.inf.infn.it/conference/nn2010/>
- **22- 24 de Septiembre de 2010: "Workshop & International Conference on Smart Materials"**, Dublin-Ireland. Para más información: <http://www.wicsm.dcu.ie/>
- **28 de Septiembre - 1 de Octubre de 2010: "ASME 2010 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems"**, Philadelphia, Pennsylvania. Para más información: <http://www.asmeconferences.org/smais2010/>
- **27 de Octubre de 2010: "ICMSE 2010 - International Conference on Materials Science and Engineering"**, Florencia, Italia. Para más información: <http://www.ourglobal.com/?c=19%2C1872>

CONGRESOS

PUBLICACIONES Y JULIO 2010

### ■ ■ ■ LAS UNIVERSIDADES DE CANTABRIA Y DEL PAÍS VASCO IMPARTIRÁN UN MÁSTER CONJUNTO EN NUEVOS MATERIALES

Esta nueva alianza se anunció en Laredo durante la clausura conjunta de los posgrados sobre Materiales que ambas instituciones ya venían impartiendo.



Los Másteres en Ciencia de Materiales de la Universidad de Cantabria (UC) y de Nuevos Materiales de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se fusionarán en uno solo conjunto: el Máster en Nuevos Materiales. Así lo anunciaron el pasado 14 de junio en Laredo la vicerrectora de Ordenación Académica de la UC, Concepción López, y la directora de Organización Académica, Inmaculada Maiz, durante el acto conjunto de clausura de ambos posgrados. Acompañadas por el concejal de Cultura del Ayuntamiento de Laredo, Pedro Diego, ambas destacaron el esfuerzo realizado para culminar la fusión de ambos Másteres y la colaboración existente entre las dos Universidades, reflejada en el gran número Másteres conjuntos que ya están en funcionamiento.

Ante un público de más de 40 personas formado por estudiantes y docentes, el coordinador del máster cántabro y profesor del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada de la UC, Luis Fernández Barquín, presentó el Máster conjunto de Nuevos Materiales que comenzará a impartirse en el curso 2010-2011. El coordinador de la UPV/EHU, Luis León Isidro, junto con el profesor José Manuel Barandiarán (UPV/EHU), describieron los detalles más destacados y resaltaron la participación de destacados ingenieros, físicos y químicos, fundamentalmente.

Como colofón al acto, los investigadores Teresa Fernández Díaz y Juan Rodríguez Carvajal, pertenecientes desde hace años al Instituto Laue-Langevin (ILL), en Grenoble (Francia) -instalaciones europeas dedicadas a la investigación con neutrones- y con altas responsabilidades en el mismo, impartieron sendas lecciones magistrales. Así, expusieron a los asistentes las posibilidades de las técnicas neutrónicas en el análisis de materiales y una detallada lección sobre los diferentes métodos de análisis de

la estructura de los materiales nanoestructurados, incluyendo incluso aquellos más novedosos que todavía se encuentran en fase de desarrollo. ■



### ■ ■ ■ ESTUDIO PROSPECTIVA en Materiales Inteligentes - OPTI.



Actualmente, la Fundación OPTI está llevando a cabo un *“Estudio de Prospectiva sobre Nuevos Materiales Inteligentes”* por encargo de la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT). El objetivo del estudio, es identificar y valorar las tendencias de investigación en este tipo de materiales, así como analizar sus potenciales aplicaciones en los sectores de **Transporte, Medio Ambiente y Energía y Salud**.

Este trabajo está siendo coordinado por un equipo multidisciplinar de INASMET-Tecnalia, que incluye a las siguientes personas: Izaskun Bustero, Nieves Murillo, Jose Luis Viviente, Daniela Velte e Izaskun Jiménez.

Para dicho estudio se ha constituido un Panel de Expertos en Materiales Inteligentes, cuya primera reunión se celebró el pasado día 22 de Junio en Madrid. A dicha reunión acudieron como invitados los siguientes miembros de ACTIMAT:

- D. Jose M<sup>º</sup> San Juan, del Grupo de Investigación en Metalurgia Física, UPV/EHU.
- D. Jose Luis Vilas del Laboratorio de Química Macromolecular, UPV/EHU.
- D. J. Ramón Dios, GAIKER - IK4.

Con la celebración de este primer Panel de Expertos, lo que se pretende lograr es identificar el grado de madurez de las diferentes líneas de investigación en materiales inteligentes, así como determinar cuáles son las de mayor interés para los distintos sectores identificados. Tras este estudio se publicará un informe de prospectiva que estará a disponible públicamente con los demás informes emitidos en la página web la Fundación, [www.opti.org](http://www.opti.org).

La **Fundación OPTI**, Observatorio de Prospectiva Tecnológica Industrial, fue creada en Diciembre de 1997 bajo iniciativa del Ministerio de Industria, con el objetivo de realizar estudios de prospectiva de tendencias tecnológicas y necesidades de la industria en España. Entre sus patronos figuran entidades públicas como el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), el CDTI (Centro de Desarrollo Tecnológico Industrial), el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas) y la OEPM (Oficina de Patentes y Marcas), así como numerosos centros tecnológicos especializados, entre los que destaca INASMET. ■