

Actividades del *Versailles Project* *on Advanced Materiales and* *Standards (VAMAS)* sobre Nanotecnología

Reunión de Seguimiento y Preparación
de Actividades sobre Nanotecnología
en México

Norma González R.
Dirección General de Metrología de Materiales

Contenido

- Qué es VAMAS y las actividades que realiza
- Actividades en la que participa el CENAM
 - TWA-33
 - TWA-34
- Actividades futuras

¿Qué es VAMAS?

- Formado en 1982 como uno de los 18 proyectos cooperativos de la cumbre económica G7 para estimular el comercio en nuevas tecnologías – único proyecto activo.
- Apoya al comercio en productos que utilizan materiales avanzados por medio de la investigación en pre-normas.
- 15 miembros actuales: Australia, Brasil, Canadá, Taipei, Francia, Alemania, India, Italia, Japón, México, Sudáfrica, Corea del Sur, Reino Unido, Estados Unidos y la Comunidad Europea.
- Investigadores de países miembros y no-miembros de VAMAS.

www.vamas.org

Misión

Apoyar el comercio mundial en productos que dependen de las tecnologías de materiales avanzados, proporcionando las bases técnicas para mediciones, ensayos, especificaciones y normas armonizadas.

VAMAS es conducido por un Comité Directivo (SC)

- Cada miembro puede enviar al SC tres representantes
- Se reúne cada año y es organizada por uno de los miembros

Actividades de VAMAS conducidas por medio de Áreas Técnicas de Trabajo (TWA)

- TWA creadas por medio de propuestas al SC de VAMAS
- Requisitos – participación de al menos tres miembros y una necesidad industrial.
- Son conducidos por individuos de un número de países miembros de VAMAS.
- Cada TWA tiene uno o más proyectos en curso.

Trabajos de VAMAS

- Dentro de los TWA, consiste típicamente de estudios interlaboratorio que conducen a procedimientos de ensayos nuevos o mejorados o a materiales de referencia.
- Los resultados de las actividades de los TWA son presentados a la ISO o a organismos de normalización nacionales o regionales.

www.vamas.org

VAMAS TWA actuales

- TWA 2 [Surface Chemical Analysis](#)
- TWA 5 [Polymer Composites](#)
- TWA 16 [Superconducting Materials](#)
- TWA 22 [Mechanical Properties of Thin Films and Coatings](#)
- TWA 24 [Performance Related Properties of Electroceramics](#)
- TWA 26 [Full Field Optical Stress and Strain Measurement](#)
- TWA 28 [Spectrometry of Synthetic Polymers](#)
- TWA 29 [Nanomechanics applied to Scanning Probe Microscopy](#)
- TWA 30 [Tissue Engineering](#)
- TWA 31 [Creep, Crack and Fatigue Growth in Weldments](#)
- TWA 32 [Modulus Measurements](#)
- TWA 33 [Polymer Nanocomposites](#)
- TWA 34 [Nanoparticle Populations](#)
- TWA 35 [Materials Databases Interoperability](#)
- TWA 36 [Organic Electronics](#)
- TWA 37 [Quantitative Microstructural Analysis](#)
- TWA 38 [Thermoelectric Materials](#)

Memorandos de Entendimiento (MoU)

- ISO - **1993**
- International Electrotechnical Commission (IEC) – **1995**
- International Energy Agency (IEA) – **2002**
- Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)- **2008**
- World Material Research Institute Forum (WMRIF) - **2008**



Colaborar e identificar aspectos de trazabilidad metrológica clave que afecten la comparabilidad y exactitud de la medición de las propiedades de los materiales.

Logros de VAMAS

- 85 normas nacionales, regionales o internacionales.
- Aproximadamente 30 reportes
- 5 Evaluaciones de Tendencias Tecnológicas con ISO
- ~600 publicaciones han resultado del trabajo de VAMAS.

VAMAS TWA-33 Polymer Nanocomposites - Project 1: Determination of the Shape, Size and Size Distribution of Nano-filler Particles

Líder del proyecto: CENAM, México

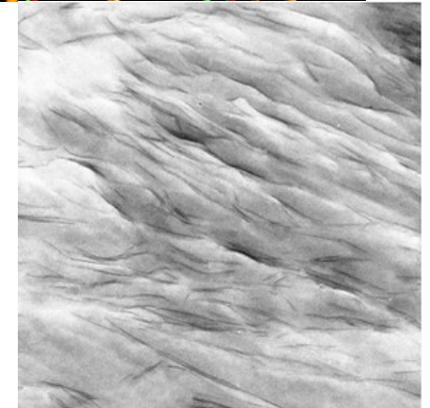
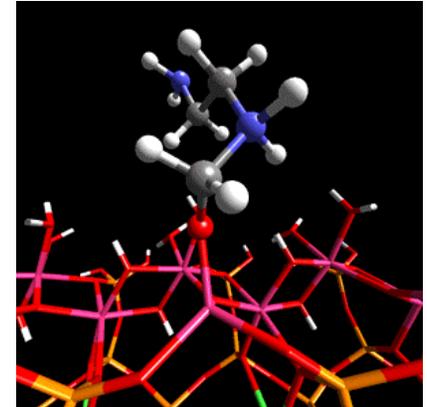
J. L. Cabrera-Torres, F. Rosas-Gutierrez, E. Ramirez-Maldonado, J. A. Salas Tellez y N. Gonzalez-Rojano

Antecedentes

- Propósito - Proporcionar las bases para la normalización de los métodos de medición de:
 - Tamaño, forma para nanopartículas
 - Composición
 - Impurezas
- Meta: Caracterización de nanopartículas de relleno por la determinación de su forma, composición química, pureza, tamaño y distribución de tamaño, antes y después del mezclado y procesamiento del polímero.
- El proyecto se enfoca en arcillas naturales y sintéticas

Arcillas

- Polímeros nanocompuestos que contienen arcillas (CPNC) representan una nueva alternativa para polímeros rellenos convencionales – mejoramiento de las propiedades.
- La pureza es una característica crítica – Las impurezas en la arcilla pueden afectar las propiedades finales del nanocompuesto.
- Aplicaciones: transporte, construcción, empaque, eléctrica/electrónica.



Materiales y Mediciones

Arcillas

- Montmorillonita natural, Cloisite Na⁺
- Fluoromica semi-sintética, Somasif ME-100
- Mica tetrasílica sintética, Topy Na-Ts-S

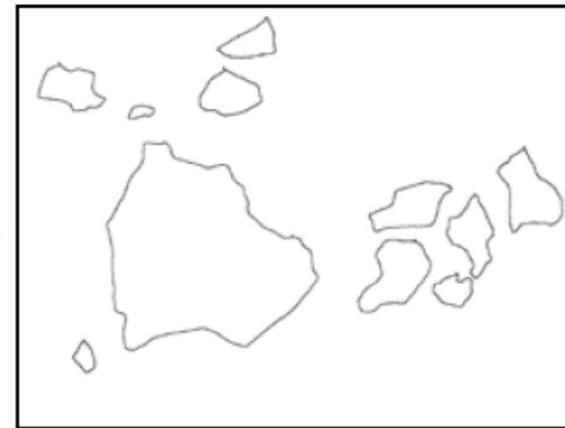
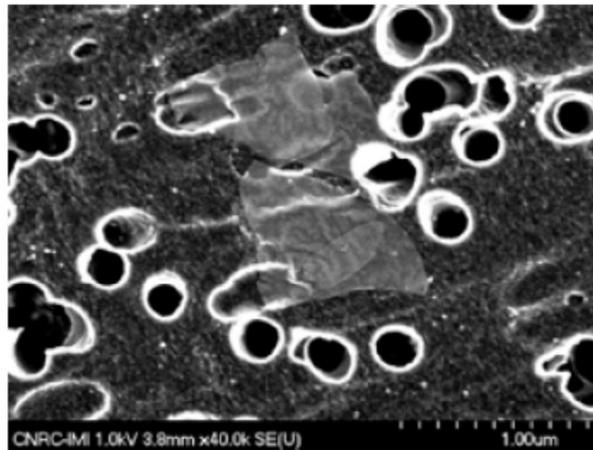
Preparación de la muestra: Con base al protocolo

Mediciones

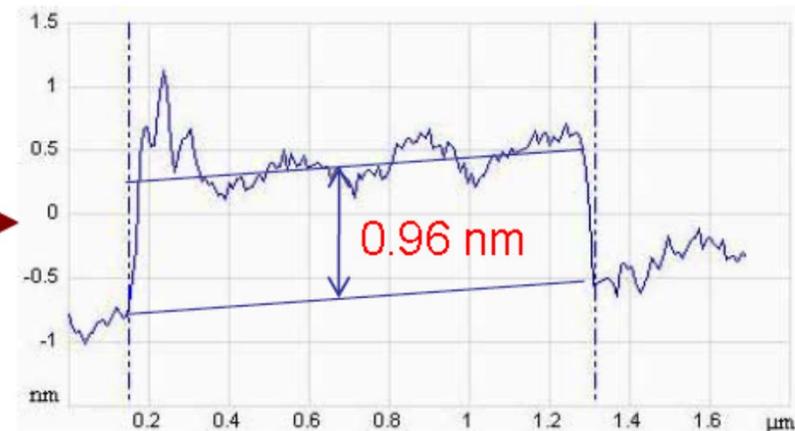
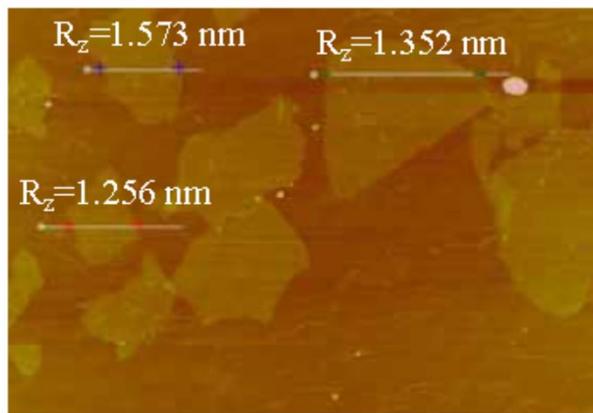
- Tamaño y forma: Suspensión acuosa de arcilla (0.002 g/L); una gota en una membrana (poro = 220 nm). SEM - 30 a 40 micrografías, >200 partículas analizadas por análisis de imagen o AFM.
- Determinación de contaminantes orgánicos e inorgánicos: centrifugación y XRD
- Composición química: Una pequeña cantidad de arcilla se depositó en un soporte para SEM, microanálisis por EDX, los datos se tomaron de diferentes zonas y se promediaron.

Tamaño y Forma

SEM



AFM



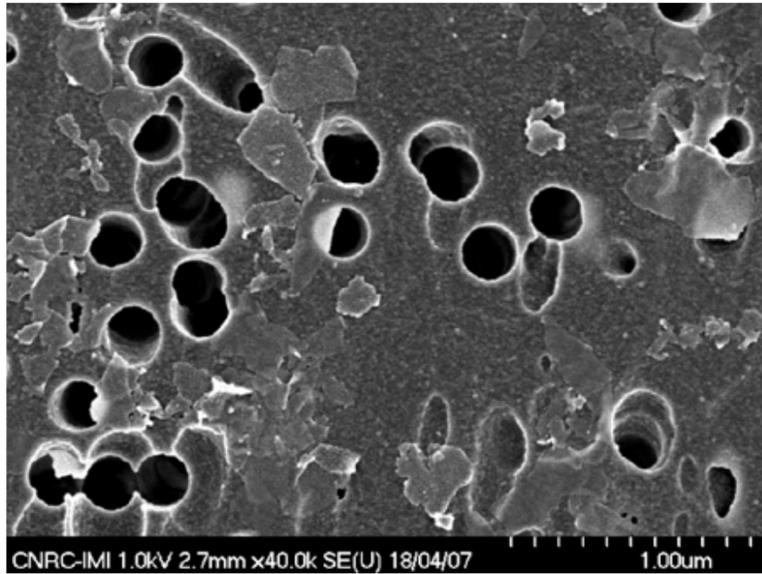
- ◆ Micrografía de SEM comparada con AFM (modo tapping) de la arcilla Na-MMT



VAMAS

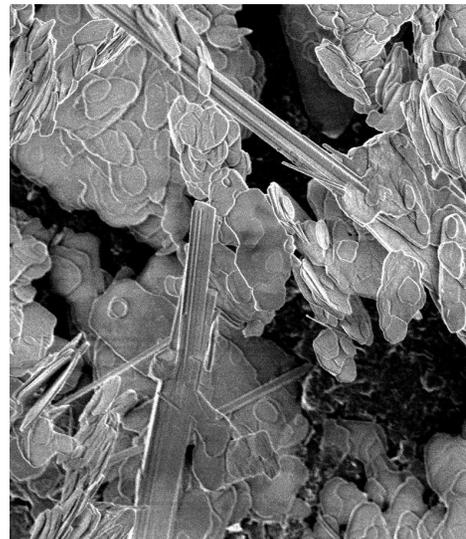
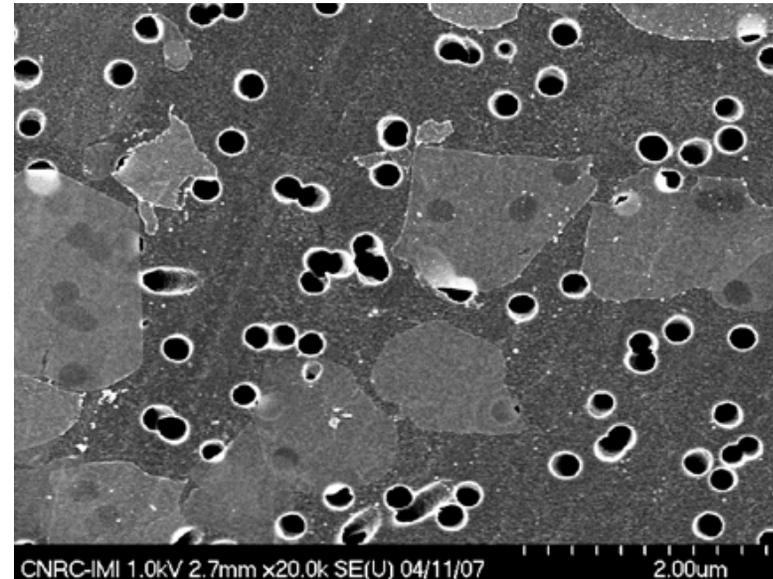


Cloisite Na



Morfología por SEM

Somasif ME



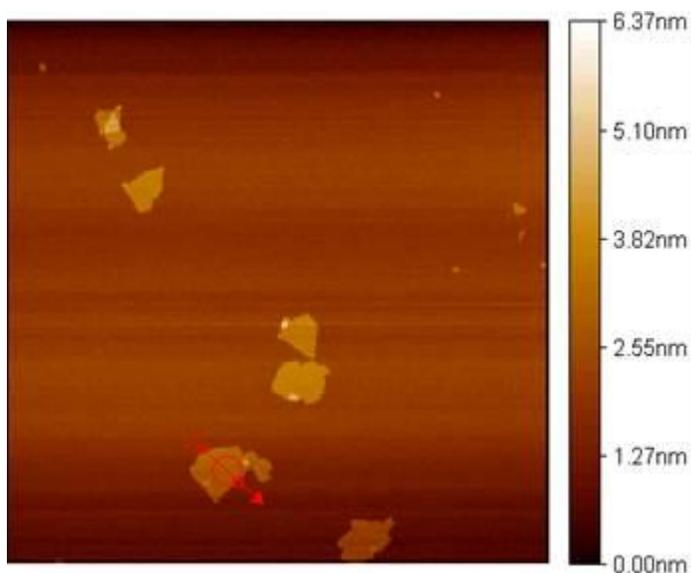
Arcilla semi-sintética no todas son placas, se observaron tipo agujas - ricterita

CNRC-IMI, F. Perrin-Sarazin, and M. Sepehr, Test procedures for TWA-33, Project #1, Montreal, 11.06.2007.

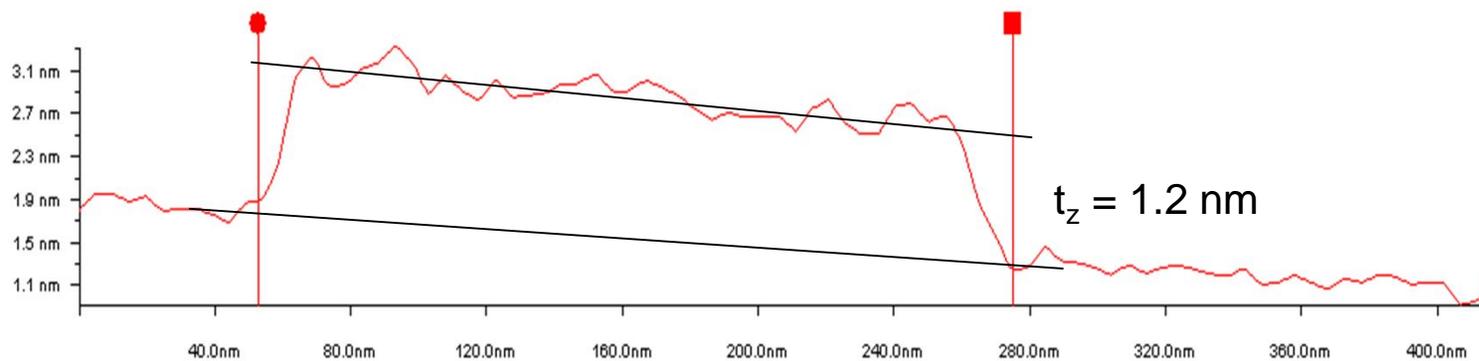
Elaborado por: N. González, 5 Jul 2013

Tamaño - AFM

Cloisite Na+



L = 222 nm



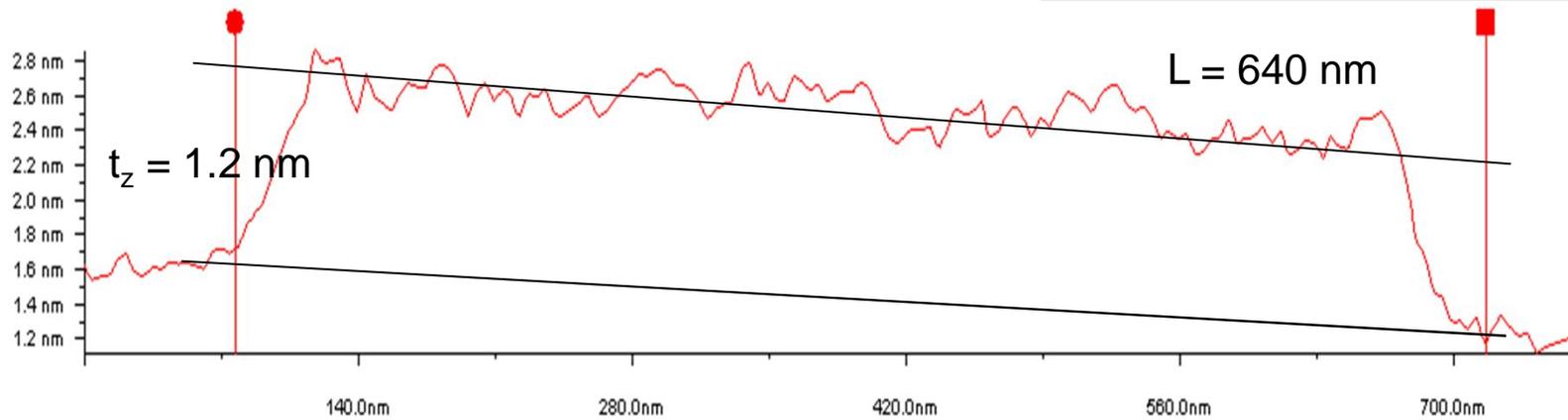
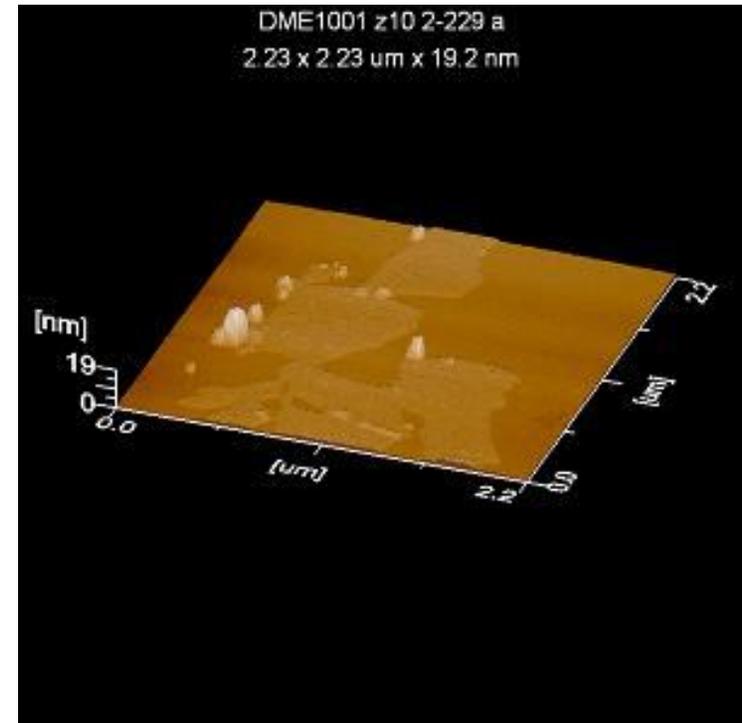
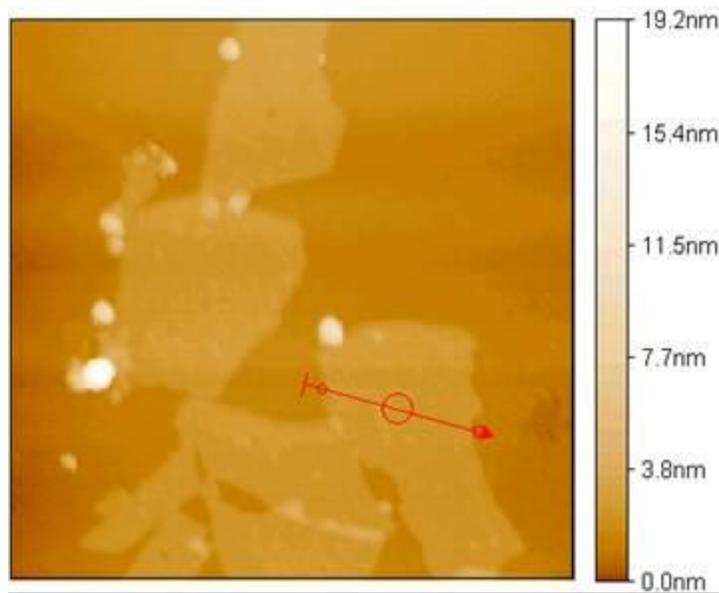


VAMAS



Somasif ME-100

Tamaño - AFM



Source	C-Na ⁺	ME-100
Literature [8]	$[Al_{3.34}Mg_{0.66}Na_{0.66}](Si_8O_{20})(OH)_4$	$(NaF)_{2.2}(MgF_2)_{0.1}(MgO)_{5.4}(SiO_2)_8$
NRC [18]	$[Al_{3.2}Mg_{0.8}Na_{0.8}](Si_8O_{20})(OH)_4$	$(NaF)_{1.6}(MgF_2)_{6.4}(MgO)_0(SiO_2)_8$
CENAM [10]	$[Al_{3.3}Fe_{0.5}Mg_{0.4}Na_{1.2}](Si_8O_{20})(OH)_4$	$(NaF)_{2.3}(MgF_2)_{4.1}(MgO)_{1.8}(Fe_2O_3)_{0.1}(SiO_2)_8$
NPL [16]	$[Al_{2.9}Fe_{0.6}Mg_{0.35}Na_{0.72}](Si_8O_{20})(OH)_4$	$(NaF)_{0.94}(MgF_2)_{2.3}(MgO)_{2.7}(SiO_2)_8$
O	62.61 ± 9.5 (± 15% error)	53.98 ± 4.7 (± 9% error)
Na	2.14 ± 0.27 (± 13% error)	2.22 ± 0.43 (± 19% error)
Mg	1.04 ± 0.21 (± 21% error)	11.84 ± 1.18 (± 10% error)
Al	8.61 ± 1.19 (± 13% error)	--
Si	23.74 ± 3.26 (± 13% error)	18,94 ± 4.3 (± 22% error)
Fe	1.87 ± 0.98 (± 52% error)	--
F	--	13.02 ± 4.02 (± 31% error)

[8] Utracki L.A., *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, RAPRA, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK (2004).



VAMAS
Mexico

Análisis de impurezas inorgánicas por XRD



Nombre	Fórmula	Grupo
Montmorillonita	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Esmectita dioctaédrica (expandible)
Beidellita	$\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Vermiculita	$\text{Mg}_x(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vermiculita (no expandible)
Cuarzo	SiO_2	Óxidos
Cristobalita	SiO_2	
Rutilo	TiO_2	
Albita –ordenada	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Feldespatos
Microcline	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	
Aragonita	CaCO_3	Carbonatos
Vaterita	CaCO_3	
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfatos
Anhidrita	CaSO_4	
Alunita	$\text{K}(\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$	
Sylvita	KCl	Cloruros

Reporte de medición, CENAM, 2009

Siguiente paso

- Mejorar el proceso de dispersión, exfoliación
- Mejorar el proceso de análisis para cada una de las propiedades
- Como Proyecto # 1 - Realización de un segundo estudio interlaboratorio
 - Posibilidad de usar un material de referencia
 - Incrementar el número de participantes

INTERESADOS
se buscan

VAMAS TWA-34 Nanoparticle populations - Project 3: Techniques for characterizing morphology of airborne nanoparticles

Líder del proyecto: LNE, Francia

J. L. Cabrera-Torres, J. M. Juárez García, J.A. Guardado Pérez, J. A. Salas Tellez

Propósito de la Actividad y Objetivos

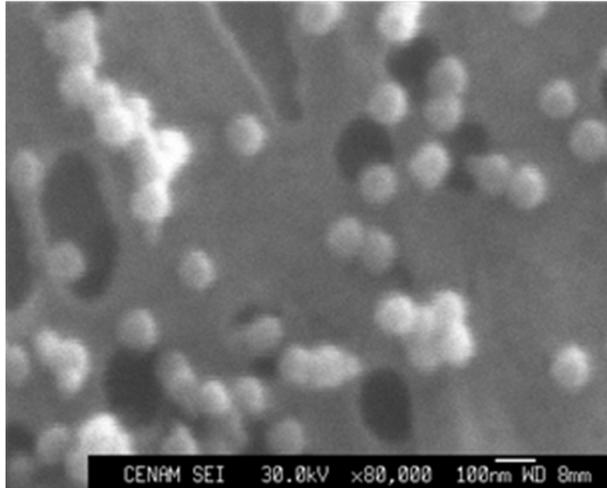
- Necesidad de medir y caracterizar partículas de aerosoles como potencial riesgo toxicológico de este vector de exposición.
- Facilitar normas para la instrumentación y protocolos que sean adecuado, exactos, baratos y confiables.

Materiales y Mediciones

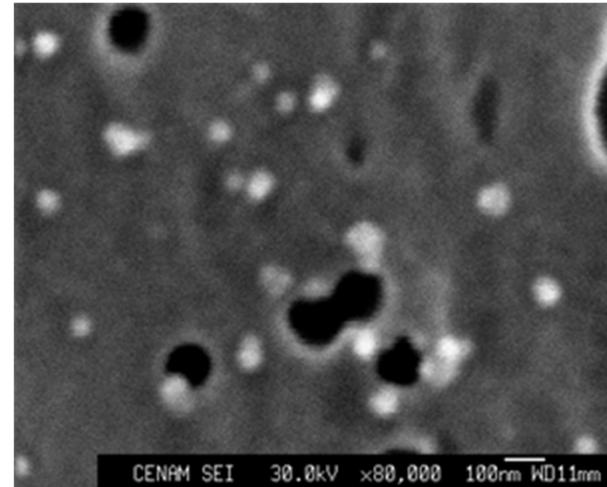
- Materiales:
 - Nanopartículas de SiO_2 en membranas de polycarbonate: Klembosol 30R25, Klembosol 30R50 (Preparadas por el Institute for Radiological protection and Nuclear Safety de Francia)
- Mediciones
 - Caracterización de la morfología de las nanopartículas: calibración del SEM con MR 8012 y 8013 del NIST, recubrimiento con oro de las muestras por sputtering para análisis por EPMA, depósito del material en mica para análisis por AFM (modo tapping).

Resultados

SEM

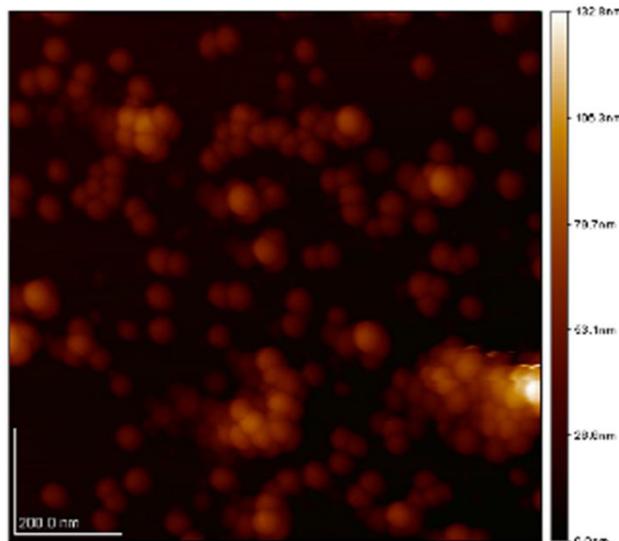


Morfología de la muestra
K50/IRSN/CENAM



Morfología de la muestra
K25/IRSN/CENAM

Imágenes por AFM



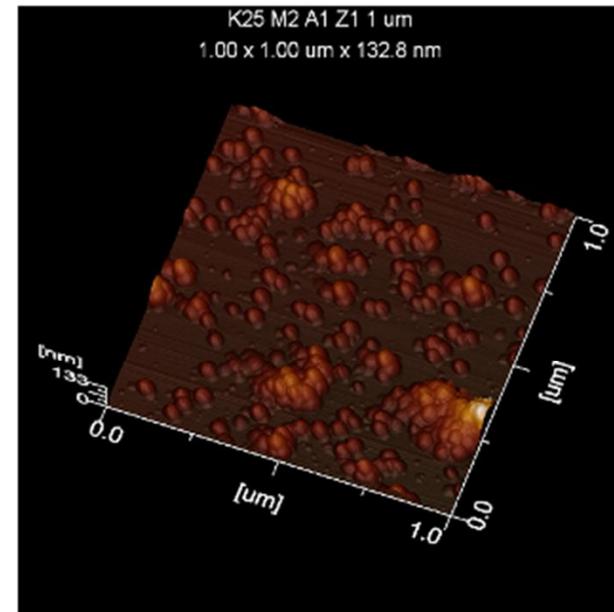
K25 M2 A1 Z1 1 um
2 Images/512/A131.AO: Tomography/PW5
Created on 2012-02-16 at 12:35:04

Image size: 1.00 x 1.00 um
Image height: 0.133 um
Reference: 0.25 V
Bias Voltage: 0.000 V

Measured by: JSPM-6300

SFM PARAMS:
Clock speed: 196.67 us
Feedback filter: 1.00 Hz
Lock-in: 4

CANTILEVER:
Peak Frequency: 268.207 kHz
Q factor: 940.010



K25/IRSN/CENAM

Resultados – Klebsol 30R25

SiO ₂ suspensión	Técnica / Laboratorio	Estadística de la distribución de tamaño observada (nm)	
		Media	Desviación estándar
Klebosol 30R25	AFM/ DFM	25.9	2.8
	AFM/CENAM	23.8	3.3
	DLS/CENAM	18.37	0.42
	DLS/LNE	15.33	0.32
	TEM/IRSN	28	4
	TEM/UNIGE	28	4
	Generación de nanopartículas en aerosol de SiO ₂ medidas por SMPS /LNE-IRSN	Count size distribution (promedio de 40 muestras) Mean diameter = 34.6 Modal diameter = 35.1	0.2 0.9

SMPS - Scanning mobility particle sizer spectrometer

Resultados – Klebsol 30R50

SiO ₂ suspensión	Técnica / Laboratorio	Estadística de la distribución de tamaño observada (nm)	
		Media	Desviación estándar
Klebosol 30R50 bimodal	AFM/ DFM	Moda1 137.2 Moda2 75.6 (56.4)	4.9 3.5 (27.8)
	SEM/CENAM	78.66	7.4
	DLS/CENAM	79.93	1.05
	DLS/LNE	67.88	1.26
	TEM/IRSN	Moda 1 37 Moda 2 74 (escala 100 nm)	6 5
	TEM/UNIGE	52	18
	Generación de nanopartículas en aerosol de SiO ₂ medidas por SMPS /LNE-IRSN	Count size distribution (promedio de 40 muestras) Mean diameter = 53.7 Modal diameter = 84.2	1.3 1.6

Siguiente paso

- Elaborarán los protocolos para las técnicas de AFM y TEM, que incluya información sobre el tratamiento de las muestras y de los datos (número de micrografías, la estadísticas,...) y el análisis de las micrografías (tamaño, diámetro, estimación de la incertidumbre...).

Reflexiones

- Alentar la participación de otras instituciones nacionales en las actividades de los TWA de VAMAS.
- Participar en estudio interlaboratorio sobre TEM que se tiene previsto dentro del ISO/TC229 JW2 y que esta propuesto a realizarse dentro del marco de VAMAS.
- Posibilidad de que se pueda organizar un estudio interlaboratorio en México (tal vez para TEM)...



Muchas gracias por su atención!