

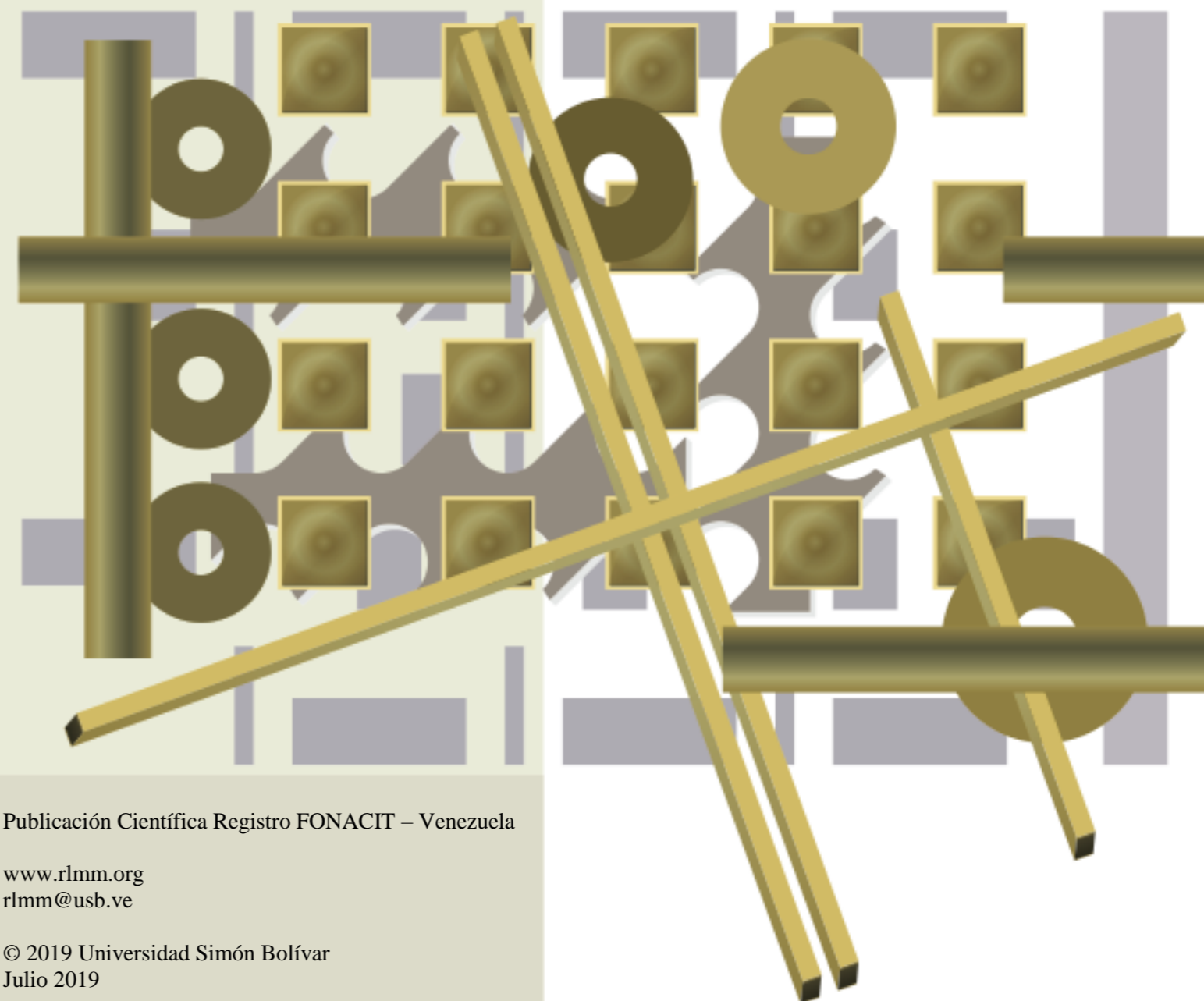


# Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar  
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S8 No. 1 (p. 1-55)



Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar (USB). Edf. MEM, 2do Piso, Of. 207C. Sartenejas, Baruta - Miranda, Aptdo 89000. Caracas 1080-A. Venezuela.  
Teléfonos (Phone numbers): Directo: 0058-212-9063387 y 3389, ext. 104; 0058-212-9063930 / 3931 Fax: 0058-212-9063388

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

[www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)  
[rlmm@usb.ve](mailto:rlmm@usb.ve)

© 2019 Universidad Simón Bolívar  
Julio 2019

## COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

### Editor en Jefe | Chief Editor

*Dr. Alejandro J. Müller S.*  
Dpto. de Ciencia de los Materiales  
Universidad Simón Bolívar  
Caracas, Venezuela

### Editores de Área | Area Editors

**Caracterización de Materiales** *Dr. Emilio Rayon Encinas*  
(*Materials Characterization*) Universitat Politècnica de Valencia, España

**Cerámicas** *Dr. Mario Alberto Macías*  
(*Ceramics*) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.  
*Dr. Norberto Labrador*  
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

**Metales** *Dr. José Gregorio La Barbera*  
(*Metals*) Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Nuevos Materiales y Procesos** *Dr. Pedro Delvasto*  
(*New Materials and Processes*) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

**Polímeros y Biomateriales** *Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*  
(*Polymers and Biomaterials*) Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España  
*Dr. Rose Mary Michell*  
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.  
*Dr. Arnaldo Lorenzo*  
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

**Caracterización de Materiales** *Dr. Emilio Rayon Encinas*  
(*Materials Characterization*) Instituto de Tecnología de Materiales Universitat Politècnica de València, España.

### Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

*Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.* (Texas, USA)

### Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

*Dr. Carmen Pascente* (Oregon, USA)

### Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV  
Vice-presidente: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV  
Secretario: *Prof. José G. La Barbera S.*, UCV  
Tesorero: *Prof. Alejandro J. Müller*, USB

### Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Arnaldo T. Lorenzo*  
Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

## Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)  
Ballester P., Antonio (España)  
Bencomo, Alfonso (Venezuela)  
Carda C., Juan B. (España)  
Codaro, Eduardo N. (Brasil)  
Davim, J. Paulo (Portugal)  
Delgado, Miguel (Venezuela)  
Escobar G., Jairo A. (Colombia)  
Gandini, Alessandro (Portugal)  
Genesca L., Juan (México)

González, Felisa (España)  
Hilders, Oswaldo (Venezuela)  
Lira O., Joaquín (Venezuela)  
López C., Francisco (Venezuela)  
Manrique, Milton (Venezuela)  
Manzano R., Alejandro (México)  
Medina P., Jorge A. (Colombia)  
Moreno P., Juan C. (Colombia)  
Perilla P., Jairo E. (Colombia)  
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)  
Rincón, Jesús M. (España)  
Rodríguez R., Juan M. (Perú)  
Rojas de G., Blanca (Venezuela)  
Sabino, Marcos (Venezuela)  
Staia, Mariana H. (Venezuela)  
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)  
Vélez, Mariano (USA)

## Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela  
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

---

Desde el año 2006, los números de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784  
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

**Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.**

CONTENIDO: Suplemento S8 Nro 1 (2019)  
Área Metalurgia Extractiva

CONTENTS: Supplementary Articles S8 Nro 1 (2019)  
Extractive Metallurgy Area

## EDITORIAL

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 1-2*

## ARTÍCULOS SUPLEMENTO

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE HIDRÓGENO EN ACEROS MLC 420 Y SAE 1045 SOLDADOS MEDIANTE SMAW

*COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROGEN EFFECT IN STEELS MLC 420 AND SAE 1045 WELDED BY SMAW*

*Mariano N. Inês, Mariano Bertucelli, Graciela A. Mansilla*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 3-6*

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y DE BIOCOMPATIBILIDAD DE LA ALEACIÓN ZR-2,5NB PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES PERMANENTES

*ELECTROCHEMICAL AND BIOCOMPATIBILITY EVALUATION OF ZR 2.5NB AS MATERIAL FOR PERMANENT IMPLANTS*

*Silvia Farina, Belén Galíndez Cuozzo, Sandra Renou, Daniel Olmedo*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 7-11*

MUCÍLAGO DE *Linum usitatissimum* COMO POTENCIAL INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN PARA EL ACERO ASTM A335 GRADO P22 EN HCl 1M

*MUCILAGE OF Linum usitatissimum AS A POTENTIAL CORROSION INHIBITOR FOR ASTM A335 GRADE P22 STEEL IN HCl 1M*

*Nilthon Zavaleta-Gutiérrez, Luis M. Angelats-Silva, Raúl Siche, Gustavo Duff*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 11-16*

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA BIMODAL SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS BASE TITANIO

*EFFECT OF BIMODAL MICROSTRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF TI-BASED FOAMS*

*C. Aguilar, C. Salvo, M. Sancy, D. Guzman, R. V. Mangalaraja, I. Alonso*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 17-22*

SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOCRISTALINAS DE ZnO MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN EN DIMETILSULFÓXIDO. PERSPECTIVAS COMO ELECTRODO PARA FOTÓELECTROLISIS DE AGUA

*SYNTHESIS OF ZnO NANOCRYSTALLINE FILMS THROUGH ELECTRODEPOSITION IN DIMETHYLSULFOXIDE. PERSPECTIVES AS PHOTOELECTRODE FOR WATER SPLITTING*

*Alejandra Tell, Diego P. Oyarzun, Rodrigo Segura, Juan Muenza, Pedro Zamora*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 23-27*

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS CONDICIONES ELECTROQUÍMICAS DEL ACERO ALCARBONO AISI 1020 Y MINERAL PIRITA EN AGUA POTABLE Y AGUA DE MAR

*COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS FOR THE CARBON STEEL AISI 1020 AND MINERAL PYRITE IN DRINKING AND SEA WATER*

*Alvaro Soliz, Osvaldo Pavéz, Luis Valderrama, Luis Cáceres, Ana Rivera, Alexis Guzmán*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 28-32*

CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES NATURALES DE ESPINACA, MAQUI, ZANAHORIA Y ZAPALLO  
*OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL COLORANTS OF SPINACH, MAQUI, CARROT AND PUMPKIN*

*Bayron Cerda, Paulraj Manidurai*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 33-37*

EFFECTO DEL ION SULFATO SOBRE LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DE ACERO DEL HORMIGÓN ARMADO

*EFFECT OF SULPHATE ION ON THE CORROSION OF STEEL BARS IN REINFORCED CONCRETE*

*Silvia B. Farina, Gustavo S. Duffó Noelia Klei*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 38-42*

ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA EN CHAPAS DE ZINC Y SU RELACIÓN CON LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

*STUDY OF ZINC-SHEET MECHANICAL ANISOTROPY AND ITS RELATIONSHIP TO CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE*

*M. Leonard, E. Nicoletti, A. Roatta, M. Stout, R. Bolmaro, J. Signorelli*

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 43-47*

**INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR**

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 48-53*

**INFORMACIÓN DE LA REVISTA**

*Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 54-55*

## EDITORIAL

La serie de suplementos tiene por objetivo divulgar proceedings o memorias de eventos de interés en áreas relacionadas a la Ingeniería y Ciencia de los Materiales en Iberoamérica.

En esta oportunidad, el SUPLEMENTO contiene una selección de resúmenes de cuatro páginas de algunos trabajos seleccionados entre los presentados en el XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, realizado los días 18, 19 y 20 de octubre de 2017 en la ciudad de Copiapó, Región de Atacama, Chile.

El CONAMET/SAM es un evento científico y tecnológico que se celebra cada año en Chile y Argentina, donde se divulgan los resultados de las principales investigaciones científicas y de desarrollo tecnológico realizadas en ambos países en el área de metalurgia adaptiva.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

[www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 8 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.  
Editor en Jefe

## EDITORIAL INVITADO

El Departamento de Ingeniería en Metalurgia, perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Atacama, la Sociedad Chilena de Materiales y la Sociedad Argentina de Materiales fueron los organizadores del XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2017, que se realizó exitosamente los días 18, 19 y 20 de octubre de 2017, en el Campus Paulino del Barrio de nuestra casa de estudios.

A este congreso, que reunió investigadores del área de Metalurgia Extractiva y Ciencias de Materiales, asistieron más de 200 participantes, entre investigadores, estudiantes de pre y postgrado, docentes y profesionales del mundo empresarial, provenientes principalmente de Brasil, Argentina, México, España y Chile. Específicamente en el área de las Ciencias de Materiales, se recibieron 160 trabajos, de los cuales se seleccionaron 88 para presentaciones orales y 62 en formato poster. En este suplemento se recoge una selección de once de los mejores trabajos presentados en esta área.

Se realizaron nueve clases magistrales, cuyos expositores fueron el Dr. Miguel Blanco, Gerente General de Hitachi High Technologies, Canadá; Dr. Luís Pérez de la Universidad de Sevilla-ICMSE, España; PhD Igor A. S. Carvalho de Horiba Instruments Brasil; Dr. Jorge Menacho, Gerente General en Re Metallica Ingeniería Ltda., Chile; PhD Mangalaraja Ramalinga Viswanathan de la Universidad de Concepción, Chile; Ing. Alejandro Rodríguez de la Compañía de Acero del Pacífico, Chile; Dr.

Claudio Aguilar de la Universidad Técnica Federico Santa María, Chile, PhD. Pedro Cañete de Moly-Cop Chile S.A. y el Ing. Hernán Santander de la Empresa Nacional de Minería, Chile.

Es importante destacar que el congreso CONAMET/SAM es una de las mayores conferencias iberoamericana sobre investigación, tecnología y aplicaciones de la Metalurgia Extractiva y Ciencias de Materiales, que tiene como objetivo reunir a la comunidad académica y empresarial para discutir lo último en investigación, desarrollo e innovación sobre nuevos materiales y sus aplicaciones. Es un escenario propicio para que los jóvenes estudiantes de pre y postgrado puedan relacionarse e intercambiar conocimientos junto a experimentados investigadores, así como para establecer redes de colaboración entre el mundo académico y empresarial.

El Comité Organizador del congreso CONAMET/SAM 2017, agradece el interés de los investigadores y sus grupos de estudios en el área de Ciencia de los Materiales, que se reflejó en la calidad de los trabajos presentados en este congreso. También es importante resaltar el apoyo recibido por parte de los patrocinadores, sin los cuales no hubiera podido llevarse a cabo el evento, entre los que destaco Cía. Minera Doña Inés de Collahuasi SCM., Reich Chile, PerkinElmer, CIENTEC Instrumentos Científicos S.A. y Moly-Cop Chile. También deseamos reiterar nuestro sincero agradecimiento por el apoyo institucional recibido de la Universidad de Atacama, a través de su rector, Dr. Celso Arias Mora, lo cual permitió concretar este congreso y seguir fortaleciendo la investigación, divulgación y el desarrollo de la Ciencia de los Materiales. Finalmente, agradecemos al Comité Editorial de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) por darnos la oportunidad de publicar esta selección de los once mejores trabajos científicos presentados durante el congreso.

Dr. Alexis Guzmán M.

Secretario Técnico Área Metalurgia Adaptiva



ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE HIDRÓGENO EN ACEROS MLC 420  
Y SAE 1045 SOLDADOS MEDIANTE SMAW*Mariano N. Inés<sup>1\*</sup>, Mariano Bertucelli<sup>1</sup>, Graciela A. Mansilla<sup>2</sup>*1: Línea de Metalurgia Física, Departamento Metalúrgica/DEYTEMA. Facultad Regional San Nicolás,  
Universidad Tecnológica Nacional. San Nicolás de los Arroyos, Argentina.\* e-mail: [mines@frsn.utn.edu.ar](mailto:mines@frsn.utn.edu.ar)**RESUMEN**

En este trabajo se realizaron cupones de soldaduras SMAW sobre dos grados de aceros empleando electrodos secos, posteriormente se efectuó carga electrolítica de hidrógeno (H) para simular condiciones agresivas de ingreso de este elemento sobre las probetas de tracción construidas a partir de uniones soldadas con estos consumibles. En primer lugar, el objetivo de este trabajo es comparar la respuesta mecánica de estas muestras con y sin carga electrolítica de H, y en segundo lugar, evaluar mediante la aplicación de ataque metalográfico específico, en qué sectores de la estructura del acero quedó atrapado el H.

**Palabras Claves:** *Fragilización, Hidrógeno, Soldadura, Aceros, SMAW.*

COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROGEN EFFECT IN STEELS MLC 420 AND SAE 1045  
WELDED BY SMAW**ABSTRACT**

In this work SMAW welding coupons were made on two grades of steels using dry electrodes, afterwards hydrogen (H) electrolytic charge was made to simulate aggressive conditions of H input on tensile samples that were constructed from welded joints. First of all, the objective of this work is to compare the mechanical response of these samples with and without H electrolytic charge, and the second one is to evaluate by means of a specific metallographic technique application, where H was occluded.

**Keywords:** *Embrittlement, Hydrogen, Welding, Steels, SMAW.*

**1. INTRODUCCIÓN**

Durante los procesos metalúrgicos de soldadura por arco eléctrico, el ingreso de hidrógeno (H) a la estructura del acero puede provenir de la atmósfera de trabajo, del consumible empleado y también del propio metal base. El efecto en conjunto de una microestructura sensible, junto con una concentración relativamente alta de H y bajo la presencia de esfuerzos triaxiales constituye una combinación ideal para generar fractura inducida por H [1], aún en aceros poco susceptibles a este fenómeno. La sensibilidad o susceptibilidad a la fractura inducida por H de soldaduras se da por una combinación de estos tres factores primarios, [2-4].

Este fenómeno de fragilización que acompaña a los aceros puede ir acompañado de productos de la corrosión, y por consiguiente, experimentar una pérdida considerable de sus propiedades mecánicas cuando éstos se exponen a medios hidrogenados. El hidrógeno es absorbido por el metal de forma atómica (H), causando fragilización, agrietamiento y/o ampollamiento. El agrietamiento inducido por hidrógeno es altamente influenciado por parámetros metalúrgicos como: inclusiones, bordes de grano, dislocaciones, entre otros [5].

Se sabe que la microestructura y la dureza de la zona afectada por el calor (ZAC) de las soldaduras de un acero tienen gran influencia en la Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH). Por ejemplo, la formación de martensita está relacionada con este fenómeno, [6-7], por lo que para evitar o mitigar la FIH deben seleccionarse correctamente los materiales y/o diseñar el proceso de soldadura de tal forma que inhiba la formación de este constituyente.



En este trabajo se llevan a cabo soldaduras SMAW con electrodos básicos en chapas de acero SAE1045 y microaleado MLC420; posteriormente sobre algunos de estos cupones soldados, se realizan cargas electrolíticas de H, y finalmente un estudio del comportamiento frente a solicitaciones de tracción para poder evaluar el efecto que imparte el H en los cordones de soldadura en estos aceros.

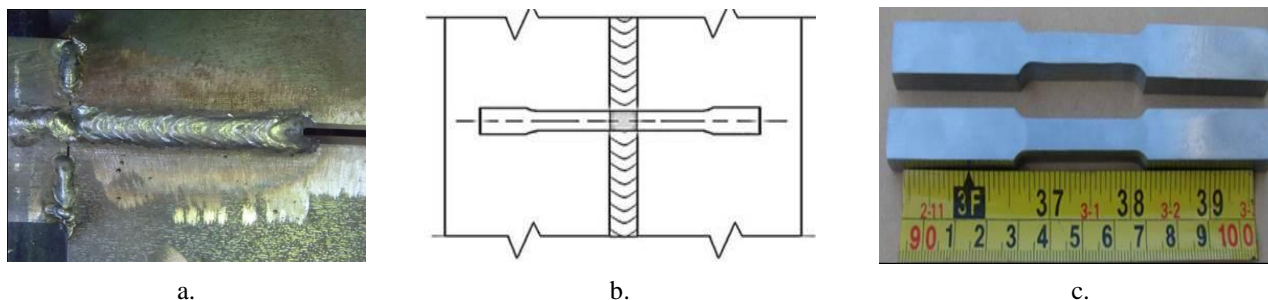
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se realizaron cupones de junta soldada a tope biselados en V de 30°, empleando electrodos revestidos básicos de 3,2mm de diámetro sobre dos tipos de aceros, Tabla 1. Ambos presentaron un índice de grano 5-6 (IRAM- IAS U 500-122). Los consumibles se secaron previamente en una mufla según norma AWS A5.1/A5.1M:2004.

**Tabla 1.** Composición química de los aceros estudiados.

Material	%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Mo	%V	%Nb	%Al	%Ti	ppm N	ppm B
SAE1045	0.43	0.7	0.3	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	-
MLC420	0.082	1.22	0.13	0.006	0.019	0.010	0.003	0.043	0.058	0.037	40	2

A partir de las uniones soldadas, se mecanizaron probetas de tracción plana (Figura 1), y sobre un conjunto se efectuó carga electrolítica de H con ánodo de grafito y tensión constante de 2,1V, durante 2 horas. Se utilizó una solución electrolítica 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con el agregado de 0,25 g/L de NaAsO<sub>2</sub> (agente promotor de H). Se realizaron ensayos de tracción transversal a la junta con velocidad de deformación  $1,6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , tanto para las probetas permeadas con H como para aquellas sin carga.



**Figura 1.** Esquema de un cordón de soldadura y del cupón con la ubicación de la probeta de tracción.

Se determinaron barridos de microdureza Vickers en el metal de soldadura (MS) y en la línea de fusión (LF). Además se analizó la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Para revelar la presencia de H se utilizó la técnica de decoración con la plata desarrollada por Schober y Dieker [8].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

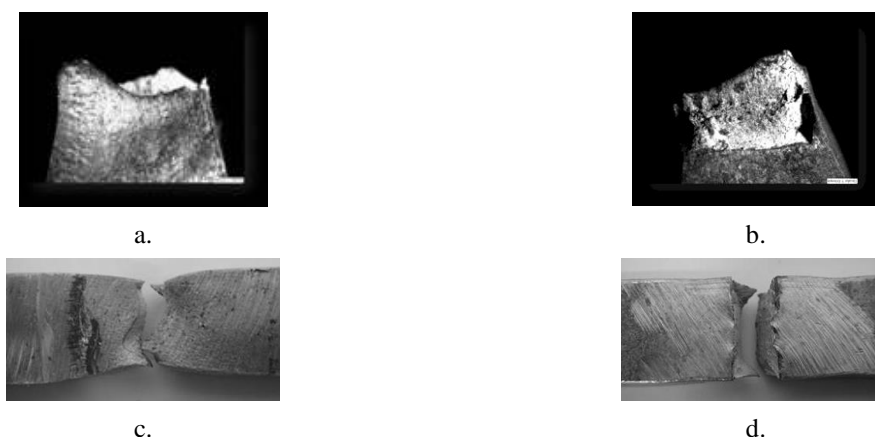
De los resultados de las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenidos, ver Tabla 2, se desprende que, independientemente del grado de acero, las muestras cargadas con H, esto es, MLC420 (C) y SAE1045 (C), presentaron aumento de la tensión de fluencia ( $\sigma_F$ ) y resistencia a la tracción ( $\sigma_R$ ) respecto de sus pares sin carga de H, es decir, MLC420 (S) y SAE1045 (S). Sin embargo, en ambos casos el H provoca una leve disminución del alargamiento a la carga máxima.

Independientemente de la presencia de H, ambos aceros rompieron en el MS, comportamiento relacionado con las estructuras martensíticas originadas en la zona de la LF (MLC420) y reforzado por el H anclado en esa estructura, y con el frágil desarrollo de ferritas en bordes de grano del MS para el SAE 1045.

**Tabla 2.** Resultados ensayos mecánicos.

Muestra	$\sigma_F$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\Delta L$ (mm)	$H_v$
MLC420 (S)	503,4	576,4	8,1	190
MLC420 (C)	515,9	594,6	6,5	200
SAE1045 (S)	466,4	661,4	4,6	529
SAE1045 (C)	471,1	680,7	4,2	596

Las superficies de fractura de las muestras de acero SAE 1045, con carga de H, evidencian sectores localizados de falta de ductilidad, Figura 2b, con áreas que denotan clivaje, no obstante es posible diferenciar un leve aumento del tamaño de los dimples en consonancia con lo expresado en [9], en cambio para el MLC420 hidrogenado, Figura 2d, se observaron grietas, consistente con el comportamiento mecánico descrito previamente y en conexión con [10] explicando el menor alargamiento evidenciado en las muestras cargadas.



**Figura 2.** Superficies de fracturas en muestras sin carga de hidrógeno: a. Muestra SAE1045(S) y c. Muestra MLC420(S), y con carga electrolítica de hidrógeno: b. Muestra SAE 1045(C) y d. Muestra MLC420(C).

Analizando los incrementos de microdureza, se aprecia un mayor endurecimiento en las muestras con carga de H del acero SAE1045, tanto en el MS como en la LF, Tabla 2. Según propuesta de [11] y a través de la expresión (1), se calcula un Índice de Fragilización por H (IFH) que mide el efecto sobre la respuesta en tracción a través de la variación del área respecto a la muestra sin H.

$$IFH(\%) = \frac{(\%Ra_c - \%Ra_s)}{\%Ra_c} \tag{1}$$

Donde  $Ra_c$  representa el porcentaje de reducción de área en la muestra cargada, y  $Ra_s$  es el porcentaje de reducción de área de muestra seca.

En este sentido, resulta que el acero MLC 420 presentó el mayor índice (15) respecto del acero SAE1045 (11), quedando de manifiesto la mayor sensibilidad a la fractura por H del acero microaleado, lo que resulta consistente también con la menor elongación evidenciada por las probetas con carga de H respecto de las secas.

Mediante técnicas metalográficas especiales se determinaron los sitios de atrape de H evidenciados por partículas de Ag (metálica) precipitadas que cuando se observan con un microscopio electrónico se muestran

como partículas blancas, Figura 3.



**Figura 3.** Técnica de decoración con Ag [8] en: a. SAE 1045, y b. MLC 420.

En el acero SAE1045 se detectó gran cantidad de partículas de Ag vinculadas con las agujas de martensita en la interfase LF/MS, Figura 3a, justificando el aumento de la tensión máxima [10] pero no afectando el alargamiento, evidencia que se condice con lo indicado en Tabla 2. Por otra parte, en el acero MLC420 se observó escasa cantidad de partículas de Ag precipitadas, éstas asociadas a inclusiones de óxidos complejos de Ti-Mn-Si-Al en la región del MS (ver Figura 3b), consistente con el comportamiento mecánico evidenciado y manifiesto en una fractura con alto grado de fragilidad. Es decir, que el hidrógeno incorporado provocó un índice de fragilización mayor y condujo a un menor alargamiento.

#### 4. CONCLUSIONES

Se puede concluir que si bien ambos aceros no son susceptibles a fenómenos de fragilización por hidrógeno, bajo las condiciones experimentales aquí impuestas, el acero microaleado MLC420 resultó ser el más sensible. Por consiguiente, deberán tenerse en cuenta los cuidados pertinentes para evitar el empobrecimiento de las propiedades mecánicas y su consecuente fragilización durante su procesamiento.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]. Pitrun M. The Effect of Welding Parameters on Levels of Diffusible Hydrogen in Weld Metal Deposited Using Gas Shielding Rutile Flux cored wires. Thesis Ph.D. Australia: The University of Wollongong, Dpt. of Materials Engineering, 2004.
- [2]. Pekka N. Predictive Model for the Prevention of Weld Metal Hydrogen Cracking in High Strength Multipass Welds. Thesis Ph.D. Finlandia: University of Oulu, Faculty of Technology, 2003.
- [3]. Gangloff R. P. Comprehensive Structural Integrity, Elsevier Science Press. 2003.
- [4]. Pitrun M. The Effect of Welding Parameters on Levels of Diffusible Hydrogen in Weld Metal Deposited Using Gas Shielding Rutile Flux Cored Wires. Thesis Ph.D. Australia: The University of Wollongong, Dpt. of Materials Engineering, 2004.
- [5]. Réquiz R, Camero S, Aristizabal V, Rivas A. Revista de Metalurgia. 2008; 44 (2): 101-112.
- [6]. Losz JMB, Saboury S, McNutt TM. ISIJ International. 1995; 35 (71).
- [7]. Nanninga N, Grochowski J, Heldt L, Rudman K. Science. 2010; 1237.
- [8]. Schober, Dieker C. Metallurgical Transactions A. 1983; (14A): 2440-2442.
- [9]. Albístur-Goñi, A, Fernández-Carrasquilla J. Revista de Metalurgia. 2008; 44 (2): 113-128.
- [10]. Tiwari GP, Bose A, Chakravarty JK, Wadekar SL, Totalni MK, Aira RN, Fotedar RK. Materials Science and Engineering. 2000; (A286): 269-281.
- [11]. Echegoyen R, Zappa S, Svoboda HG, Surian ES, De Vedia, LA, "Daño por Hidrógeno en Depósitos de Soldadura de Acero Inoxidable Supermartensítico". En: Congreso SAM/CONAMET 2009. Buenos Aires, Argentina. 2009.

## EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y DE BIOCOPATIBILIDAD DE LA ALEACIÓN ZR-2,5NB PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES PERMANENTES

Silvia Farina<sup>1,2,3\*</sup>, Belén Galíndez Cuozzo<sup>4</sup>, Sandra Renou<sup>5</sup>, Daniel Olmedo<sup>3,5</sup>

1: Depto. Corrosión, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina

2: Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina

4: Instituto de Tecnología J. Sabato, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina

5: Facultad de Odontología, Universidad Nacional de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

\* e-mail: farina@cnea.gov.ar

## RESUMEN

Las propiedades mecánicas y la bioactividad del circonio y sus aleaciones los convierten en materiales adecuados para aplicaciones biológicas. Otra característica fundamental para el buen comportamiento de estos materiales es la capa de óxido superficial que limita la corrosión, minimizando así la cantidad de metal liberada hacia el medio biológico. Sin embargo, es de interés el desarrollo de determinados tratamientos superficiales que mejoren o modifiquen la bioactividad y la resistencia a la corrosión. Entre los tratamientos superficiales generalmente utilizados, el anodizado constituye una opción de fácil implementación y resultados auspiciosos. En el presente trabajo se analizó la factibilidad del uso de una aleación de Zr (Zr-2,5Nb) anodizada a distintos potenciales entre 30 y 120V como material para la fabricación de implantes permanentes. Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión a través de ensayos electroquímicos *in vitro*, y la bioactividad medida como capacidad de oseointegración a través de ensayos *in vivo*. Se encontró que el proceso de anodizado mejora la resistencia a la corrosión y la capacidad de oseointegración, medida a través del porcentaje de oseointegración. De los potenciales evaluados se concluye que 30V es el que produce mayor porcentaje de oseointegración, resultando un potencial óptimo desde el punto de vista electroquímico y biológico.

**Palabras Claves:** Implantes, Circonio, Anodizado, Corrosión, Bioactividad.

## ELECTROCHEMICAL AND BIOCOPATIBILITY EVALUATION OF ZR 2.5NB AS MATERIAL FOR PERMANENT IMPLANTS

## ABSTRACT

Due to their mechanical properties and bioactivity, zirconium and its alloys are adequate materials for biological applications. Another important characteristic of these materials is the formation of a native oxide layer that limits corrosion, and the consequent release of metal ions to the biological media. However, it is of interest the development of a surface treatment that further limits corrosion and improves the bioactivity. In particular, in previous studies surface modification induced by anodisation has proved to be effective to both objectives, as well as being of easy implementation. In the present work the viability of using anodised Zr-2.5Nb at different potentials between 30 and 120V as implant material, was evaluated. The corrosion susceptibility was investigated through electrochemical tests performed *in vitro*, and the bioactivity was evaluated as the osseointegration capacity through implant tests performed *in vivo*. It was found that the anodisation of Zr-2.5% Nb improves its resistance to corrosion, as well as its osseointegration capacity, measured through the percentage of osseointegration. Among the anodising potentials evaluated in the present study, 30V is the optimal one since it yields the highest percentage of osseointegration as well as low corrosion rates.

**Keywords:** Implants, Zirconium, Anodising, Corrosion, Bioactivity.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas del circonio y sus aleaciones son adecuadas para aplicaciones biológicas. A su vez, en estudios previos [1], se ha demostrado la bioactividad de estos materiales. Otra característica fundamental para el buen comportamiento de estos materiales es la existencia de una delgada capa de óxido superficial que

limita la corrosión, minimizando así la cantidad de metal liberada hacia el medio biológico. Todas estas características hacen del circonio y sus aleaciones materiales potencialmente adecuados para su uso en implantología. Sin embargo, el medio biológico podría resultar agresivo desde el punto de vista de la corrosión debido a la alta concentraciones de iones, entre los cuales el cloruro es el más importante por su concentración y su grado de agresividad. Por todo lo expuesto es de interés el desarrollo de determinados tratamientos superficiales que mejoren la resistencia a la corrosión manteniendo o aun mejorando la bioactividad.

Entre los tratamientos superficiales generalmente utilizados, el anodizado constituye una opción de fácil implementación y resultados auspiciosos [2]. Si bien existen algunos estudios al respecto para aleaciones de circonio [3] [4] [5], no se ha encontrado un estudio sistemático que evalúe, no sólo el comportamiento *in vitro* del material, sino también su respuesta *in vivo*. En el presente trabajo se analizó la factibilidad del uso de una aleación de Zr (Zr-2,5Nb) como material para la fabricación de implantes permanentes. A tal fin se anodizaron muestras de Zr-2,5Nb a distintos potenciales entre 30 y 120V y se evaluó la capacidad de oseointegración a través de la realización de ensayos *in vivo* y la susceptibilidad a la corrosión a través de la realización de ensayos *in vitro*, comparándolas con las del material sin anodizar.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras de Zr-2,5%Nb anodizadas a potenciales de 30V, 60V, 90V y 120V en solución 1 mol/L de  $H_3PO_4$  durante 60 minutos. El anodizado en ácido fosfórico resulta interesante porque durante la formación del óxido se pueden incorporar a su estructura especies de importancia biológica, como son los iones fosfato. De esta manera el anodizado no sólo proveería una protección desde el punto de vista de la corrosión, si no que a su vez podría favorecer la bioactividad. La resistencia a la corrosión se evaluó *in vitro* en solución simulada de fluido biológico (SFB) mediante el trazado de curvas de polarización. La composición de la solución SBF se muestra en la Tabla 1. Muestras anodizadas y otras sin anodizar usadas como control fueron inmersas en solución SBF a 37°C durante períodos de 24 horas y 30 días. Posteriormente se midió el potencial de corrosión durante una hora y se trazaron las respectivas curvas de polarización. Las mismas consistieron en un barrido anódico de potenciales a una velocidad de 0,2 mV/s desde el potencial de corrosión hasta alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> o un potencial de 1,4 V<sub>ECS</sub> (electrodo de calomel saturado).

**Tabla 1.** Composición de la solución simulada de fluido biológico (SBF).

Compuesto	Cantidad (g/L)
NaCl	8,053
KCl	0,224
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,368
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,305
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,103
NaHCO <sub>3</sub>	0,353
Tris(hidroximetil)aminometano	6,057

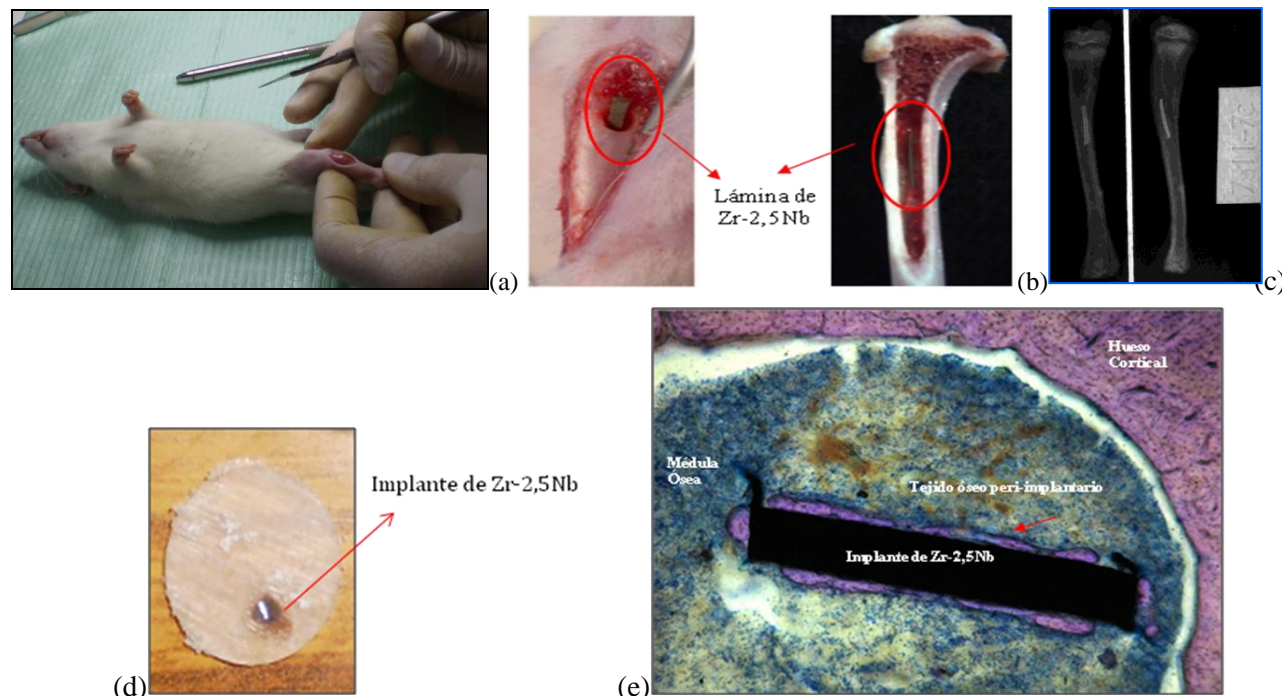
Con el fin de evaluar la bioactividad se llevaron a cabo ensayos *in vivo* en ratas Wistar siguiendo el modelo experimental del Implante Laminar [1]. En cada animal se implantó en la tibia derecha una muestra anodizada y en la izquierda una muestra control (sin anodizar) durante 30 días. Luego se practicó la eutanasia, las tibias fueron resecadas, radiografiadas, incluidas en resina acrílica, seccionadas y coloreadas con el objetivo de medir el porcentaje de contacto tejido óseo-implante (porcentaje de oseointegración, %OI) y el volumen de tejido óseo peri-implante (VOP). En la figura 1 se muestran las distintas etapas del proceso descripto.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

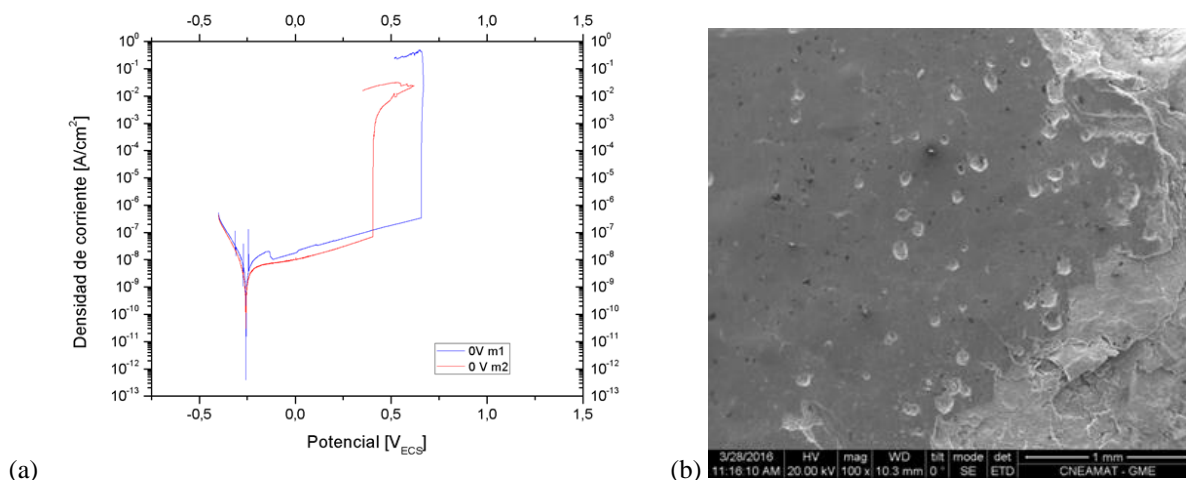
A continuación se detallan los resultados obtenidos con las muestras inmersas en solución SBF durante 24 horas previo a la realización de los ensayos. En la figura 2a se muestran las curvas de polarización de Zr-2,5Nb



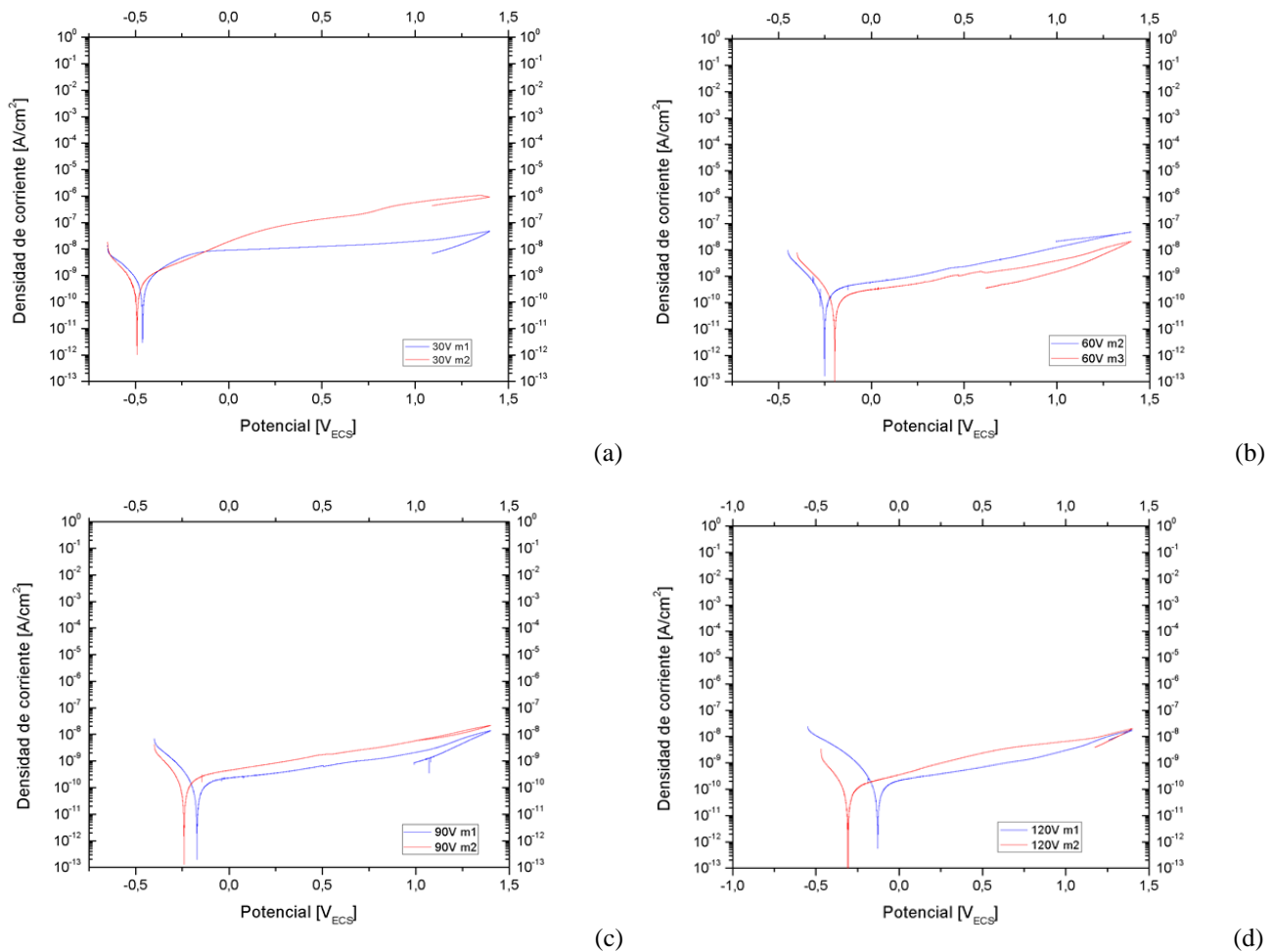
sin anodizar. Se observa una zona de pasividad donde las densidades de corriente son bajas ( $10^{-8}$ - $5 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) seguido de un abrupto aumento de corriente al denominado potencial de ruptura. Al revertir el sentido de barrido del potencial, las densidades de corriente permanecen altas (mayores a las del barrido original), poniendo de manifiesto que se ha roto la pasividad del metal, hecho confirmado al observar la muestra en el microscopio electrónico de barrido (figura 2b). En la figura 3 se observan las curvas de polarización de Zr-2,5Nb anodizado a distintos potenciales. En todos los casos existe una amplia región donde la densidad de corriente es baja ( $10^{-10}$ - $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>). Al invertir el sentido de barrido del potencial, las densidades de corriente son bajas, aún menores que en el barrido de ida, indicando que no se ha roto la pasividad del sistema.



**Figura 1.** (a) Cirugía de implantación; (b) posición del implante en la tibia del animal; (c) radiografía del implante en la tibia del animal; (d) implante incluido en resina acrílica; (e) coloración que muestra el tejido óseo nuevo crecido alrededor del implante.



**Figura 2.** (a) Curvas de polarización de muestras sin anodizar luego de 24 horas de inmersión en solución SBF; (b) micrografía que muestra el ataque por picado observado luego del trazado de la curva de polarización.



**Figura 3.** Curvas de polarización de muestras anodizadas a: (a) 30V; (b) 60V; (c) 90V y (d) 120V luego de 24 horas de inmersión en solución SBF.

Con el objetivo de evaluar la agresividad de la solución SBF, se repitieron los mismos ensayos con muestras inmersas durante 30 días en dicha solución, previo a la realización de los ensayos. Los resultados fueron similares a los obtenidos después de un período de inmersión de 24 horas, concluyéndose que el anodizado sigue siendo efectivo para disminuir la susceptibilidad a la corrosión aún después de un prolongado período de exposición a la solución agresiva.

Con respecto a los estudios *in vivo*, en todos los casos se observaron zonas de tejido óseo de tipo laminar en íntimo contacto con la superficie metálica (oseointegración), figura 1e. El VOP (figura 4) resultó ser menor en el grupo de los animales implantados con las muestras anodizadas a 120V. Los grupos anodizados a 60V y 90V no mostraron diferencias estadísticamente significativas respecto del grupo control pero sí respecto al anodizado a 30V ( $p > 0,05$ ). Respecto al %OI (figura 5), se observó un mayor porcentaje estadísticamente significativo en las muestras anodizadas a 30V y 120V respecto de los controles ( $p < 0,05$ ). No se observaron diferencias en los grupos anodizados a 60V y 90V respecto del control. Se observó un mayor % OI, estadísticamente significativo en el grupo 30V respecto al de 60 y 90V ( $p < 0,05$ ). Desde el punto de vista biológico, si se considera el %OI y VOP en forma conjunta, el grupo anodizado a 30V resultó ser el potencial más adecuado de todos los evaluados, presentando un %OI superior al control y al resto de los anodizados, y un VOP similar al control.



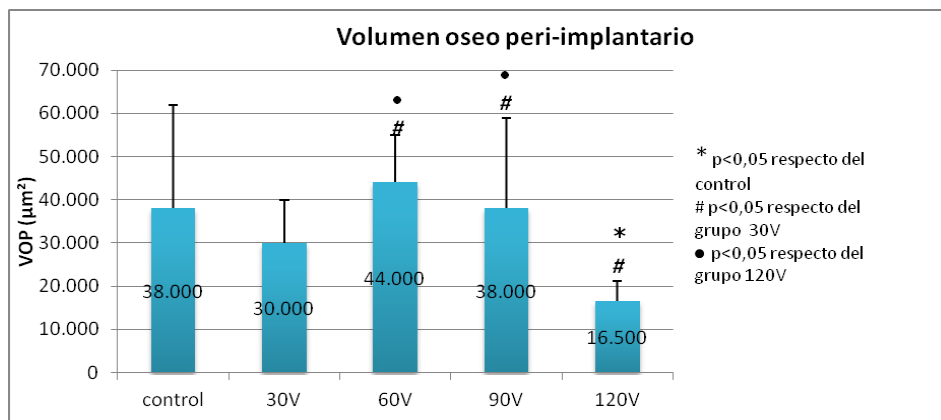


Figura 4. Promedio y desvío estándar del volumen óseo crecido alrededor del implante (VOP) para muestras anodizadas a distintos potenciales y para una muestra sin anodizar (control).

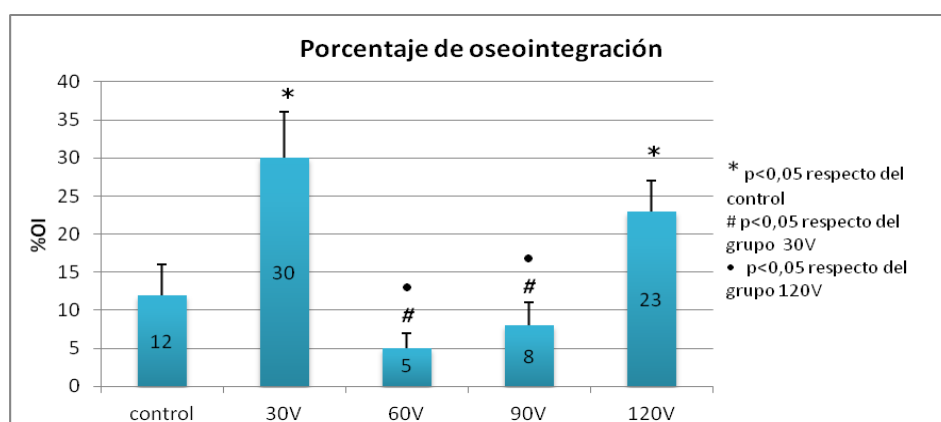


Figura 5. Promedio y desvío estándar del porcentaje de oseointegración (%OI) para muestras anodizadas a distintos potenciales y para una muestra sin anodizar (control).

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha mostrado la factibilidad del uso de la aleación Zr-2,5%Nb anodizado como material de implante, debido a que presenta una excelente resistencia a la corrosión en medios que simulan un fluido biológico, a la vez que presentan muy buena oseointegración. El Zr-2,5Nb sin anodizar presenta corrosión localizada en forma de picado en soluciones SBF. Sin embargo, luego del proceso de anodizado la susceptibilidad a dicho tipo de ataque corrosivo desaparece, independientemente del potencial de anodizado (en el rango entre 30 y 120V). Con respecto a los ensayos de bioactividad se encontró que las muestras anodizadas a 30V incrementaron el %OI en un 250% y las muestras anodizadas a 120V, lo hicieron en un 190%, respecto de las muestras control, optimizando de esta manera la respuesta biológica. A su vez, anodizados a 30V producen el mayor %OI y un VOP similar al control, resultando el potencial óptimo desde el punto de vista electroquímico y biológico.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]. Cabrini RL, Guglielmotti MB, Almagro JC. *Implant Dent.* 1993; 2 (4): 264-267.
- [2]. Carrizo N, Evaluación del comportamiento del circonio anodizado para la fabricación de implantes permanentes, Tesis de Maestría. Buenos Aires (Argentina): Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, 2014.
- [3]. Oliveira NTC, Biaggio SR, Rocha-Filho RC, Bocchi N. *J. Braz. Chem. Soc.* 2002; 13 (4): 463-468.
- [4]. Zhou FY, Wang BL, Qiu KJ, Lin WJ, Li L, Wang YB, Nie FL, Zheng YZ., *Mater. Sci. Eng. C.* 2012; 32 (4): 851-857.
- [5]. Oliveira NTC, Biaggio SR, Rocha-Filho RC, Bocchi N. *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 2005; 74A (3): 397-407.

MUCÍLAGO DE *Linum usitatissimum* COMO POTENCIAL INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN PARA EL ACERO ASTM A335 GRADO P22 EN HCl 1M

Nilthon Zavaleta-Gutiérrez<sup>1\*</sup>, Luis M. Angelats-Silva<sup>2</sup>, Raúl Siche<sup>3</sup>, Gustavo Duffó<sup>4</sup>

1: Dpto. de Minas y Metalurgia, Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo, Perú

2: Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria, Universidad Privada Antenor Orrego. Trujillo, Perú

3: Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo, Perú

4: Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Materiales; Universidad Nacional de Gral. San Martín y CONICET, Buenos Aires, Argentina

\* e-mail: nzavaleta@unitru.edu.pe

## RESUMEN

El mucilago de *Linum* (ML), ha sido evaluado como posible inhibidor de la corrosión del acero ASTM A335 grado P22 en HCl 1,0 M a diferentes temperaturas, mediante las técnicas de pérdida de peso (PP), extrapolación Tafel (Tafel), resistencia a la polarización (Rp), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y modulación de frecuencia electroquímica (EFM). Los resultados obtenidos con las cinco técnicas estuvieron en buena concordancia. Las eficiencias de inhibición promedio fueron de 71,4% a 25 °C; 79,1% a 45 °C y 86,6% a 65 °C, con una concentración del ML de 1 g/L. Se encontró que la eficiencia de inhibición y la constante de adsorción se incrementaron con el aumento de la temperatura. La entalpía estándar de adsorción fue positiva y la energía de activación aparente disminuyó con el aumento de la concentración del ML. Todos estos parámetros indican que la adsorción del ML en el acero evaluado se produce a través de una adsorción química. Además, para las temperaturas evaluadas, el ML actúa como un inhibidor de tipo mixto.

**Palabras Claves:** *Linum usitatissimum*, Acero ASTM A335 grado P22, Inhibición ácida, Técnicas electroquímicas.

MUCILAGE OF *Linum usitatissimum* AS A POTENTIAL CORROSION INHIBITOR FOR ASTM A335 GRADE P22 STEEL IN HCl 1M

## ABSTRACT

The *Linum* mucilage (ML) has been evaluated as a possible corrosion inhibitor of ASTM A335 grade P22 steel in 1,0 M HCl at different temperatures, using different techniques: weight loss (PP), Tafel extrapolation (Tafel), linear polarization resistance (Rp), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical frequency modulation (EFM). The results obtained with the five techniques were in good agreement. The average inhibition efficiencies obtained were 71,4% at 25 °C; 79,1% at 45 °C and 86,6% at 65 °C, with a mucilage concentration of 1 g/L. It was found that the inhibition efficiency and the adsorption constant increased with increasing temperature. The standard enthalpy of adsorption was positive and the apparent activation energy decreased with the increase in ML concentration. All these parameters indicate that the adsorption of ML on the evaluated steel occurs through chemical adsorption. In addition, for the temperatures evaluated, the ML acts as a mixed-type inhibitor.

**Keywords:** *Linum usitatissimum*, ASTM A335 grade P22 steel, Acid inhibition, Electrochemical techniques.

## 1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de inhibidores de la corrosión (IC) en los procesos industriales tales como decapado de metales, limpieza química de tuberías y acidificación de pozos de petróleo, es un método práctico muy utilizado como técnica de protección de la corrosión de los aceros [1]. Estos IC presentan en su estructura química heteroátomos de O, N, S y P, que les permite una mayor capacidad de donación de electrones en su proceso de adsorción sobre la superficie del acero. No obstante que estos IC sintéticos presentan una alta eficiencia inhibidora de la corrosión, tienen por defecto ser tóxicos para el medio ambiente y los humanos. Esto ha obligado a la comunidad científica a buscar IC más seguros denominados “inhibidores de la corrosión verde” debido a sus principales propiedades como la no toxicidad, la biodegradabilidad y el bajo costo [2].

En los últimos años ha recibido una especial atención el uso de gomas naturales como IC ecológicos. Estas gomas contienen diversos tipos de polisacáridos que actúan en sinergia para inhibir la corrosión del metal. Entre las gomas que han reportado alta eficiencia de inhibición de la corrosión de los aceros en medios ácidos se incluyen: la goma arábica [3], la goma guar [4], la goma de *Albizia zygia* [5], la goma del *Pachylobus edulis* [6], la goma del *Ficus glumosa* [7], etc. No obstante la gran cantidad de estudios en gomas como IC del acero en HCl, no se ha reportado estudios con el ML; el cual incluye dos componentes de polisacáridos, neutros y ácidos, que contienen heteroátomos de O, que reforzarían su propiedad de adsorción en el acero [8].

En este estudio se evalúa el efecto inhibitor del ML sobre la corrosión del acero ASTM A335 grado P22 en HCl 1,0 M a tres temperaturas, utilizando las técnicas de PP, Tafel, Rp, EFM y EIS.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El acero ASTM A335 grado P22 (0,115 C; 0,232 Si; 0,463 Mn; 1,96 Cr; 0,858 Mo; 0,009 P; 0,005 S; balance de Fe, en % peso) fue usado en este estudio. El ML se obtuvo de las semillas de *Linum usitatissimum*, mediante un tratamiento acuoso a 80 °C, con una relación de agua bidestilada (mL)/semilla (g) de 20:1, por un tiempo de 1 h y sin agitación. La solución conteniendo el ML fue separada y evaporada a 100 °C. El ML deshidratado fue posteriormente pulverizado. Las soluciones de HCl 1,0 M se prepararon de manera fresca por disolución del HCl 36% con agua bidestilada, al cual se le adicionó las diferentes dosificaciones del ML.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, con un electrodo de trabajo cilíndrico del acero P22, electrodo de referencia de calomel saturado y contraelectrodo de grafito. Se acondicionó un capilar de Luggin cerca de la superficie del electrodo de trabajo para minimizar la caída óhmica. Las curvas de polarización se obtuvieron en el rango de  $\pm 0,25$  V respecto al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. En las mediciones Rp se utilizó un barrido de  $\pm 20$  mV respecto al  $E_{\text{corr}}$ , a una velocidad de 0,1 mV/s. Las mediciones EFM se realizaron con 10 mV de amplitud respecto al  $E_{\text{corr}}$  y con dos frecuencias de 2 y 5 Hz. Las mediciones EIS se realizaron en un rango de frecuencias de 10 kHz hasta 0,1 Hz con amplitud de 10 mV respecto al  $E_{\text{corr}}$  y los datos de impedancias se ajustaron a un circuito de Randles modificando el elemento capacitivo con un elemento de fase constante para obtener una mayor precisión en el ajuste de los datos. Todos los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado utilizando un potenciostato Gamry Reference 3000, equipado con el software respectivo para cada técnica.

En las mediciones de PP, las muestras del acero P22 se dejaron suspendidas en la solución de ensayo durante 6 h (ensayos a 25 °C) y 3 h (ensayos a 45 °C y 65 °C) antes de registrar la pérdida de su peso. La velocidad de corrosión se calculó en mm/año ( $\rho_{\text{acero}} = 7,86 \text{ g/cm}^3$ ), considerando la pérdida de peso, el área superficial y el tiempo de exposición. Los ensayos se realizaron por triplicado.

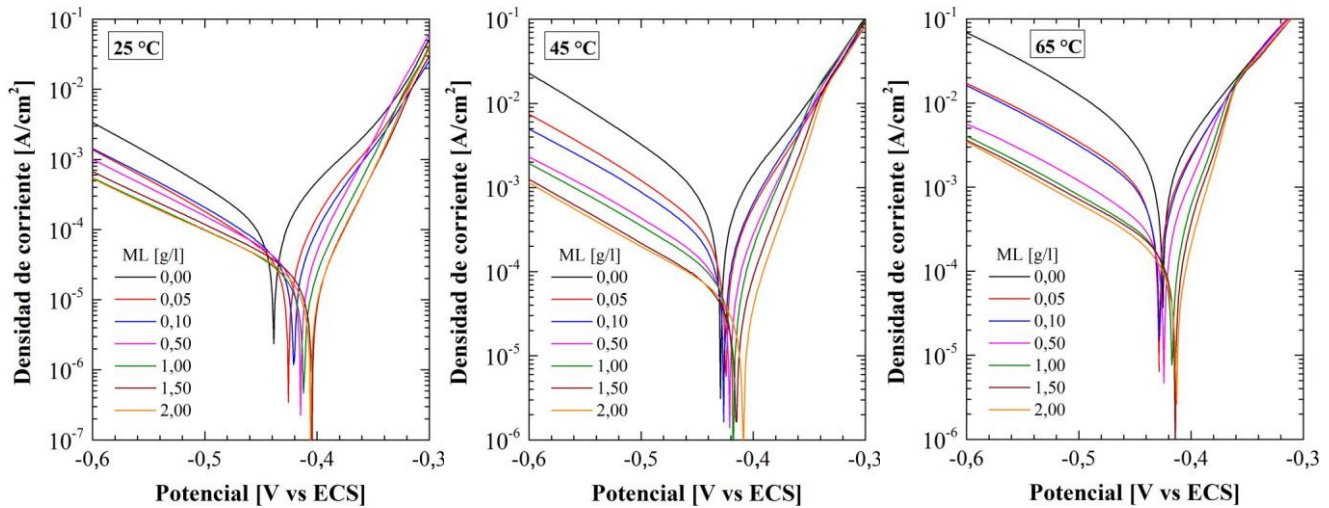
La eficiencia de inhibición (EI) del ML para cada una de las técnicas se calculó usando las ecuaciones:

$$\%EI = \frac{V_{\text{corr},0} - V_{\text{corr,inh}}}{V_{\text{corr},0}} \times 100 \quad \%EI = \frac{R_{\text{inh}} - R_0}{R_{\text{inh}}} \times 100 \quad (1)$$

donde  $V_{\text{corr},0}$  y  $V_{\text{corr,inh}}$  son los valores de velocidad de corrosión del acero en ausencia y presencia del ML, respectivamente;  $R_0$  y  $R_{\text{inh}}$  son los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o resistencia a la transferencia de carga ( $R_{\text{ct}}$ ) en ausencia y presencia del ML, respectivamente.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La figura 1 muestra el desplazamiento de las curvas de polarización del acero P22 en HCl 1 M a valores menores de densidades de corriente, conforme incrementa la dosificación del ML. Junto con la disminución de la densidad de corriente de corrosión, el  $E_{\text{corr}}$  cambió a valores más positivos. Esto indica que las moléculas del ML son adsorbidas preferencialmente en los sitios anódicos, lo que resulta en una mayor inhibición de la reacción anódica de disolución del acero que en la reacción de evolución de hidrógeno. Por otro lado, los cambios máximos en el  $E_{\text{corr}}$  fueron de 35 mV (25 °C), 20 mV (45 °C) y 12 mV (65 °C), que no son muy altos para ser considerados como inhibidor anódico ( $>85$  mV) [9]; por lo que el ML es un inhibidor de tipo mixto con control predominante en la reacción anódica.



**Figura 1.** Curvas de polarización potenciodinámicas del acero P22 en HCl 1,0 M conteniendo diferentes concentraciones de mucílago de Linum (g/l) a 25 °C, 45 °C y 65 °C.

La tabla 1 muestra los resultados promedios obtenidos en los ensayos de PP, EFM,  $R_p$ , y EIS con el acero P22 en HCl 1 M a diferentes dosificaciones del ML y temperaturas. Los ensayos PP y EFM muestran una marcada disminución de la  $V_{corr}$  hasta una dosificación de 0,5 g/l de ML; adiciones mayores la disminución fue más leve. El incremento de la EI a mayor temperatura sugiere que en el rango de temperatura evaluada la adsorción del ML en la superficie del acero es estable y no se produce su desorción. En los ensayos  $R_p$  y EIS se observa un incremento de la  $R_p$  y  $R_{ct}$  y una disminución en el valor de la capacitancia ( $C_{dl}$ ), conforme aumenta la dosificación del ML. Una alta  $R_p$  o  $R_{ct}$  se asocia con un sistema en corrosión lenta; mientras que, una mejor protección del inhibidor, está asociada con una disminución de la capacitancia de la interfase metal/solución.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos mediante las técnicas de PP, EFM,  $R_p$  y EIS para el acero P22 en una solución de HCl 1,0M sin y con diferentes concentraciones del ML a diferentes temperaturas.

<i>T</i> (°C)	<i>ML</i> (g/l)	$V_{corr}$ (PP) (mm/año)	$EI_{PP}$ (%)	$V_{corr}$ (EFM) (mm/año)	$EI_{EFM}$ (%)	$R_p$ ( $\Omega cm^2$ )	$EI_{R_p}$ (%)	$R_{ct}$ ( $\Omega cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$EI_{EIS}$ (%)
25	0,00	1,24	Blanco	1,72	Blanco	126,4	Blanco	140,4	148,0	Blanco
	0,10	0,56	54,6	0,76	55,5	320,5	60,56	357,4	114,8	60,6
	0,50	0,49	60,4	0,64	62,5	408,1	68,6	454,5	82,5	68,9
	1,00	0,48	61,6	0,60	65,3	471,3	73,1	518,6	85,5	72,9
	1,50	0,46	63,0	0,56	67,6	489,8	74,2	546,4	79,4	74,3
45	0,00	4,64	Blanco	6,36	Blanco	32,2	Blanco	36,4	272,2	Blanco
	0,10	1,99	57,20	2,16	66,0	102,5	68,6	114,0	145,4	67,9
	0,50	1,53	67,0	1,60	74,9	141,0	77,1	160,9	108,3	77,3
	1,00	1,39	67,0	1,50	76,4	157,3	79,2	177,2	102,6	79,5
	1,50	1,35	71,0	1,37	78,5	169,2	80,9	212,6	97,4	82,8
65	0,00	25,6	Blanco	26,09	Blanco	7,9	Blanco	8,9	636,3	Blanco
	0,10	6,79	73,5	8,19	68,6	27,2	70,9	30,8	201,4	71,1
	0,50	4,36	83,0	4,26	83,7	48,1	83,5	57,7	130,8	84,4
	1,00	3,81	85,1	3,73	85,7	52,1	84,8	62,0	115,3	85,5
	1,50	3,49	86,4	3,22	87,7	59,7	86,7	70,4	110,5	87,3

Los grados de recubrimiento de la superficie ( $\theta=IE (\%)/100$ ) para cada dosificación de ML ( $C_{inh}$ ), que se obtuvieron con las técnicas EFM, Rp y EIS, fueron ajustadas a la isoterma de adsorción de Langmuir ( $C_{inh}/\theta = C_{inh}/k$ ) para determinar la constante de equilibrio de adsorción ( $k$ ) para cada temperatura, como se muestra en la figura 2. Con los valores de  $k$  se determinaron la entalpia estándar de adsorción ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ), la energía libre estándar de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), y la entropía estándar de adsorción ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ), según las siguientes ecuaciones:

$$\ln k = \frac{-H^{\circ}_{ads}}{RT} + \text{const} \quad k = \left(\frac{1}{55,5}\right) \exp\left[\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right] \quad \Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (2)$$

La tabla 2 muestra los resultados de los ajustes. Los valores de  $R^2$  confirman que el ML se adsorbe sobre la superficie del acero P22 siguiendo la isoterma de Langmuir. Los valores de  $k$  aumentan al incrementar la temperatura indicando que la temperatura favorece la adsorción del ML. Los valores negativos de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  sugieren un proceso espontáneo de adsorción del ML, mientras que un valor positivo de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  indica un proceso endotérmico el cual incrementando la temperatura facilita la adsorción del ML. Estos valores obtenidos sugieren que el ML es quimisorbido en la superficie del acero P22 [10].

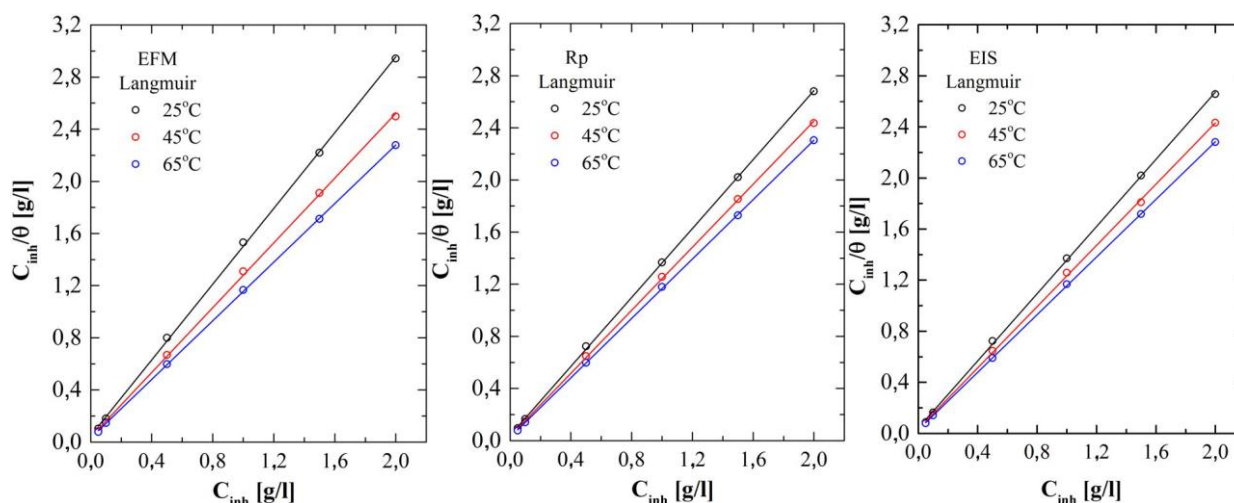


Figura 2. Gráfica de la isoterma de adsorción de Langmuir para el acero P22 en HCl 1,0 M conteniendo diferentes dosificaciones del ML a 25 °C, 45 °C y 65 °C. Técnicas EFM, Rp y EIS.

Tabla 2. Valores de  $k$  y  $R^2$  del ajuste a la isoterma de Langmuir, y parámetros termodinámicos promedio para la adsorción del ML sobre la superficie del acero P22 a diferentes temperaturas. Técnicas EFM, Rp y EIS.

T °C	EFM		Rp		EIS		$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/mol)
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>			
25	20,45	0,9996	24,81	0,9998	24,00	0,9996	-25,05 ± 0,26	9,56 ± 0,29	115,36 ± 0,19
45	26,91	0,9995	30,60	0,9998	29,94	0,9996	-27,18 ± 0,18	9,56 ± 0,29	115,51 ± 0,37
65	31,94	0,9999	37,88	0,9999	36,63	0,9999	-29,44 ± 0,25	9,56 ± 0,29	115,36 ± 0,19

La figura 3 muestra el ajuste de los datos de  $V_{corr}$  obtenidos con las diferentes dosificaciones de ML y temperaturas con las técnicas EFM, Rp y EIS, a la ecuación de Arrhenius:

$$V_{corr} = A \exp\left[\frac{-E_a^*}{RT}\right] \quad (3)$$

La tabla 3 muestra los datos promedios de la energía de activación aparente ( $E_a^*$ ) y la constante pre-exponencial de Arrhenius ( $A$ ), obtenida con los datos reportados por las técnicas EFM, Rp y EIS. La disminución de la  $E_a^*$  y  $A$  en presencia del inhibidor se le atribuye a la quimisorción del inhibidor en la superficie del acero [11, 12].



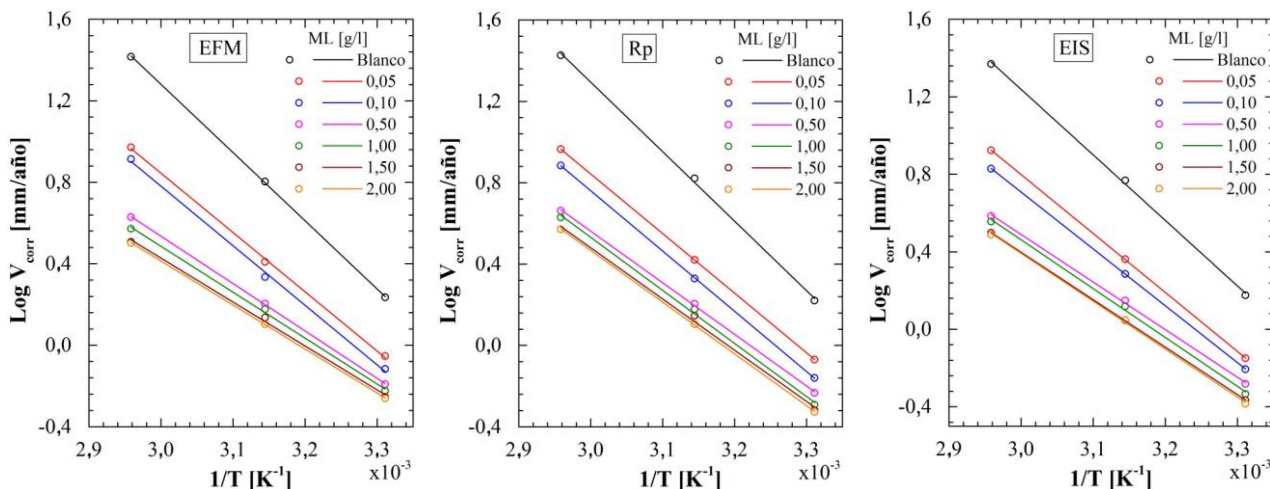


Figura 3. Gráfica de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero P22 en HCl 1,0 M con diferentes concentraciones del ML. Técnicas EFM, Rp y EIS.

Tabla 3. Parámetros promedios de A y E<sub>a</sub> obtenidos a partir de la ecuación de Arrhenius.

	ML (g/l)						
	0,00	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
A (mm/año)	2,7 x 10 <sup>11</sup>	5,5 x 10 <sup>10</sup>	3,7 x 10 <sup>9</sup>	8,4 x 10 <sup>7</sup>	1,2 x 10 <sup>8</sup>	5,7 x 10 <sup>7</sup>	8,9 x 10 <sup>7</sup>
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	64,77	56,69	56,31	46,70	47,13	45,46	45,80

#### 4. CONCLUSIONES

El ML actúa como un óptimo inhibidor de la corrosión. Las EI promedio obtenidos con las cinco técnicas evaluadas fueron de 71,4% a 25 °C; 79,1% a 45 °C y 86,6% a 65 °C, con una dosificación del ML de 1 g/L. El ML se adsorbe en la superficie del acero P22 siguiendo la isoterma de adsorción de Langmuir. Se encontró que la EI y k incrementaron con el aumento de temperatura, la ΔH<sup>o</sup><sub>ads</sub> fue positiva y la E<sub>a</sub><sup>\*</sup> disminuyó con el incremento de la dosificación del ML; todos estos parámetros indican que el ML se quimiadsorbe en la superficie del acero P22. Los datos de polarización indican que el ML actúa como inhibidor de tipo mixto. Los datos obtenidos con las técnicas de PP, Tafel, EFM, Rp y EIS mostraron una buena concordancia.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica –CONCYTEC por su financiación mediante el convenio 120-2015-FONDECYT-DE.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Finšgar M, Jackson J. *Corr. Sci.* 2014; 86: 17–41.
- [2]. Sharma SK. *Green corrosion chemistry and engineering*, Weinheim (Alemania): Wiley–VCH, 2011, p. 157-180.
- [3]. Bentrach H, Rahali Y, Chala A. *Corr. Sci.* 2014; 82: 426-431.
- [4]. Roy P, Karfa P, Adhikari U, Sukul D. *Corr. Sci.* 2014; 88: 246-253.
- [5]. Ameh PO. *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 2014; 8(2): 37–46.
- [6]. Umoren SA, Ekanem UF. *Chem. Eng. Comm.* 2010; 197: 1339–1356.
- [7]. Ameh PO, Magaji L, Salihu T. *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 2012; 6(7): 100–106.
- [8]. Shim YY, Gui B, Arnison PG, Wang Y, Reaney MJT. *Trends in Food Science & Technology.* 2014; 38: 5–20.
- [9]. Ferreira ES, Giacomelli C, Giacomelli FC, Spinelli A. *Material Chemistry and Physics.* 20014; 83: 129–134.
- [10]. Durnie W, De Marco D, Jefferson A, Kinsella B. *Journal of the Electrochemical Society.* 1999; 146(5): 1751-1756.
- [11]. Popova A, Sokolova E, Raicheva S, Christov M. *Corr. Sci.* 2003; 45: 33–58.
- [12]. Popova A. *Corr. Sci.* 2007; 49: 2144–2158.

## EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA BIMODAL SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS BASE TITANIO

C. Aguilar<sup>1\*</sup>, C. Salvo<sup>2</sup>, M. Sancy<sup>3</sup>, D. Guzman<sup>4</sup>, R. V. Mangalaraja<sup>2</sup>, I. Alonso<sup>5</sup>

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.

2: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Chile.

3: Escuela de Construcción Civil, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica, Santiago, Chile.

4: Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile.

5: Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia UNAM, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190 Morelia, Michoacán, México

\* e-mail: claudio.aguilar@usm.cl

## RESUMEN

La edad promedio y esperanza de vida de los seres humanos han aumentado considerablemente, produciendo enfermedades degenerativas, que han llevado a la degradación de las propiedades mecánicas del hueso. Las aleaciones base titanio (Ti) han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas debido a propiedades tales como; buena resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Este trabajo reporta la síntesis de espumas de una aleación Ti-20Nb-5Ta-2Mn (% at.) mediante el uso de NaCl como espaciador (0, 20 y 30% vol. añadido) con y sin estructura bimodal. Las espumas de la aleación base Ti fueron consolidadas mediante prensado en caliente utilizando 30 MPa y 780°C durante 30 minutos en gas argón. La morfología de las espumas fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido. Los módulos elásticos de las espumas se midieron por ultra sonido en un intervalo de 19 a 39 GPa. Las espumas mostraron una distribución no homogénea de los macroporos y características adecuadas para promover la adhesión celular y el crecimiento óseo, con una distribución de tamaño entre 100 a 300 µm. Las espumas con estructura bimodal mostraron un mayor porcentaje de porosidad aparente.

**Palabras Claves:** Aleación base Ti, Prensado en caliente, Propiedades mecánicas, aplicación biomédica.

## EFFECT OF BIMODAL MICROSTRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF TI-BASED FOAMS

## ABSTRACT

The average age and life expectancy of human beings have increased considerably, producing degenerative diseases, which have led to the degradation of the mechanical properties of bone. Titanium based alloys (Ti) have been widely used in biomedical applications due to their peculiar properties such as good fatigue resistance, durability, corrosion resistance and biocompatibility. This work reports the synthesis of foams of a Ti-20Nb-5Ta-2Mn (at. %) alloy by the use of NaCl as spacer holder (0, 20 and 30% vol. added) with and without bimodal structure. The Ti-based alloy foams were consolidated by hot pressing using 30 MPa and 780°C for 30 minutes in argon gas. The morphology of the foams was characterized by scanning electron microscopy. The elastic moduli of the foams were measured in a range of 19 to 39 GPa. The foams showed an inhomogeneous distribution of the macropores and adequate characteristics to promote cell adhesion and bone growth, with a size distribution between 100 to 300 µm. The foams with bimodal structure showed a higher percentage of apparent porosity.

**Keywords:** Ti-based alloy, Hot pressing, Mechanical properties, biomedical application.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los trastornos musculoesqueléticos (TME) corresponden al problema de salud humana más extendido en el mundo [1]. Estos trastornos (entre ellos la osteoartritis, artrosis, osteoporosis y dolor lumbar) vienen



acompañados de dolor junto con una función física deteriorada [2]. La prevalencia de los TME aumenta notablemente con la edad y se presenta con mayor frecuencia en mujeres, de hecho se estima que un 18% de las mujeres sobre 60 años padecen este trastorno [3], incrementándose con factores como la obesidad y la falta de actividad física [4]. La expectativa de vida de los seres humanos ha aumentado considerablemente debido a las nuevas tecnologías médicas disponibles. El año 2015 se estimó en Chile que esta expectativa equivale a 80,5 años como promedio entre ambos sexos. Según proyecciones para Latinoamérica, para el año 2050 el número de fracturas de cadera en hombres y mujeres en un rango de 50 a 64 años de edad se incrementarán en un 400%, así como para personas sobre 65 años se estima un incremento de un 700% [5], lo que se estima implicaría un costo de USD \$13 Billones [6].

El desarrollo de materiales apropiados de alta longevidad y excelente biocompatibilidad es altamente necesario y esencial para resolver los problemas de TME. El aumento del uso de aleaciones base Ti como biomateriales en dispositivos se está produciendo debido a su mayor biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. La mayoría de los esfuerzos se han puesto en estudiar las aleaciones base Ti del tipo  $\beta$  (estructura cristalina bcc), cuyo módulo de elasticidad es más bajo y cercano al valor del hueso cortical [7]. La fase  $\beta$  no es estable a temperatura ambiente por ello se deben adicionar elementos que estabilicen esta fase, entre los cuales se encuentran el Nb, Ta y Mn. El manganeso es un elemento altamente disponible y de bajo costo [8].

La principal desventaja del Ti y sus aleaciones para aplicaciones biomédicas es que el valor del módulo elástico (E) está en un rango de 50 a 120 GPa, esos valores son más altos que el de las estructuras óseas, el cual se encuentra entre 4 a 30 GPa, según el tipo de hueso y la dirección en que se haga la medición [9, 10]. Esta diferencia en el valor de E entre las prótesis usadas y los huesos humanos generan un efecto conocido como “apantallamiento de tensiones”, el cual consiste en que el metal soporta mayoritariamente la carga en comparación al hueso. La aleación Ti-6Al-4V (110 GPa) es la más utilizada actualmente debido a su rendimiento [11] y su menor valor de E en comparación con materiales anteriormente utilizados como el acero inoxidable (206 GPa) y aleaciones Co-Cr-Mo (230 GPa) [12], sin embargo, se ha reportado que los elementos presentes en esta aleación (Al y V) poseen un efecto adverso en el entorno biomédico [13, 14].

Entre las alternativas para disminuir el valor de E se encuentran: i) formación de una solución sólida, ii) síntesis de materiales compuestos y iii) síntesis de espumas (las cuales pueden tener poros cerrados y abiertos). La producción de espumas metálicas se vuelve una alternativa para disminuir el módulo elástico y ajustar las propiedades mecánicas de los implantes de Ti a las condiciones del cuerpo humano, minimizando o eliminando el apantallamiento de tensiones y eventualmente prolongando la vida útil de los implantes [15]. Al respecto, existe una considerable incertidumbre sobre la configuración óptima de la porosidad, tamaño de poro y morfología. El consenso general señala que se requiere un canal de interconexión entre los poros de un máximo de 400  $\mu\text{m}$  y un mínimo de 100  $\mu\text{m}$  para un adecuado crecimiento interno del hueso [16, 17]. Los mejores resultados se han reportado con porosidades entre 100 - 200  $\mu\text{m}$  [9]. Al sintetizar este tipo de material aparece una nueva desventaja, disminuye el límite elástico a medida que aumenta la porosidad [18]. Por tanto las espumas deben poseer una resistencia mecánica adecuada, superior al límite elástico del hueso, el cual posee valores entre 100 y 230 MPa para el caso del hueso cortical [19].

El principal objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de microestructura bimodal sobre el modulo elástico y esfuerzo de fluencia en espumas base Ti.

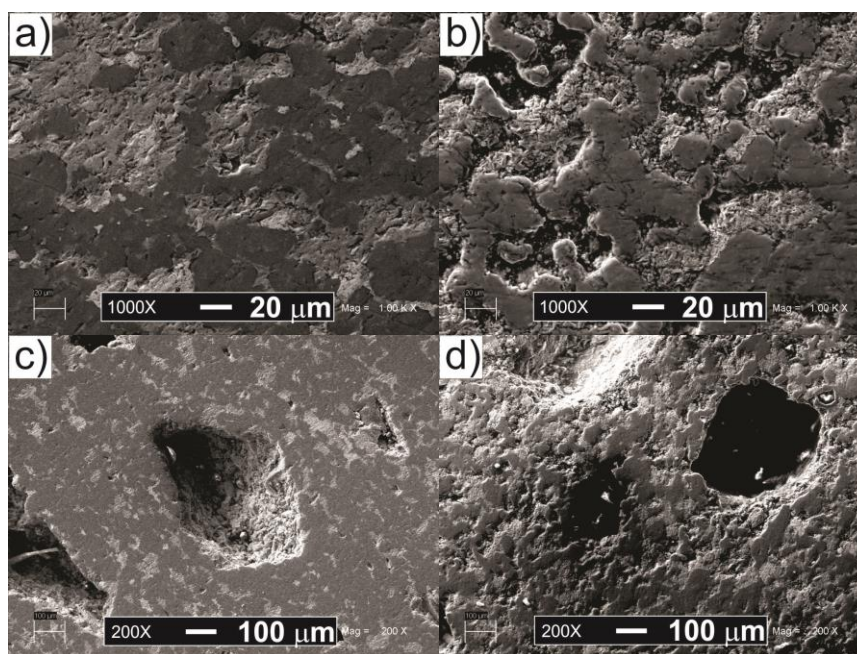
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron polvos de Ti de grado IV (<149  $\mu\text{m}$ ), Ta (pureza 99,9%, malla -325), Nb (pureza 99,9%, malla -325) y Mn (99,9% de pureza, malla -325) para producir las mezclas en polvo de Ti-20Nb-5Ta-2Mn (% atómico). Las muestras con microestructura bimodal (CB) fueron obtenidas mezclando 25% en peso de polvos molidos 50 horas y 75% en peso de polvos sin moler, cuya caracterización microestructural fue reportada en un trabajo previo del grupo [20]. Los polvos metálicos fueron mezclados con el espaciador (NaCl) en una proporción de 0,

20 y 30% en vol., durante 1.5 horas en un molino mezclador Retsch MM400 con jarros de acero inoxidable (a continuación se hablara de espaciador añadido EA). Las mezclas se compactaron en frío en una matriz de 8 mm de diámetro con una carga de 500 MPa en una máquina de ensayos universal Zwick/Roell Z030. Los compactos en verde fueron consolidados mediante prensado en caliente en una matriz de grafito de 8 mm, utilizando una carga de 30 MPa durante 30 min y 780°C en atmósfera inerte de gas argón. Después de la sinterización, el espaciador fue removido mediante ciclos de inmersión en agua destilada a 60°C. Luego de la completa disolución del NaCl, las muestras fueron cortadas longitudinalmente para caracterizar la porosidad. La morfología de las espumas base Ti fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Zeiss EVO MA 10. La porosidad aparente fue obtenida utilizando el método de Arquímedes por impregnación de agua destilada bajo la norma ASTM C373-88. Las mediciones de los módulos elásticos fueron llevadas a cabo mediante ultrasonido bajo la norma ASTM D2845-08, utilizando transductores Olympus, señal de excitación generada por un equipo Agilent 33220A y señales adquiridas por osciloscopio Tektronix TDS2012. La medición de microdureza Vickers se llevó a cabo utilizando un micro durómetro Struers aplicando una carga de 980.7 mN durante 5 segundos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es claramente apreciable el efecto de la adición de microestructura bimodal en la morfología de las espumas, al comparar las imágenes de microscopía óptica de barrido (MEB) de la Figura 1a y 1b. La adición de microestructura bimodal promueve la generación de porosidad interconectada durante la consolidación de las espumas, porosidad que además disminuyó a un tercio el tiempo requerido para la eliminación del espaciador. Los poros de sinterización se encuentran en mayor cantidad en este tipo de muestra (CB) y las hendiduras o cavidades generadas en los polvos más finos son mayores (Figura 1b y 1d). Se observan poros con la misma morfología que el espaciador (NaCl) adicionado. Además, la morfología de los poros deja en evidencia que las partículas de NaCl sufrieron deformación durante la consolidación (Figura 1.c), ya que la morfología de las partículas de NaCl en estado de recepción es cúbica. La matriz de las espumas SB y CB se conserva al añadir porosidad, y se aprecia al comparar las Figuras 1a y 1c, y las Figuras 1b y 1d, las cuales están a diferentes aumentos.



**Figura 1.** Imágenes MEB de a) 0% EA-SB, b) 0% EA-CB, c) 20% EA-SB y d) 20% EA-CB.

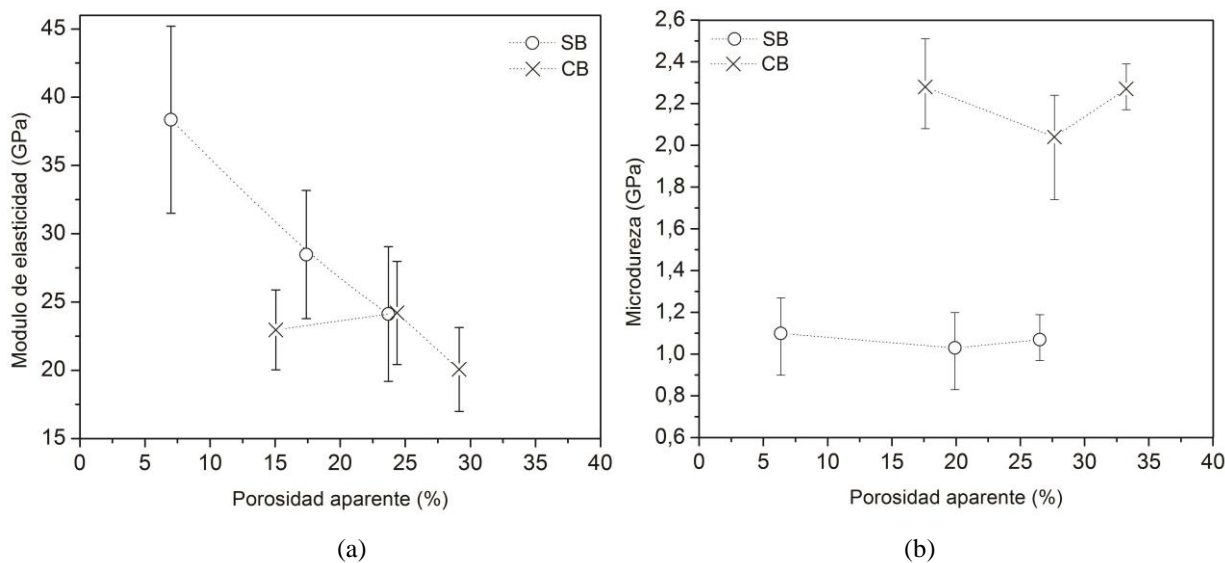
La información obtenida a partir de la medición de porosidad mediante el método de Arquímedes se presenta en la Tabla 1. Las muestras con estructura bimodal (CB) poseen cerca de 10% más de porosidad aparente que las muestras sin estructura bimodal (SB) con la misma cantidad de espaciador añadido (EA), lo cual concuerda con lo observado mediante MEB. Las muestras SB que fueron consolidadas con 0% EA arrojaron valores de porosidad aparente entre 5 a 7 % en vol., porosidad que correspondería a poros de sinterización. Así también las muestras CB con 0% EA arrojaron valores cercanos a 17% en vol. de porosidad aparente. El aumento de la cantidad de espaciador añadido (EA) no se condice con la porosidad aparente medida, lo cual se atribuye a la mayor densificación de la matriz metálica a medida que aumenta la cantidad de EA, efecto que fue reportado con anterioridad por Ye y Dunand [21], y se debe a que a la temperatura de sinterización utilizada (780°C) las partículas de NaCl se deforman más rápido que las partículas metálicas de Ti, Nb, Ta y Mn.

**Tabla 1.** Porosidad aparente promedio en función del espaciador (NaCl) añadido.

<i>Espaciador añadido</i>	<i>Porosidad % vol.</i>	<i>Porosidad % vol.</i>
<i>% vol.</i>	<i>SB</i>	<i>CB</i>
0	6,3	17,6
20	19,9	27,6
30	26,5	33,2

Los valores de los módulos de Young obtenidos con respecto a la porosidad aparente correspondiente presentan una tendencia clara (Figura 2a) y siguen el comportamiento descrito por las ecuaciones de Gibson y Ashby [22], las cuales predicen que el módulo de elasticidad de un material poroso disminuye a medida que la porosidad aumenta. Para el caso de las muestras SB se aprecia una drástica caída del valor del módulo de elasticidad desde 38 a 24 GPa, además los datos siguen un comportamiento lineal. Los valores de módulos de elasticidad para el caso de las muestras CB se mantienen prácticamente constantes, con una leve tendencia a la baja. Ye y Dunand [21] reportaron módulos de elasticidad medidos con ultrasonido de 39 y 29 GPa (para porosidades de 42 y 51% en vol.) de espumas de Ti puro consolidadas mediante prensado en caliente utilizando parámetros operacionales similares a este trabajo de investigación (temperatura y presión), por lo que añadir elementos aleantes (Nb, Ta y Mn) al Ti reduce eficazmente su módulo de Young, ajustándolo a lo requerido por el cuerpo humano [9].

El considerable aumento de los valores de microdureza de las muestras CB con respecto a las muestras SB (Figura 2b) deja en evidencia que la adición de microestructura bimodal mejora considerablemente la microdureza de las espumas metálicas base Ti sintetizadas. Lo anterior se debe a la presencia de granos finos producidos en la molienda (introducidos en estas muestras) y su endurecimiento por deformación. Las muestras SB poseen un valor promedio de microdureza de 1.1 GPa mientras que las muestras CB poseen un valor promedio de 2.2 GPa, por lo tanto, combinar tamaños de grano aumenta la dureza en aproximadamente el doble. Los valores obtenidos en este trabajo concuerdan con lo reportado por Jha y sus colegas [23] (2.5 GPa), quienes sintetizaron espumas de Ti en base a polvos del mismo elemento de tamaño promedio 30  $\mu\text{m}$  y utilizando NaCl de tamaño 230  $\mu\text{m}$  como espaciador, compactando en frío y sinterizando a 800 y 1000°C por 2 horas.



**Figura 2.** Gráficos de propiedades mecánicas en relación de la porosidad aparente. a) Módulo de elasticidad (GPa) y b) Microdureza (GPa)

#### 4. CONCLUSIONES

La adición de estructura bimodal promueve la generación de porosidad interconectada, la cual es ideal para una correcta implantación de este tipo de material en el cuerpo humano. Mediante análisis de imagen se determinó que la distribución de tamaño de poro está en el rango de 100 y 300  $\mu\text{m}$ . Las partículas de NaCl se deformaron durante la consolidación por prensado en caliente, mejorando la densificación y reduciendo la porosidad aparente a medida que se aumenta la cantidad de espaciador añadido. Los valores de los módulos de Young obtenidos mediante ultrasonido presentan una tendencia clara y siguen el comportamiento descrito por las ecuaciones de Gibson y Ashby. Para el caso de las espumas sin estructura bimodal (SB) se obtuvieron valores entre 38 y 24 GPa para 0 y 30 % en vol. de espaciador añadido (EA), mientras que para las espumas CB se obtuvieron valores entre 21 y 19 GPa para 0 y 30% en vol. de EA. El considerable aumento de los valores de microdureza de las espumas CB con respecto a las espumas SB deja en evidencia que la adición de microestructura bimodal mejora considerablemente la microdureza de las espumas metálicas base Ti sintetizadas.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo otorgado a los proyectos FONDECYT N°1161444 y EQM140095. C. Salvo agradece a CONICYT por financiar sus estudios de doctorado (CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional/2016-21161251).

#### 5. REFERENCIAS

1. Organization, W.H., *World health statistics 2015*. 2015: World Health Organization.
2. Organization, W.H., *World health statistics 2016: monitoring health for the SDGs sustainable development goals*. 2016: World Health Organization.
3. Masoni, A., et al., *Factores de riesgo para osteoporosis y fracturas de cadera: Análisis multivariado*. Medicina (Buenos Aires), 2007. **67**(5): p. 423-428.
4. Wolf, A.D. and B. Pflieger, *Burden of major musculoskeletal conditions*. Bulletin of the World Health Organization, 2003. **81**(9): p. 646-656.
5. Cooper, C., G. Campion, and L.r. Melton, *Hip fractures in the elderly: a world-wide projection*. Osteoporosis international, 1992. **2**(6): p. 285-289.



6. Johnell, O., *The socioeconomic burden of fractures: today and in the 21st century*. The American journal of medicine, 1997. **103**(2): p. S20-S26.
7. Hanawa, T. *Recent development of new alloys for biomedical use*. in *Materials science forum*. 2006. Trans Tech Publ.
8. Santos, P.F., et al., *Fabrication of low-cost beta-type Ti–Mn alloys for biomedical applications by metal injection molding process and their mechanical properties*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2016. **59**: p. 497-507.
9. Geetha, M., et al., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review*. Progress in materials science, 2009. **54**(3): p. 397-425.
10. Katz, J.L., *Anisotropy of Young's modulus of bone*. Nature, 1980. **283**(5742): p. 106.
11. Chandrasekaran, M. and Z.S. Xia, *Effect of alloying time and composition on the mechanical properties of Ti alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **394**(1-2): p. 220-228.
12. Long, M. and H. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective*. Biomaterials, 1998. **19**(18): p. 1621-1639.
13. Walker, P.R., J. LeBlanc, and M. Sikorska, *Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin*. Biochemistry, 1989. **28**(9): p. 3911-3915.
14. Rao, S., et al., *Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells*. Bio-medical materials and engineering, 1996. **6**(2): p. 79-86.
15. Hsu, H.-C., et al., *Processing and mechanical properties of porous Ti–7.5 Mo alloy*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 21-26.
16. Itälä, A.I., et al., *Pore diameter of more than 100  $\mu\text{m}$  is not requisite for bone ingrowth in rabbits*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2001. **58**(6): p. 679-683.
17. Hulbert, S., S. Morrison, and J. Klawitter, *Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 1972. **6**(5): p. 347-374.
18. Choi, H., et al., *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017. **72**: p. 66-73.
19. Hench, L. and J. Jones, *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. 2005: Elsevier.
20. Salvo, C., et al., *Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **720**: p. 254-263.
21. Ye, B. and D.C. Dunand, *Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **528**(2): p. 691-697.
22. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*. 1999: Cambridge university press.
23. Jha, N., et al., *Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 810-819.

## SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOCRISTALINAS DE ZnO MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN EN DIMETILSULFÓXIDO. PERSPECTIVAS COMO ELECTRODO PARA FOTÓELECTROLISIS DE AGUA

Alejandra Tello<sup>1\*</sup>, Diego P. Oyarzun<sup>2</sup>, Rodrigo Segura<sup>3</sup>, Juan Mueña<sup>1</sup>, Pedro Zamora<sup>1</sup>

1: Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Química y Biología, Universidad de Atacama, Copayapu 485, Copiapó, Chile.

2: Center of Applied Nanosciences (CANS), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago, Chile.

3: Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso, Av. Gran Bretaña 1111, Valparaíso, Chile.

\* e-mail: alejandra.tello@uda.cl

## RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados relacionados con la síntesis de películas nanocristalinas de óxido de cinc (ZnO). Nuestro interés en este material radica en sus propiedades semiconductoras, ópticas, eléctricas y a las diversas aplicaciones en campos como: optoelectrónica, fotocatalisis, tratamientos de aguas, energías renovables, entre otras. Estas aplicaciones se basan particularmente en el valor de energía de la banda prohibida y en la elevada energía de enlace del excitón (60 meV) que presenta este material. La síntesis de ZnO se realizó mediante el método de electrodeposición en una celda convencional de tres electrodos. Las electrodeposiciones se efectuaron a un potencial de -1.1 V (v/s Ag/AgCl), desde soluciones 0,05 M de  $Zn(ClO_4)_2$  y  $O_2$ , disueltos en dimetilsulfóxido. Se varió la temperatura de síntesis de las películas de 80 a 140 °C. Se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) que a un tiempo de una hora se forman películas nanocristalinas de ZnO altamente homogéneas. Las películas obtenidas a 80 °C presentaron una morfología porosa, que decrece a medida que se incrementa la temperatura. Estos electrodos bajo iluminación continua, presentaron densidades de corriente prometedoras para la producción de hidrógeno. Se observó que la densidad de fotocorriente disminuye por efecto de la variación de la morfología, debido al incremento de la temperatura de síntesis de este material. Estos resultados muestran que con un adecuado control de los parámetros involucrados en la electrodeposición, como temperatura, es posible obtener películas de ZnO de diferentes características morfológicas y semiconductoras con potenciales perspectivas como electrodos para electrofotólisis de agua.

**Palabras Claves:** *Electrodeposición, Óxido de Cinc, Energía.*

## SYNTHESIS OF ZnO NANOCRYSTALLINE FILMS THROUGH ELECTRODEPOSITION IN DIMETHYLSULFOXIDE. PERSPECTIVES AS PHOTOELECTRODE FOR WATER SPLITTING

## ABSTRACT

In this work, results related to the synthesis of nanocrystalline zinc oxide (ZnO) films are presented. Our interest in this material lies in its semiconductor, optical, and electrical properties and the diverse applications in fields such as: optoelectronics, photocatalysis, water treatment, renewable energies, among others. These applications are based particularly on its band gap energy and its high exciton binding energy (60 meV). The synthesis of ZnO was carried out by the electrodeposition method in a conventional three-electrode cell. The electrodepositions were carried out at a potential of -1.1 V (v/s Ag/AgCl), from 0.05 M solutions of  $Zn(ClO_4)_2$  and  $O_2$ , dissolved in dimethylsulfoxide. The synthesis temperature of the films was varied from 80 to 140 °C. It was observed by scanning electron microscopy (SEM) that highly homogenous ZnO nanocrystalline films are formed at a time of one hour. The films obtained at 80 °C showed a porous morphology, which decreases as the temperature increases. These electrodes under continuous illumination presented promising current densities for the production of hydrogen. It was observed that the photocurrent density decreases due to the variation of the morphology, due to the increase in the synthesis temperature of this material. These results show that with an adequate control of the parameters involved in electrodeposition, such as temperature, it is possible to obtain ZnO films of different morphological and semiconductor characteristics with potential perspectives as electrodes for water splitting.

**Keywords:** *Electrodeposition, Zinc Oxide, Energy.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La producción y eficiencia de conversión de energía en hidrógeno por fotoelectrólisis de agua está determinada principalmente por las propiedades de los materiales utilizados como electrodos [1]. Es importante en este contexto un ancho de banda prohibida adecuado, baja resistencia eléctrica y buena resistencia a la corrosión en solución acuosa [2]. El ZnO es un conocido semiconductor de banda prohibida ancha (3,3 eV a 300 K) con una gran energía de enlace excitón de 60 meV a temperatura ambiente, alta transmitancia y buena conductividad eléctrica [3]. Por eso, este es uno de los materiales semiconductores utilizados en la conversión de energía solar y producción de hidrógeno a través de la descomposición de agua [4,5]. La síntesis electroquímica de películas de ZnO desde electrolitos acuosos es bien conocida [6], sin embargo, desde soluciones electrolíticas no acuosas es un campo en creciente aumento, dado que las propiedades de las películas obtenidas en estos medios son bastante diferentes. Dentro de los medios no acuosos, destaca dimetilsulfóxido (DMSO) [7], el cual es un solvente aprótico polar, de mayor punto de ebullición que el agua (189 °C), útil en la fabricación de metales y aleaciones debido a su alta constante dieléctrica, excelente capacidad de solvatación y baja toxicidad [8]. La morfología del ZnO puede controlarse fácilmente ajustando los parámetros de la electrodeposición, tales como la temperatura del medio de reacción. La electrodeposición de este óxido a mayor temperatura puede ser lograda con este solvente, lo que generalmente conduce a una mejor cristalinidad, aunque también se puede usar baja temperatura, si se desean películas porosas y nanocristalinas. Con el objetivo de estudiar cómo la temperatura del baño electrolítico afecta la morfología y las propiedades fotoelectroquímicas de películas nanoestructuradas de ZnO, estas fueron potenciostáticamente depositadas desde soluciones en DMSO a diferentes temperaturas sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), utilizando oxígeno y iones de Zn (II) como precursores. Los resultados mostraron que las películas son homogéneas y presentan una buena respuesta fotoelectroquímica bajo la iluminación de luz blanca. La fotorespuesta observada varía con la temperatura de fabricación, presentando una dependencia inversamente proporcional. Estos resultados anticipan una posible aplicación en fotoelectrólisis de agua para la producción de hidrógeno y la consecuente generación de energía limpia.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

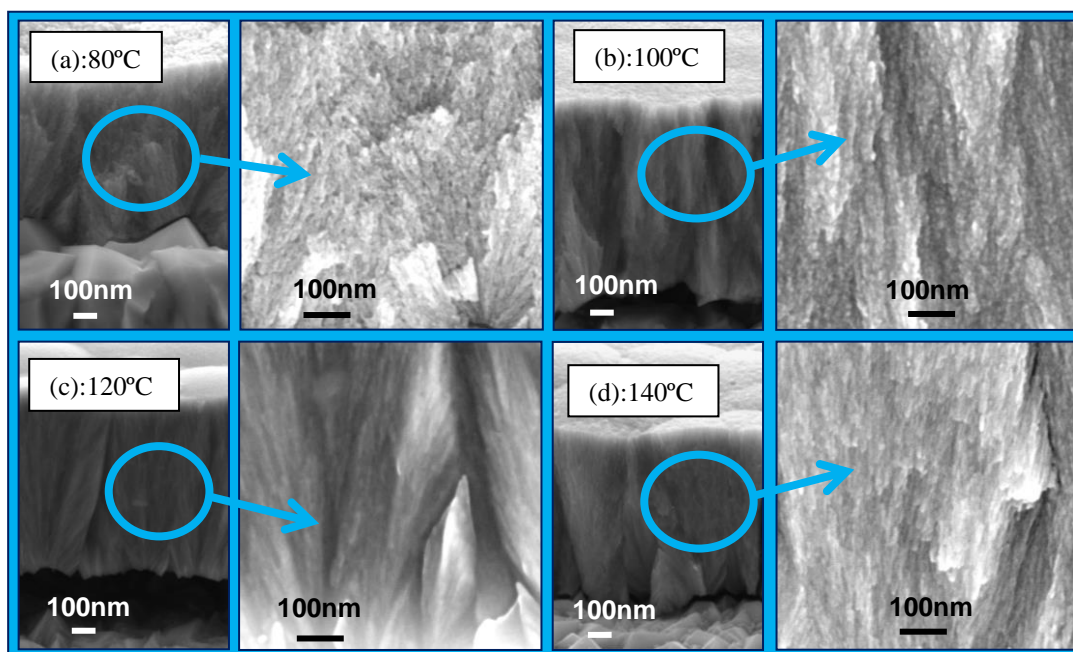
Las películas nanocristalinas de ZnO se prepararon por electrodeposición a un potencial de -1.1 V por un período de una hora desde una solución en medio dimetilsulfóxido (DMSO). La solución electrolítica contenía O<sub>2</sub> disuelto, perclorato de zinc 0,05 M y perclorato de litio 0,1 M como electrolito soporte. La temperatura del baño electrolítico se varió de 80 ° C a 140 ° C. La electrodeposición de ZnO se realizó usando una disposición de tres electrodos. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino (99,99%). El electrodo de referencia empleado fue de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl, KCl (saturado) 0,199 V vs NHE). Para evitar un exceso de calor y formación de burbujas el electrodo de referencia fue colocado en la celda electrolítica a través de un puente salino DMSO/KCl. Los sustratos empleados como electrodos de trabajo fueron placas de vidrio recubiertas con SnO<sub>2</sub> dopado con flúor (FTO). Previo a la deposición los electrodos de trabajo fueron enjuagados y lavados sucesivamente en un baño ultrasónico con acetona y posteriormente se trataron con una solución de ácido nítrico 1 M durante 20 minutos a temperatura ambiente para mejorar la adherencia de las películas de ZnO. Luego, se enjuagaron cuidadosamente con agua destilada y se secaron con una corriente de argón. La electrodeposición de las películas se realizó en un potenciostato/galvanostato (Autolab modelo PGSTAT100). Las mediciones de fotocorriente fueron realizadas con una configuración de tres electrodos empleando una solución electrolítica K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, bajo una atmósfera de argón. La celda electroquímica utilizada estaba provista de un paso óptico a través de una ventana de cuarzo circular de 0.8 cm<sup>2</sup> de área. Las muestras fueron iluminadas con una radiación correspondiente a una luz policromática, con una lámpara de Xenón ORIEL INSTRUMENTS 6263 montada en una porta lámpara ORIEL 66921. El arco formado por la lámpara se generó utilizando una fuente de poder ORIEL 68907 a una potencia de 1000 Watts. La potencia de iluminación fue cuantificada con un medidor de energía radiante ORIEL 70260. Las medidas fueron registradas en un Potenciostato/Galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 273-A. Para realizar las medidas de voltametría y fotovoltametría la interface electrodo/solución fue sometida a un programa de perturbación E (t), el que consistió en aplicar un potencial inicial catódico de -1 V hasta un potencial anódico



de 0.2 V con una velocidad de barrido de 20 mV/s. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron usando un microscopio electrónico modelo JEOL / S-5000. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

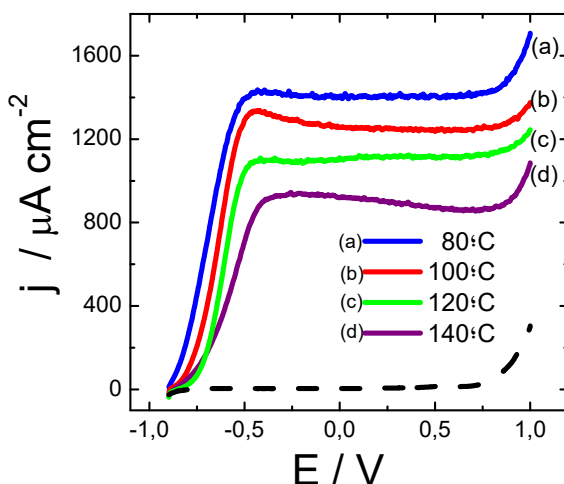
**Morfología de las películas nanocrystalinas de ZnO obtenidas a diferentes temperaturas de síntesis.** En la Figura 1 se muestran imágenes SEM de las películas nanocrystalinas de ZnO electrodepositadas a un voltaje de -1.1 V sobre FTO en un intervalo de temperatura que oscila entre 80 °C y 140 °C. Una observación detallada de las imágenes SEM para las muestras obtenidas a 80 °C y 100 °C permite visualizar una morfología nanoestructurada para las películas. La muestra sintetizada a 80 °C, de un espesor de 1300 nm, presenta una morfología porosa y más granulada en comparación con las muestras obtenidas a las otras temperaturas de trabajo. Estas son altamente homogéneas, con una morfología similar a fibras que aparentemente se encuentran compuestas de pequeños nanocristales. Cuando la temperatura del baño aumenta a 120 °C las películas se vuelven más compactas, con un espesor de 1630 nm. Cuando la temperatura es de 140 °C la película es más delgada, con un espesor de 1150 nm, compacta y menos adherente que las películas formadas a temperaturas más bajas.



**Figura 1.** Imágenes SEM para películas nanocrystalinas de ZnO sintetizadas a partir de una solución de 0,05 M de Zn (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> disuelto en DMSO a -1.1 V durante 1 h. (a) 80 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C y; (d) 140 °C.

**Comportamiento fotoelectroquímico para las películas nanocrystalinas de ZnO.** La figura 2 muestra la respuesta fotoelectroquímica de las películas nanocrystalinas de ZnO electrodepositadas sobre FTO, sumergidas en una solución K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e iluminadas. La respuesta observada corresponde a fotocorriente anódica. Un breve análisis de los procesos que ocurren cuando se ilumina una película de ZnO de tipo n serían: En oscuridad (líneas entrecortadas), ningún proceso puede ser observado en todo el intervalo de potencial medido a menos que se supere el potencial necesario para la electrólisis del agua. Esto ocurre por la baja o casi nula concentración de portadores de carga minoritarios en la banda de valencia del semiconductor (agujeros) y a la presencia de una barrera Schottky entre el ZnO/electrolito, que indica un carácter de diodo de esta interfaz. Bajo iluminación continua se observó una fotocorriente anódica que puede atribuirse a la oxidación del agua,

esto debido al exceso de portadores de carga minoritaria (agujeros de electrones) producidos por la radiación incidente. Puede observarse además en los fotovoltamogramas de la figura 2, una disminución de la densidad de fotocorriente anódica a medida que se incrementa la temperatura de electrodeposición de las películas, disminuyendo la eficiencia con la que se produce la separación de los portadores de carga. La curva de la película de ZnO sintetizada a 80°C muestra una mayor efectividad que los otros electrodos, donde la fotocorriente alcanza su valor límite o de saturación, a potenciales del orden de 0.35 V, mayores que el potencial de banda plana. La disminución de la densidad de corriente anódica podría ser atribuida, en parte, al cambio en la morfología de las películas, pasando de una porosa/granulada, a 80°C, a otras más compactas a mayores temperaturas. En general con la porosidad aumenta el área del depósito y eso puede influir en las diferencias observadas. El cambio en la morfología tiene como consecuencia pérdida de estados o defectos para el material semiconductor, pudiendo afectar la eficiencia de separación de los portadores de carga [9]. Independiente de este resultado, en general la densidad de fotocorriente es buena para un óxido de este tipo comparada con los valores reportados en la literatura [10]. Teniendo en cuenta estos resultados, podemos esperar que las películas de ZnO que se sintetizan desde soluciones en DMSO y bajo las condiciones de este trabajo, puedan tener potenciales perspectivas como electrodos para fotoelectrólisis de agua.



**Figura 2.** Respuesta fotoelectroquímica para películas nanocristalinas de ZnO sintetizadas a partir de una solución de Zn (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,05 M con O<sub>2</sub> disuelto en DMSO a -1.1 V durante 1 hora en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Línea punteada corresponde a oscuridad; línea continua corresponde a iluminación constante con una fuente luminosa de Xe de 1000w. (a) 80 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C y; (d) 140 °C. Velocidad de escaneo 20 mV/s.

En la tabla 1 puede observarse esta relación indirectamente proporcional entre la fotocorriente medida para las películas nanocristalinas de ZnO a las diferentes temperatura de síntesis y su tipo de morfología. Como se mencionó anteriormente, una morfología porosa, obtenida a 80°C, favorece una mayor fotocorriente para las películas nanoestructuradas de ZnO en comparación con las morfologías obtenidas a las otras temperaturas, obteniéndose una fotocorriente de 1400 μAcm<sup>-2</sup>

**Tabla 1.** Fotocorriente según morfología de películas nanocristalinas obtenidas a distintas temperaturas.

<i>T/°C</i>	<i>Morfología</i>	<i>Espesor/nm</i>	<i>Fotocorriente/ μAcm<sup>-2</sup>, 0.0V</i>
80	Porosa	1300	1400
100	Menos porosa	1480	1300
120	Compacta	1630	1100
140	Compacta	1150	900

#### 4. CONCLUSIONES

El uso de DMSO como disolvente para la electrodeposición de ZnO desde perclorato de cinc y oxígeno molecular como precursores promueve la formación de películas finas, homogéneas y nanocristalinas. Estas películas están formadas por cristalitas nanométricas según un estudio realizado previamente [11]. Las películas obtenidas presentaron una buena respuesta fotoelectroquímica bajo iluminación con luz blanca. La fotorespuesta registrada para las películas de ZnO obtenida a 80°C mostró una mayor efectividad de separación de los portadores de carga y menor pérdida de energía en comparación con temperaturas mayores. Estos resultados anticipan que la producción de películas de este material, ZnO, por electrodeposición catódica en DMSO podría ser empleado como parte de dispositivos solares fotovoltaicos y sobre todo en la generación de energía limpia a partir del hidrógeno producido por el proceso de fotoelectrolisis del agua.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos Incuba, Diuda 22339 y Fondecyt 1161614.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Tentu R.D, Basu S. *Current Opinion in Electrochemistry* 2017; 5:56–62.
- [2]. Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell C.C. *Int. J. Hydrogen Energy* 2002; 27: 991e1022.
- [3]. Oyarzún D. P, Tello A, Pizarro G, Martín-Trasanco R, Zúñiga C, Pérez-Donoso J.M, Arratia-Perez R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2017; 799:358–362.
- [4]. Yoshida T, Iwaya M, Ando H, Oekermann T, Nonomura K, Schlettwein D, D. Wohrle, Minoura H. *Chem. Commun* 2004; 4, 400.
- [5]. Suhak Y, Izdebska K, Skupinski P, Wierzbicka A, Reszka A, Sybilski Kowalski B J, Mycielski A, Zytkeiwicz Z R, Soszko M, Suchocki A. *Materials Chemistry and Physics* 2014; 143: 1253e1257.
- [6]. D. Lincot, *Thin Solid Films* 2005; 487: 40.
- [7]. Riveros G, Ramírez D, Tello A, Schrebler R, Henríquez R, Gómez H. *J. Braz. Chem. Soc* 2012; 0, 0: 1-8.
- [8]. Lu X, Wang D, Li G, Su C, Kuang D, Tong Y. *J. Phys. Chem. C* 2009; 113: 13574.
- [9]. Gonzalez J, *Fotoelectroquímica de Semiconductors*, Editorial Reverté, S.A, Barcelona, España., 2010.
- [10]. Hossain M.F, Takahashi T, Biswas S. *Electrochemistry Communications* 2009; 11: 1756.
- [11]. Tello A, Gómez H, Muñoz E, Riveros G, Pereyra C.J, Dalchiele E.A, Marotti R.E, *J. Electrochem. Soc.* 2012;12: 159.

## ANALISIS COMPARATIVO DE LAS CONDICIONES ELECTROQUIMICAS DEL ACERO AL CARBONO AISI 1020 Y MINERAL PIRITA EN AGUA POTABLE Y AGUA DE MAR

Alvaro Soliz<sup>1\*</sup>, Osvaldo Pavéz<sup>1</sup>, Luis Valderrama<sup>1</sup>, Luis Cáceres<sup>2</sup>, Ana Rivera<sup>1</sup>, Alexis Guzmán<sup>1</sup>

1: Dpto. de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama. Copiapó, Chile

2: Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Antofagasta. Antofagasta, Chile

\* e-mail: alvaro.soliz@uda.cl

## RESUMEN

En regiones áridas del norte de Chile el uso del agua de mar es considerada como una alternativa única para el desarrollo industrial. Particularmente, la industria minera conlleva un elevado consumo de agua dentro sus procesos unitarios, donde el uso de agua de mar en la actualidad ya es una realidad. Sin embargo, una de las grandes desventajas de este recurso es su elevada corrosividad que promueve diversos daños en equipos, instalaciones y/o partes metálicas, así como cambios en las propiedades superficiales de los minerales a procesar. En el presente estudio se realiza una comparación del comportamiento electroquímico entre el acero al carbono AISI 1020 y el mineral pirita ambos inmersos en agua de mar y agua potable; además se estudia la influencia de la calidad química del agua sobre la interacción galvánica del par acero al carbono-mineral pirita. Para este propósito se utilizan técnicas electroanalíticas, que apuntan a la determinación de parámetros cinéticos y en particular la tasa de oxidación. Los resultados relevantes muestran una tasa de oxidación afectada por la concentración de oxígeno y sales disueltas en las soluciones de estudio. El mecanismo de este comportamiento se explica en términos de parámetros electroquímicos y variables de operación.

**Palabras Claves:** Corrosión galvánica, Calidad del agua, Parámetros electroquímicos.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS FOR THE CARBON STEEL AISI 1020 AND MINERAL PYRITE IN DRINKING AND SEA WATER

## ABSTRACT

In arid regions of northern Chile, the use of seawater is considered a unique alternative for industrial development. Particularly, the mining industry involves a high water consumption into their unit processes, in where the use of seawater is already a reality. However, the disadvantage of this resource is its high corrosivity that promotes damages in equipment, facilities, and/or metallic parts, as well as changes in the superficial properties of ores to be processed. In this study, a comparison of the electrochemical behaviors between the carbon steel AISI 1020 and pyrite both immersed in sea and drinking water is performed; in addition the influence of chemical water quality on the galvanic pair carbon steel-pyrite is studied. For this propose electroanalytic techniques are used, which point to determinate kinetics parameters and particularly the oxidation rate. The relevant results show an oxidation rate affected by the oxygen concentration and dissolved salts in the test solutions. The mechanism of this behavior is explained in terms of the electrochemical parameters and operating variables.

**Keywords:** Galvanic corrosion, Water quality, Electrochemical parameters.

## 1. INTRODUCCIÓN

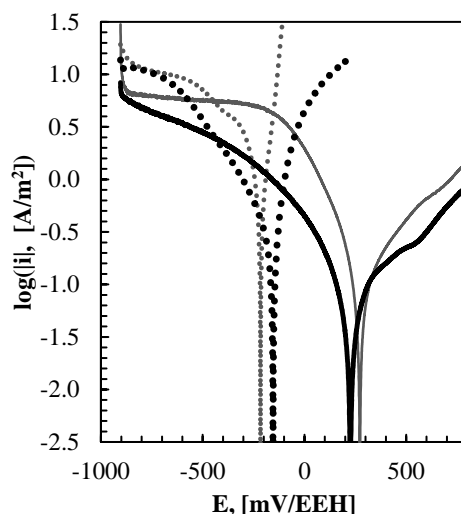
Durante las últimas décadas el crecimiento industrial en torno a la industria minera ha generado un incremento acelerado en la demanda de recursos estratégicos tales como el agua y la energía. En el ámbito energético se está incrementando el uso de fuentes de energía renovable incluyendo energía eólica y paneles solares para suplementar el incremento de consumo debido a procesos de tratamiento de agua, ya sea reciclaje, tratamiento y/o desalinización del agua, que se incorporan en ciclos de producción [1]. Para lograr un buen manejo de los procesos de tratamiento mineros, es necesario conocer la variabilidad de la calidad tanto de los depósitos minerales así como del agua. Aunque el uso de agua de mar es un recurso barato y disponible para el procesamiento de minerales, se debe tener presente que ésta presenta variabilidad no solo en su concentración de sales sino también en su carga biológica la cual revela una variabilidad anual muy importante. Estos cambios de calidad química del agua junto con la presencia de sólidos suspendidos, generan condiciones de agresividad que se expresan principalmente como degradación metálica asociada a la corrosión [2]. El objetivo del presente trabajo es estudiar las condiciones electroquímicas del acero al carbono AISI 1020 y del mineral pirita inmersos en agua de mar y agua potable. La tasa de oxidación y condiciones en la interface sólido-líquido son estudiadas mediante técnicas potenciodinámicas y amperometría de resistencia cero.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de agua de mar fueron obtenidas desde la playa de San Jorge, Antofagasta-Chile, las cuales fueron previamente filtradas en orden a remover impurezas sólidas. Por otra parte, las muestras de agua potable sin tratamiento posterior fueron obtenidas del Campus de la Universidad de Atacama. La composición básica del agua de mar fue [mg/L]: 9470 Na<sup>+</sup>, 380 Ca<sup>+2</sup>, 10760 Cl<sup>-</sup>, y del agua potable fue [mg/L]: 63.7 Na<sup>+</sup>, 59.41 Ca<sup>+2</sup>, 99 Cl<sup>-</sup>. Los especímenes de trabajo fueron fabricados desde barras comerciales de acero al carbono (AC) y muestras cristalizadas de mineral pirita (MP). Electrodo de AC y MP fueron cortados y envainados en teflón con el fin de asegurar una sección circular como superficie activa sin la ocurrencia de corrosión por rendija (área de 0.28 cm<sup>2</sup> AC y de 0.64 cm<sup>2</sup> MP). Previo a las pruebas electroquímicas, las muestras fueron pulidas secuencialmente utilizando papel lija de SiC desde malla #600 hasta malla #1200, lavadas con alcohol etílico y enjuagadas con agua destilada. Ensayos electroquímicos fueron realizados a 22±0.5 °C utilizando una celda convencional de tres electrodos compuesta por un electrodo auxiliar de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, y electrodos de trabajo de AC y MP, conectadas a un potenciostato/galvanostato BioLogic SP-150. Todos los potenciales son referidos al electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 1 muestra curvas de polarización obtenidas para el MP y AC inmerso en soluciones de agua de mar y agua potable.



**Figura 1.** Curvas de polarización para el AC (línea punteada) y MP (línea continua) en agua de mar (línea gris) y agua

potable (línea negra). Velocidad de barrido de 1 mV/s.

Las curvas de polarización revelan condiciones electroquímicas similares para ambos electrodos de trabajo. Estas condiciones se caracterizan por una meseta catódica (región de reducción de oxígeno disuelto (RRO)) influenciada por la calidad del agua, (MP: -900 a -50 mV/EEH; AC: -900 a -200 mV/EEH), que indica un régimen de control mixto por difusión y transferencia de carga superficial para la RRO. En la región intermedia hacia la zona anódica, el incremento acelerado en la densidad de corriente con el potencial aplicado se explica en términos de parámetros electroquímicos obtenidos desde curvas de polarización utilizando el modelo de superposición de corrientes [3, 4]. Los resultados son tabulados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

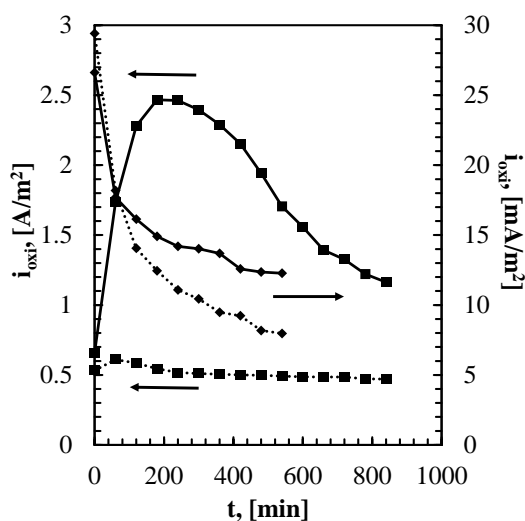
	AISI 1020		FeS <sub>2</sub>	
	A. Mar	A. Potable	A. Mar	A. Potable
$i_{\text{oxi}}$ , [A/m <sup>2</sup> ]	0.90	0.38	0.18	0.08
$b_a$ , [mV/dec]	97	115	975	552
$-b_c$ , [mV/dec]	140	394	268	251

Acorde a los electrolitos utilizados en el presente estudio, y sobre la base de un régimen de control por transferencia de carga para las mesetas catódicas y anódicas, podemos ver que la variabilidad en las pendientes de Tafel ( $b$ ) revela cambios superficiales en los electrodos [3, 5]. En estos términos, para el AC que la pendiente  $b_a$  no cambia apreciablemente con la calidad del agua, sin embargo la pendiente  $|b_c|$  exhibe menores valores para agua de mar; esto sugiere la presencia de una película superficial atribuible a la adsorción de iones de diversa naturaleza (sales o compuestos orgánicos presentes en agua de mar los cuales son muy variables). Una situación diferente es observada para el MP, donde las elevadas magnitudes de  $b_a$  claramente indican la presencia de una película protectora depositada sobre el electrodo, la cual está compuesta principalmente de una película muy fina de azufre elemental [3]. En forma adicional bajo condiciones de acoplamiento galvánico la diferencia de potencial mixto (potencial a  $i=0$ ) indican que el MP actuaría como cátodo y el AC como ánodo.

Para agua potable, los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), revelan que el comportamiento electroquímico de la interface es equivalente a la respuesta de un circuito equivalente con dos constantes de tiempo, a diferencia de los diagramas para agua de mar, donde se requiere más de una constante de tiempo. Particularmente, para el AC en agua de mar los diagramas de Nyquist revelaron una meseta ligeramente plana a frecuencias intermedias, las cuales van convergiendo hacia un semicírculo a bajas frecuencias. Esta última tendencia es típicamente atribuida a un proceso de relajación obtenido por la adsorción de especies iónicas y/o moléculas de oxígeno disuelto, lo que estaría en conformidad con los resultados discutidos anteriormente.

La Figura 2 muestra la evolución temporal de la tasa de oxidación, la cual se determinó utilizando la técnica de Resistencia a la Polarización a sobrepotenciales de  $\pm 20$  mV.

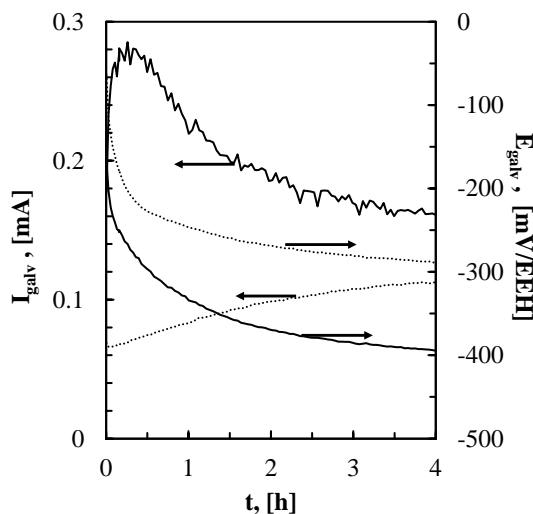




**Figura 2.** Evolución temporal de la tasa de oxidación para el AC (cuadrados) y MP (rombos), en agua potable (línea punteada) y agua de mar (línea continua).

En particular, la tasa de oxidación para el AC revela un incremento acelerado durante las primeras horas de inmersión, para luego disminuir paulatinamente alcanzando un valor constante a tiempos de exposición prolongados. La influencia de la calidad del agua confirmó la agresividad del agua de mar en comparación al agua potable con tasas de oxidación de 2.5 y 0.6  $\text{A/m}^2$ , respectivamente. En cambio para el MP, la tasa de oxidación solamente reveló una disminución continua alcanzando valores estables de 12.5 y 8  $\text{mA/m}^2$  en agua de mar y agua potable respectivamente. Estos resultados están acordes a la variabilidad observada en las pendientes de Tafel, donde la disminución en la tasa de oxidación se atribuye a la película protectora de azufre depositada sobre el MP [3]. Otro aspecto de relevancia, es la magnitud de las velocidades de oxidación, donde se observa para el AC un valor aproximadamente 200 veces mayor que para el mineral pirita.

Los estudios para el par galvánico AC-MP en agua de mar y agua potable fueron realizados por Amperometría de Resistencia Cero (ZRA) y son mostradas en la Figura 3.



**Figura 3.** Análisis ZRA para el par AC–MP en agua de mar (línea continua) y agua potable (línea punteada)



De esta figura se observa que las corrientes galvánicas mantienen su polaridad para ambos casos, indicando que en todo momento el AC actúa como ánodo y el MP como cátodo. Adicionalmente, para el agua de mar se tienen mayores valores en todo el intervalo de trabajo con una tendencia caracterizada por un máximo intermedio para el agua de mar y valores crecientes para el agua potable; en ambos casos se manifiesta una tendencia hacia valores uniformes. El valor máximo de corriente para agua de mar se observa para  $t=1$  h. En cuanto al potencial galvánico este tiende hacia valores más negativos con valores más positivos para el agua potable; la tendencia asintótica de estos valores sugieren la formación y estabilización de la película de productos de oxidación depositados en la región anódica, lo que además promueve una reducción de sitios activos para la RRO, la cual es además afectada por el contenido de sales en solución.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se compara el comportamiento electroquímico de AC y MP en agua de mar y agua potable mediante la técnica de voltametría de barrido lineal y amperometría de resistencia cero bajo acoplamiento galvánico. De los resultados de experiencias controladas para ambos electrodos se observa una mayor agresividad del agua de mar en comparación al agua potable la cual se manifiesta como mayores valores de densidad de corriente de oxidación para corriente total cero. Las diferencias principalmente fueron atribuidas a cambios superficiales en la interface sólido-líquido que promueven una reducción de sitios activos anódicos y catódicos debido a cambios en la RRO y la formación de azufre elemental para el AC y MP respectivamente. El AC bajo acoplamiento galvánico AC-MP mostró una elevada tasa de oxidación en agua de mar en comparación con agua potable, lo cual está relacionado a la salinidad de la solución. La influencia de la calidad de agua también es observada en los potenciales galvánicos a través de su tendencia a valores más negativos.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo al Proyecto de Atracción e Inserción de Capital Humano Avanzado de CONICYT-PAI-79150020, al proyecto DIUDA-22315 de la Universidad de Atacama, y al Proyecto Regional Atacama FIC-1603 llevado por la Universidad de Atacama

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Guerra P, Gonzales S, Viveros K, "Water supply for mining projects in arid regions". En: Actas del 6° Seminario Internacional de Procesamiento de Minerales (PROCEMIN) 2009. Santiago de Chile (Chile): 485-493.
- [2]. Carvajal A, "La importancia de prevenir antes que reparar". En: Revista Minería Chilena 2011; 366: 152-159.
- [3]. Soliz A., Caceres L., J. Electrochem. Soc. 2015; 162 (8): C385-C395.
- [4]. Soliz A., Caceres L., Int. J. Electrochem. Sci. 2015; 10: 5673-5693.
- [5]. Santos L.G.R.A., Freitas K.S., Ticianelli E.A., Electrochem. Acta 2009; 54: 5246-5251.

## CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES NATURALES DE ESPINACA, MAQUI, ZANAHORIA Y ZAPALLO.

Bayron Cerda<sup>1</sup>, Paulraj Manidurai<sup>1</sup>*1: Dpto. de Física, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.**\* e-mail: bcerdar@udec.cl*

## RESUMEN

Una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC) por sus siglas en inglés, es una celda solar que consiste de una fotoelectrodo, un contraelectrodo y un electrolito líquido. El Fotoelectrodo está compuesto de una película delgada de dióxido de titanio depositada por la técnica "doctor blade" sobre sustratos de óxido de estaño dopados con flúor (FTO). El contraelectrodo está compuesto por una película de platino depositada por la misma técnica anterior, sobre sustratos de FTO. El primer objetivo del trabajo es obtener los espectros de absorbancia de los colorantes de espinaca, maqui, zanahoria y zapallo y determinar con esto la longitud de onda máxima a la cual absorben los colorantes y con esto identificar sus componentes fitoquímicos principales. El segundo objetivo es obtener las características eléctricas de las celdas solares desarrolladas con los colorantes naturales, tales como la corriente en corto circuito  $I_{sc}$ , el voltaje en circuito abierto  $V_{oc}$ , el factor de forma FF y la eficiencia de la celda solar. La celda con el mejor  $V_{oc}$  fue la con zapallo, con mejor  $I_{sc}$ , FF y eficiencia fue la con zanahoria, con 0.01% de eficiencia.

**Palabras Claves:** Celda solar sensibilizada por colorante, dióxido de titanio, colorantes naturales.

## OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL COLORANTS OF SPINACH, MAQUI, CARROT AND PUMPKIN

## ABSTRACT

A dye sensitized solar cell (DSSC), is a solar cell consisting of a photoelectrode, a counter electrode and a liquid electrolyte. The photoelectrode is composed of a thin film of titanium dioxide deposited by the "doctor blade" technique on tin oxide substrates doped with fluorine (FTO). The counter electrode is composed of a platinum film deposited by the same prior technique on FTO substrates. The first objective of the work is to obtain the absorbance spectra of the spinach, maqui, carrot and pumpkin dyes and thereby determine the maximum wavelength at which dyes absorb and with this identify their main phytochemical components. The second objective is to obtain the electrical characteristics of the solar cells developed with the natural dyes, such as the short-circuit current  $I_{sc}$ , the open-circuit voltage  $V_{oc}$ , the form factor FF and the efficiency of the solar cell. The cell with the best  $V_{oc}$  was the one with squash, with better  $I_{sc}$ , FF and efficiency was the one with carrot, with 0.01% efficiency.

**Keywords:** *Dye sensitized solar cell, titanium dioxide, natural dye.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes [1] son un tipo emergente de celdas solares que son catalogadas como de tercera generación, las de primera y segunda generación son las de silicio y de película delgada respectivamente. Estos dispositivos fotovoltaicos tienen la particularidad de convertir directamente la energía proveniente del Sol en forma de radiación en electricidad. Este tipo de celdas solares consisten de tres componentes principales, un fotoelectrodo que consiste en un vidrio FTO con una película de dióxido de titanio sensibilizada por algún colorante, un contraelectrodo que consiste de un vidrio FTO con una película de platino y un electrolito líquido. Estos componentes se ensamblan de tal forma que forman un sándwich con el electrolito en medio de ambos electrodos. La mayoría de los materiales usados para la fabricación se consideran de bajo costo y de fácil acceso, estas características únicas hacen a las DSSC muy fáciles de desarrollar en

cualquier laboratorio alrededor del mundo debido además a su simple fabricación. En años recientes la eficiencia de conversión de luz en electricidad alcanzó valores de alrededor de un 10% [2], pero estas están basadas en complejos de rutenio que es una tierra rara que posee un alto valor comercial, lo que hace encarecer los costos de fabricación de estas celdas. Es en este contexto que los investigadores han puesto sus esfuerzos en desarrollar y utilizar colorantes naturales obtenidos de diversas fuentes como frutas, verduras, cortezas y algas [3-5].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

El maqui (*Aristotelia chilensis*) fue obtenido comercialmente en polvo liofilizado. La espinaca, zanahoria y zapallo fueron obtenidas de tiendas locales en estado crudo. Los extractos fueron usados como sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas por colorantes. El dióxido de titanio usado tenía 21 nm de tamaño de partícula y fue obtenido de Aldrich en forma de nanopulvo (P25). El vidrio de óxido conductor transparente (TCO) usado fue FTO con un espesor de 2.3 mm y una resistividad de  $7 \Omega/\text{cuadro}$ , obtenido de Aldrich. El Contraelectrodo fue preparado sobre un FTO esparciendo unas gotas de 5 mM de ácido cloroplátinico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en alcohol isopropílico. Como electrolito líquido se usó una solución compuesta por 0.6 M de yoduro de butilmetilimidazolio (BMII), 0.05 M de diyodo ( $\text{I}_2$ ), 0.1 M de yoduro de litio (LiI) y 0.5 M de tert-butilpiradina en 1:1 de acetonitril/valeronitril.

### Extracción de colorantes naturales [6]

Se pesaron 2 g de maqui en polvo liofilizado y se pusieron en un vaso precipitado de 100 ml que contenía 50 ml de metanol que se usó como solvente.

Se pesaron 50 g de hojas de espinacas, estas fueron trituradas en pequeños trozos y puestas en un matraz triangular que contenía 700 ml de acetona que se usó como solvente, la solución fue agitada durante 1 hora, luego se filtró la solución.

Se pesaron 985 g de zapallo y 1050 g de zanahoria crudas, estas fueron cortadas en cubos y en rodajas para posteriormente ser liofilizadas, se usaron 50 g de zapallo y 49.4 g de zanahoria en polvo, el polvo se introdujo en dos matraces triangulares que contenían hexano como solvente.

Tanto el vaso precipitado como los matraces triangulares fueron cubiertos con papel de aluminio para evitar la reacción con la luz y los extractos fueron almacenados en un refrigerador a  $4^\circ\text{C}$  para posteriormente ser usados como sensibilizadores.

### Preparación de las celdas solares sensibilizadas

Piezas de  $2 \times 2$  cm de FTO fueron cortadas y posteriormente limpiadas usando un limpiador ultrasónico. Las piezas de FTO fueron sumergidas en vasos precipitados que contenían 10 ml de etanol, 10 ml de propanol y 10 ml de agua desionizada, y puestas en el limpiador durante 15 minutos respectivamente.

La pasta de dióxido de titanio fue preparada usando 2 g de P25, 60  $\mu\text{L}$  de acetilacetona, 3.2 mL de agua desionizada y 30  $\mu\text{L}$  de triton X-100.

La pasta fue depositada sobre el FTO usando la técnica Doctor Blade, posteriormente los FTO con la película de dióxido de titanio fueron puestas en un horno tubular y sinterizadas a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos con un aumento en la temperatura de  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

Las películas de dióxido de titanio fueron sumergidas en los respectivos colorantes y puestas en condiciones de oscuridad durante 1 día para la sensibilización.

El contraelectrodo fue preparado usando FTO y una solución de platino mencionada anteriormente, se depositaron un par de gotas de esta solución directamente sobre el FTO y luego estos fueron puestas en un horno tubular a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos usando un aumento en la temperatura de  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

El Fotoelectrodo (FTO/TiO<sub>2</sub> /colorante) y el Contraelectrodo (FTO/Pt) fueron puestos de tal forma de formar un sándwich con el electrolito líquido en medio de ambos electrodos.

Mediciones

A los colorantes naturales obtenidos se les realizó una caracterización óptica utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, para obtener los picos de absorción. Además se realizó una caracterización eléctrica utilizando un simulador solar y un sistema tester de corriente-voltaje, para obtener las curvas de corriente-voltaje y los parámetros eléctricos de las celdas fabricadas, tales como la corriente en corto circuito *I*<sub>sc</sub>, el voltaje en circuito abierto *V*<sub>oc</sub>, el factor de forma *FF* y la eficiencia de la celda solar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 1 se resumen los picos de absorción más relevantes de los colorantes naturales obtenidos.

**Tabla 1.** Resumen de los picos de absorción más relevantes.

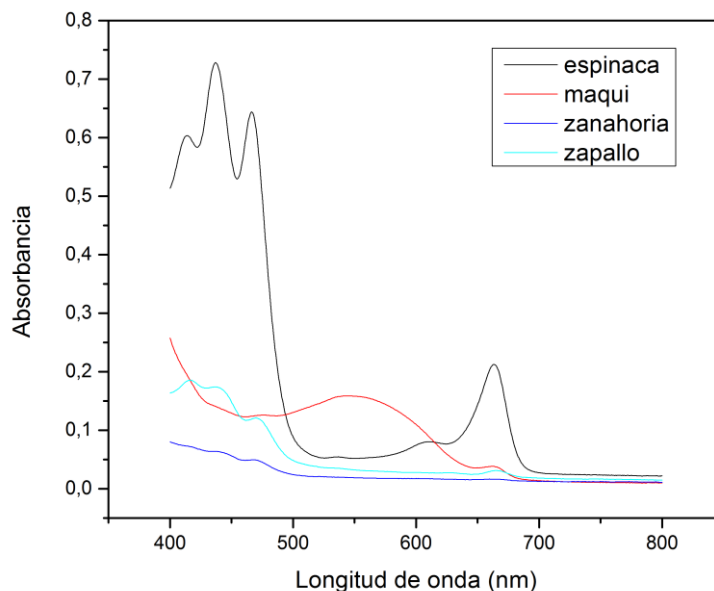
<i>Nombre del colorante</i>	<i>Pico de absorción (nm)</i>
Espinaca	450 y 660
Maqui	400 y 550
Zanahoria	450
Zapallo	425

En la tabla 2 se resumen los parámetros eléctricos de las celdas solares fabricadas.

**Tabla 2.** Resumen de los parámetros eléctricos más importantes.

<i>Nombre del colorante</i>	<i>V<sub>oc</sub> (V)</i>	<i>I<sub>sc</sub> (mA)</i>	<i>FF</i>	<i>n (%)</i>
Espinaca	0.1000	0.00001	0.30	0.0050
Maqui	0.0929	0.06000	0.29	0.0005
Zanahoria	0.3848	2.50000	0.31	0.0100
Zapallo	0.4000	0.10000	0.29	0.0050

En la figura 1 se puede observar los espectros de absorción de los colorantes naturales utilizados para sensibilizar las celdas solares.



**Figura 1.** Comparación de la absorbancia de los colorantes.

De la figura 1 podemos observar para la espinaca que esta posee dos picos de absorción principales uno a los 450 nm y otro a los 660 nm, estos picos de absorción se corresponden con los de la clorofila, por lo que podemos decir que el componente fitoquímico principal luego de la extracción de las hojas de espinaca es la clorofila. El maqui presenta un pico a los 400 nm y otro a los 550 nm, estos se corresponden a los picos de los compuestos fitoquímicos llamados antocianinas. La zanahoria presenta un pico de absorción a los 450 nm, este se corresponde a los carotenos. El zapallo presenta un pico de absorción a los 425 nm que también se corresponde con los carotenos. La absorción en la región visible de tanto de la clorofila, las antocianinas y los carotenos los hacen buenos candidatos para ser usados como colorantes.

La generación de la corriente  $I_{sc}$  depende principalmente de la cantidad de colorante absorbido sobre la superficie del dióxido de titanio, la eficiencia de recolección de luz y la capacidad de inyección de electrones del colorante. El  $V_{oc}$  es la diferencia entre el nivel de Fermi del electrodo de dióxido de titanio y el potencial redox del electrolito. Los parámetros eléctricos  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$  (eficiencia) se resumen en la tabla 2.

#### 4. CONCLUSIONES

Los principales componentes fitoquímicos presentes en los colorantes obtenidos son la clorofila, antocianinas y carotenos. Estos presentan una alta afinidad con las nanopartículas de dióxido de titanio. La mejor transferencia de carga entre los fitoquímicos y la superficie del dióxido de titanio está relacionada con la concentración, la alta corriente  $I_{sc}$  2.5 mA obtenida con la zanahoria en comparación con la de los demás colorantes usados se explica por la mayor concentración de carotenos presentes en el colorante. En concordancia con esto la mayor eficiencia se obtuvo con el colorante de zanahoria 0.01 %. Con este trabajo se pudo obtener importante información sobre que colorantes utilizar y en un trabajo posterior realizar mezclas de estos colorantes para poder sacar el máximo provecho del espectro visible, debido a que por ejemplo una mezcla de espinaca y maqui completa casi en su totalidad el espectro de luz visible. De las características eléctricas podemos determinar que el máximo voltaje fue utilizando el colorante zapallo, la máxima corriente y factor de forma con zanahoria y la máxima eficiencia se obtuvo con zanahoria.



## 5. REFERENCIAS

- [1]. B. O'Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature* 1991, 353 737-740.
- [2]. Praveen Naik, Rui Su, "New carbazole based dyes as effective co-sensitizers for DSSCs sensitized with ruthenium (II) complex (NCSU-10)", *Journal of Energy Chemistry* 2018, 27 351–360.
- [3]. Bayron Cerda, R. Sivakumar, M. Paulraj, "Natural dyes as sensitizers to increase the efficiency in sensitized solar cells", *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 720 012030.
- [4]. H.S. Hafez, S.S. Shenouda, M. Fadel, "Photovoltaic characteristics of natural light harvesting dye sensitized solar cells", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 192 23-26.
- [5]. Paula Enciso, María Fernanda Cerdá, "Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae", *Cold Regions Science and Technology*, 2016, 126 51-54.
- [6]. Bayron Cerda. Módulos de celdas solares sensibilizadas por colorante, Tesis MSc Physics. Concepción, Chile: Universidad de Concepción, 2015.

## EFECTO DEL ION SULFATO SOBRE LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DE ACERO DEL HORMIGÓN ARMADO

*Silvia B. Farina*<sup>1,2,4,\*</sup>, *Gustavo S. Duffó*<sup>1,2,3,4</sup>, *Noelia Klein*<sup>3</sup>

1: Dpto. Corrosión, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina

2: Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina

3: Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina

4: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina

\* e-mail: farina@cnea.gov.ar

## RESUMEN

En el contexto del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos, llevado a cabo por la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina), está previsto que el repositorio de residuos radiactivos de nivel bajo se construya de hormigón armado y, dado que es una estructura con altos requerimientos de vida útil (más de 300 años), se deben tener en cuenta todas las situaciones que puedan ocasionar la degradación del mismo. En particular, la degradación por corrosión de las barras de refuerzo del hormigón en presencia de sulfatos, así como el efecto combinado de cloruros y sulfatos, son fenómenos de los cuales se tiene escasa información. Es por esto, que el objetivo del presente trabajo es determinar el efecto que tiene el ion sulfato sobre la degradación de las barras de refuerzo en las estructuras de hormigón armado (en diferentes ambientes de exposición). A tal efecto, se utilizaron barras de acero embebidas en probetas de mortero con adición de sulfato, cloruro y una mezcla de ambos. En la fabricación de las probetas se utilizaron dos tipos de cemento distintos (Pórtland normal y resistente al sulfato) y se expusieron las probetas a distintas condiciones medioambientales (ambiente de laboratorio, ambiente con alta humedad relativa y sumergidas en solución de sulfato). Se midieron a lo largo del tiempo ciertos parámetros indicadores del proceso corrosivo. Se encontró que la presencia de iones sulfato puede provocar la despasivación del acero de refuerzo del hormigón armado, desencadenando la corrosión del mismo. Además, se encontró que la susceptibilidad al ataque corrosivo debido a la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro es mayor respecto al efecto del cloruro. A su vez, se encontró que el ataque corrosivo fue más intenso sobre el cemento resistente al sulfato que sobre un cemento tipo Pórtland normal.

**Palabras Claves:** *corrosión, hormigón armado, sulfato, cloruro.*

## EFFECT OF SULPHATE ION ON THE CORROSION OF STEEL BARS IN REINFORCED CONCRETE

## ABSTRACT

The National Radioactive Waste Management Program, carried out by the National Atomic Energy Commission (Argentina) is responsible of the final disposal of radioactive waste. Particularly, it is planned that the low level radioactive waste repository will be constructed of reinforced concrete and, due to the long service life required (more than 300 years) probable all modes of degradation must be taken into account. In particular, corrosion of concrete reinforcement bars in the presence sulphate, as well as the combined effect of chloride and sulphate, are phenomena that have not received much attention in literature. This is why the main objective of this work is to determine the effect of sulphate on the degradation of reinforcement bars in reinforced concrete structures (in different exposure environments). Steel bars embedded in mortar specimens with the addition of sulphate, chloride and a mixture of both were used. Two different types of cement were used in the manufacture of the specimens (normal Portland and sulphate resistant cements) and the samples were exposed to different environmental conditions (laboratory environment, a high relative humidity environment and immersed in sulphate solution). Several parameters indicating the corrosive process were measured along time. It was found that the presence of sulphate ions can cause the depassivation of reinforcing steel bars. In addition, it was found that the susceptibility to corrosive attack due to the presence of sulphate and chloride ions increased with respect to the chloride effects. At the same time, the corrosion was higher when the sulphate resistant cement was used instead of the normal Portland cement.

**Keywords:** *corrosion, reinforced concrete structures, sulphate, chloride.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La gestión de los residuos radiactivos generados en la República Argentina está a cargo del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos de la Comisión Nacional de Energía Atómica, quien tiene a su cargo la misión de considerar y desarrollar diferentes alternativas para la disposición final de los residuos radiactivos, teniendo en cuenta factores técnicos, operacionales y financieros. En este contexto, y a efectos de asegurar el almacenamiento seguro de los residuos radiactivos de bajo nivel de actividad, surge la necesidad de estimar la vida útil de los contenedores de residuos que serán construidos con hormigón armado, y cuya durabilidad debe ser mayor que 300 años [1]; teniendo en cuenta todos los tipos de deterioro que las estructuras pueden sufrir.

Es conocido el hecho que las barras de refuerzo forman una película pasiva debido al pH elevado de la solución presente en los poros del hormigón que rodea al acero. Pero en la práctica, esta situación puede cambiar y producirse la depasivación, dejando al metal susceptible de sufrir corrosión. La depasivación puede deberse al ingreso de  $\text{CO}_2$  que reacciona con la solución de los poros y provoca un descenso del pH; o por la penetración de iones cloruro que ocasionan la desestabilización de la película pasiva, incluso cuando el nivel de pH normalmente asociado con las soluciones permanece inalterado [2].

Por su parte, el efecto de los iones sulfato sobre la corrosión de las armaduras no ha sido sistemáticamente estudiado, así como tampoco se encuentra información sobre el efecto combinado de cloruros y sulfatos. Por todo lo expuesto, el objetivo principal del presente trabajo es determinar el efecto que tiene el ion sulfato sobre la degradación de las barras de refuerzo en las estructuras de hormigón armado, y su eventual interacción con el ion cloruro.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se fabricaron probetas de mortero cúbicas (7cm de lado) utilizando relaciones agua/cemento y arena/cemento de 0,6 y 3, respectivamente. Cada una de las probetas tiene embebidas 4 barras de acero al carbono (SAE 1040), con un área de contacto de  $5,65 \text{ cm}^2$  delimitado mediante cintas aislantes previo al moldeo. En total se fabricaron 42 probetas, 21 utilizando cemento sulfato resistente (ARS) y 18 empleando cemento portland normal (CPN). Con cada tipo de cemento se fabricaron 3 probetas sin el agregado de contaminantes (Blanco), 6 probetas conteniendo iones sulfato (5% del peso del cemento), 6 conteniendo iones cloruro (5% del peso del cemento) y 6 con una mezcla 5% de ambos iones, respecto del peso del cemento. Cada tipo de probetas fue colocada en distintos ambientes: ambiente de laboratorio (HR), humedad del 98% (H98) e inmersión en solución conteniendo 5% de iones sulfato (AS).

Para determinar el estado de sistema, se llevaron a cabo mediciones periódicas de los parámetros electroquímicos básicos que caracterizan el proceso de corrosión del acero en el hormigón: resistividad eléctrica de la matriz ( $\rho_M$ ), potencial de corrosión ( $E_{\text{CORR}}$ ) y densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{CORR}}$ ), utilizando para ellos las técnicas descritas con anterioridad [3]. Estas mediciones se efectuaron periódicamente a lo largo de aproximadamente 300 días. Dada la repetitividad de las mediciones, que se efectuaron por octuplicado para probetas con contaminantes y cuadruplicado para los Blancos, en los gráficos que se muestran en la siguiente sección, sólo se incluyen las correspondientes a una barra

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 1 muestra a modo de ejemplo, la evolución de  $\rho_M$  obtenida en probetas fabricadas con cemento CPN y expuestas al ambiente de laboratorio. Se puede apreciar que, en el caso de las probetas sin agregado de especies agresivas y con el único agregado de sulfato, la resistividad aumenta monótonamente con el tiempo, dando cuenta de la continua hidratación del cemento. Por su parte, las probetas conteniendo cloruros, muestran valores de resistividad menores, debido a que dicho ion tiene tendencia a retener humedad, lo que incrementa la conductividad de la matriz.

En la Figura 2 se muestra la evolución de  $E_{\text{CORR}}$  de barras de acero embebidas en mortero fabricados con cemento CPN y expuestas al ambiente de laboratorio. Se puede observar que, de acuerdo con la norma ASTM C-876 [4], en ausencia de iones agresivos y en presencia de iones sulfato, el  $E_{\text{CORR}}$  se ubica dentro de la zona de

baja probabilidad de corrosión a partir de los 150 días de ensayo, mientras que para el caso de las probetas conteniendo cloruro (con y sin el agregado de sulfato), la norma predice una alta probabilidad de corrosión.

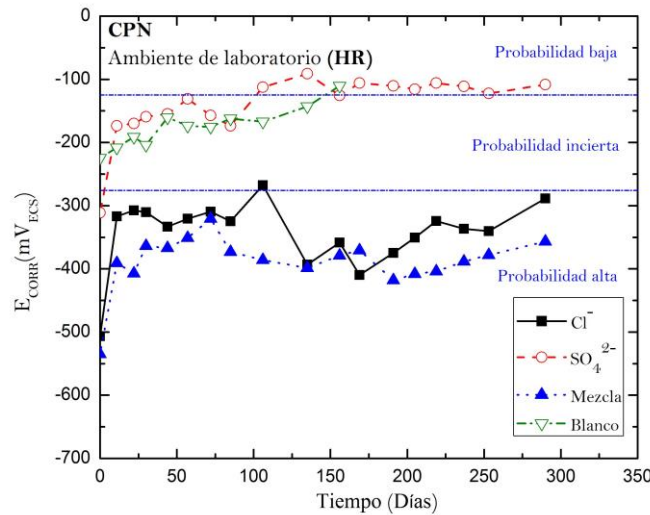


Figura 1. Evolución de la resistividad de morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, en probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

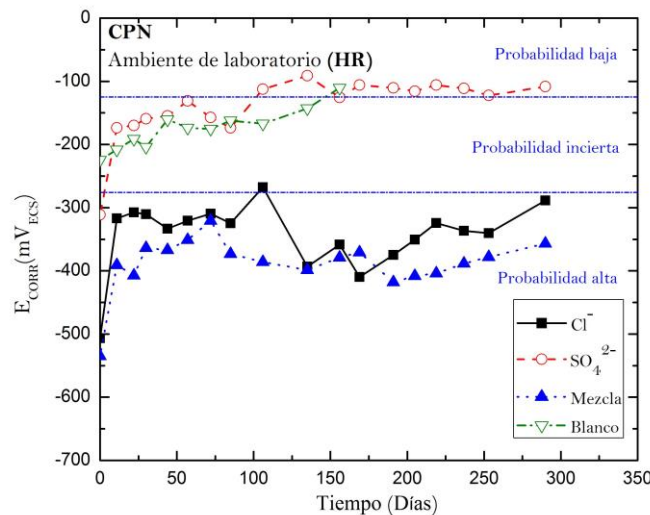


Figura 2. Evolución del potencial de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, en probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

La figura 3 presenta los valores de densidades de corriente de corrosión ( $i_{CORR}$ ) medidas en probetas fabricadas con cemento ARS y expuestas a un ambiente con humedad relativa del 98%. Se observa que en ausencia de iones agresivos, el valor de  $i_{CORR}$  se ubica en la zona de corrosión despreciable; en presencia de iones sulfato se obtienen valores correspondientes a bajas velocidades de corrosión, mientras que en presencia de iones cloruro, los valores obtenidos corresponden a corrosión moderada y/o alta.

Debido al hecho de que las  $i_{CORR}$  medidas a lo largo de casi 300 días presentan en muchos casos importantes variaciones y/o fluctuaciones que impiden la correcta comparación de la agresividad de las distintas condiciones consideradas; se integró  $i_{CORR}$  en el tiempo, para obtener, aplicando la Ley de Faraday, y asumiendo corrosión generalizada, el valor de la profundidad de ataque (en términos de disminución del radio

de las barras) ocurrido en cada caso. En las Figuras 4a y 4b se representan gráficamente los resultados. Comparando ambas figuras se puede observar que los Blancos, en todas las condiciones ensayadas son los que presentan menores reducciones de radio debido a la corrosión. Le siguen, en orden creciente de agresividad, aquellas probetas preparadas con sulfato en el mortero. Si bien la profundidad del ataque en probetas conteniendo sulfato es significativamente menor a la de las probetas conteniendo cloruro, es de destacar que el ión sulfato no es completamente inocuo para el acero.

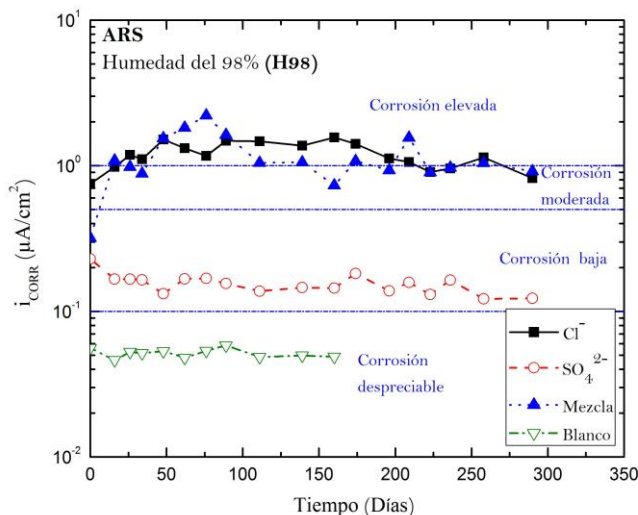


Figura 3. Evolución de la densidad de corriente de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, en probetas expuestas al ambiente de humedad relativa 98%.

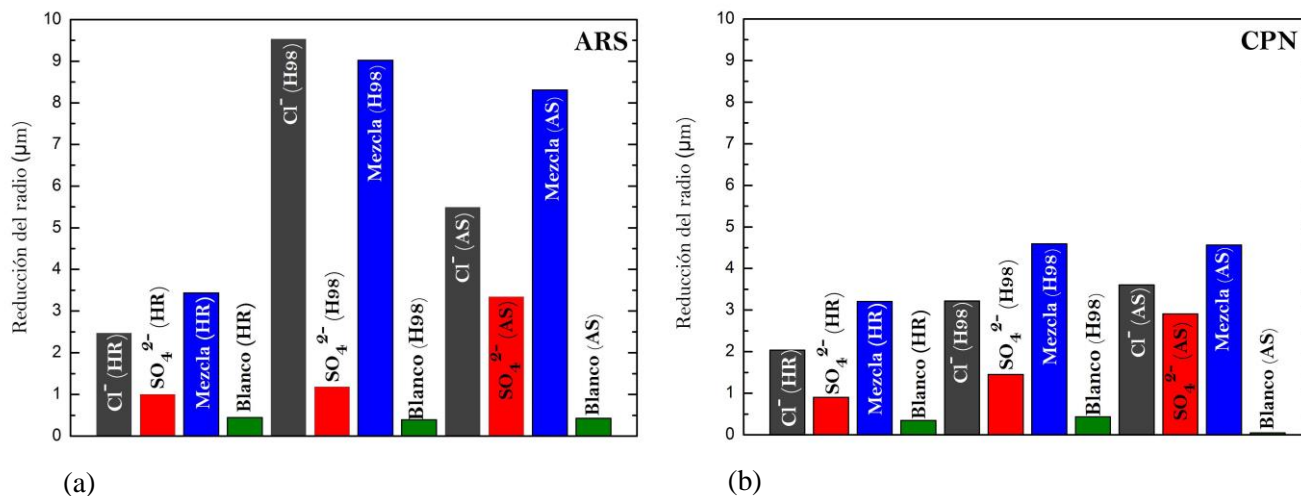


Figura 4. Reducción de radio promedio de las barras de acero embebidas en morteros con cemento ARS (a) y CPN (b) conteniendo iones cloruro, sulfato, mezcla de ambos y sin adiciones (Blanco), de probetas expuestas 290 días a ambientes HR, H98 y AS.

Asimismo, en dichas figuras se puede observar que en la mayoría de los casos, las probetas elaboradas con iones cloruro presentan un ataque menor que aquellas probetas fabricadas con mezcla de iones cloruro y sulfato (la única excepción es ARS en H98); por lo que contrariamente a los resultados mostrados por Shaheen *et al.* [5], la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro no mitigó los efectos de los iones cloruro, sino que provocó un aumento en el ataque corrosivo en concordancia con los resultados obtenidos por Dehwah *et al.* [6]. Finalmente se desprende que el orden de agresividad de los medios ensayados es AS>H98>HR. Por su parte, en la mayoría de los casos de probetas con contaminantes, a igualdad de condiciones de exposición, el ataque



resulta mayor en aquellas elaboradas con cemento ARS respecto a las fabricadas con cemento CPN. Este resultado puede deberse al hecho de que los cementos ARS presentan menores cantidades de la fase aluminato tricálcico ( $C_3A$ ). En particular, los iones  $Cl^-$  reaccionan con  $C_3A$  para formar cloroaluminato de calcio,  $C_3A.CaCl_2.H_{12}$  (conocida como sal de Friedel). Los cementos ARS, al tener menor contenido de  $C_3A$ , retienen menos cloruro, quedando más cantidad de éste en la solución de poros y generando una mayor concentración de especie agresiva para el acero, respecto a lo que ocurre con el cemento CPN. A su vez, los iones  $SO_4^{2-}$ , que también reaccionan con el  $C_3A$ , se presentan en mayores concentraciones como iones libres en el cemento ARS comparado con el cemento CPN. Esto explicaría por qué las probetas elaboradas con cemento ARS muestran mayor profundidad de ataque, tanto en presencia de cloruros como de sulfatos. Como aspecto destacable de estos resultados, se puede apreciar que la presencia de mezclas de cloruro y sulfato no presenta un efecto sinérgico, ya que las velocidades obtenidas en las mezclas de iones, no son superiores a la suma de las velocidades obtenidas con cada uno de los contaminantes por separado. Una consecuencia importante de los resultados obtenidos en el presente trabajo es que el repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo de actividad no solamente no debería ser instalado en lugares donde los cloruros y/o el frente de carbonatación alcancen las armaduras en un período inferior a 300 años; si no que, además, debería ser construido en una zona con bajo contenido de sulfatos. Finalmente, se concluye que, si bien el uso de cementos ARS impide el ataque químico por sulfatos de la matriz de hormigón, induce una mayor velocidad de corrosión de las armaduras en presencia de iones cloruro y/o sulfatos. Este punto debe ser especialmente tenido en cuenta a la hora de diseñar la mezcla con la que se fabricarán las celdas y contenedores del repositorio.

#### 4. CONCLUSIONES

- \* La presencia de sulfato, en las concentraciones estudiadas en el presente trabajo, incrementa la velocidad de corrosión de las armaduras respecto de las probetas que no contienen especies agresivas.
- \* La presencia de iones cloruro genera velocidades de corrosión superiores a las obtenidas por la presencia de sulfato.
- \* La presencia conjunta de iones sulfato y cloruro no mitigó los efectos de los iones cloruro, más aún, el grado de deterioro como consecuencia de la presencia de ambas especies es mayor al obtenido en presencia de cloruro solamente.
- \* Los morteros fabricados con cemento resistente al sulfato son más susceptibles al ataque corrosivo producido por los sulfatos y cloruros que los fabricados con cemento Pórtland normal. Esto es debido al menor contenido en aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) de los cementos resistente al sulfato, lo que conlleva a una mayor concentración de cloruros y sulfatos libres en la solución de poros del hormigón.
- \* Existe un compromiso entre la buena resistencia del hormigón al ataque por sulfatos (dado por el uso de cementos resistente al sulfato) y la susceptibilidad a la corrosión de las barras de acero, punto que debe ser especialmente tenido en cuenta a la hora de diseñar la mezcla con la que se fabricarán las celdas y contenedores del repositorio.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Ramallo TR, Pahissa MH, Mansilla G, Checmarew L, Durable concrete for medium radioactive waste in a surface disposal facility, in: Proc. Post Conf. Semin., 1995: pp. 41–65.
- [2] Bentur A, Diamond S, Berke NS, Steel corrosion in concrete : fundamentals and civil engineering practice, E & FN Spon, 1997, p
- [3] Schulz FM, Duffó GS, Farina SB. Procedia Materials Science, 2012; 1: 243–250.
- [4] Norma ASTM C876, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Vol. 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2015.
- [5] Shaheen F, Pradhan B. Cem. Concr. Res., 2017; 91: 3–86.
- [6] Dehwah H, Maslehuddin M, Austin S. Mag. Concr. Res., 2002; 54: 355–364.

ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA EN CHAPAS DE ZINC  
Y SU RELACIÓN CON LA TEXTURA CRISTALOGRAFICAM. Leonard<sup>1,2\*</sup>, E. Nicoletti<sup>1</sup>, A. Roatta<sup>1,2</sup>, M. Stout<sup>1</sup>, R. Bolmaro<sup>1,2</sup>, J. Signorelli<sup>1,2</sup>

1: División Materiales, Instituto de Física Rosario, IFIR-CONICET-UNR

2: Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario

\* e-mail: leonard@ifir-conicet.gov.ar

## RESUMEN

Las chapas de zinc y sus aleaciones presentan una importante anisotropía mecánica por efecto de su estructura cristalina (HCP) y la textura desarrollada durante la laminación. En este trabajo se realizan ensayos de tracción uniaxial a diferentes direcciones en el plano de una chapa de Zn-Cu-Ti de 0,8 mm de espesor. La variación encontrada en los valores de tensión y deformación, como así también en el coeficiente de anisotropía plástica, se analiza en términos de la evolución de la textura cristalográfica medida en curso de la deformación mediante difracción de rayos X con luz sincrotrón.

**Palabras Claves:** Chapa de zinc, Anisotropía, Textura, Formabilidad.

STUDY OF ZINC-SHEET MECHANICAL ANISOTROPY AND  
ITS RELATIONSHIP TO CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE

## ABSTRACT

Zinc alloy sheets exhibit an important mechanical anisotropy due to their crystalline structure (HCP) and the texture developed in the rolling process. In this work, in plane, uniaxial tensile tests of a .8 mm thick ZnCuTi sheet are carried out at different orientations with respect to the rolling direction. Variations found in stress and strain values and in the plastic strain ratios are analyzed in terms of crystallographic texture evolution measured by *in situ* synchrotron X-ray diffraction.

**Keywords:** Zinc sheet, Anisotropy, Texture, Formability.

## 1. INTRODUCCIÓN

El zinc (Zn) en forma de chapa encuentra una creciente aplicación en la industria arquitectónica debido a su buen aspecto superficial, elevada resistencia a la corrosión, maleabilidad y soldabilidad. La aleación de zinc con pequeñas cantidades de cobre (Cu) y titanio (Ti) es una de las más utilizadas gracias al incremento de resistencia mecánica y a la fluencia lenta (*creep*) que le imparten estos aleantes [1]. El escaso número de sistemas de deslizamiento disponibles en la estructura hexagonal compacta (HCP) del zinc favorece el desarrollo de una marcada anisotropía en sus propiedades. Las chapas de zinc presentan valores de anisotropía planar por debajo de la unidad (lo que resulta determinante en su formabilidad [2]), así como una variación importante en la tensión de fluencia según la dirección de la sollicitación con respecto a los ejes de la chapa [3-7]. En la aleación Zn-Cu-Ti el Cu se encuentra disuelto en el Zn mientras que el Ti, de muy baja solubilidad, forma la fase intermetálica  $TiZn_{16}$ . Durante el proceso de fabricación las partículas de esta fase tienden a alinearse en la dirección de laminado, lo que contribuye a la anisotropía mecánica de la chapa [7,8].

En este trabajo se realiza una caracterización de la respuesta mecánica de una chapa comercial de Zn-Cu-Ti. Su comportamiento anisotrópico se analiza en función de la textura cristalográfica del material y su evolución.

## 2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se analizó una chapa comercial de 0,80 mm de espesor y contenido de Cu y Ti conforme a la norma EN 988. En la Fig. 1a se muestra la microestructura observada en el microscopio óptico, en la que se destaca la distribución alineada de las partículas de  $TiZn_{16}$  en la dirección de laminación (RD). La textura cristalográfica se caracterizó a partir de las figuras de polos  $(0002)$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{10\bar{1}2\}$  obtenidas por difracción de

rayos X *in situ* con luz sincrotrón en geometría de transmisión (estación Petra III, DESY, Hamburgo) y posterior procesamiento mediante el programa de código abierto MTEX [9]. La textura inicial (Fig. 1b) presenta una orientación preferencial de los planos basales (0002) con sus polos inclinados  $\pm 22^\circ$  desde el eje normal de la chapa (ND) hacia la RD. Además, puede notarse una componente basal de menor intensidad alineada con la RD. La componente principal es característica de la laminación de metales HCP con relación  $c/a$  mayor a la ideal (1,633) y compatible con mecanismos de deslizamiento basal (0002)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  y piramidal  $\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$  [3,7,10]. La componente en RD sólo se ha registrado en casos en los que la laminación se efectuó sin recristalización (sea estática o dinámicamente) [11]. La presencia del intermetálico  $\text{TiZn}_{16}$  tiende a impedir la activación de mecanismos de maclado [11,12].

La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de tracción uniaxial efectuados a diferentes inclinaciones respecto de la dirección de laminación. Se tomaron probetas con la geometría y dimensiones indicadas en la norma ISO 6892-1, partiendo de la RD ( $\theta=0^\circ$ ) cada  $15^\circ$  hasta la dirección transversal (TD), ensayando tres réplicas por cada inclinación. Los ensayos se efectuaron mediante un equipo Instron 3382 con una velocidad de desplazamiento del barril de  $0,063 \text{ mm/s}$  ( $\dot{\epsilon}_{mg} \cong 8,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), a temperatura ambiente.

La medición de las deformaciones se realizó mediante la técnica de correlación de imágenes digitales (CID) [13], tomando una fotografía por segundo mediante una cámara Nikon D3300 con lente Micro-Nikkor 85mm f/3.5G. Para el procesamiento de las imágenes se utilizó el programa Ncorr v1.2 [14], adoptando los siguientes parámetros: radio del círculo de análisis (*subset*): 50 píxeles; espaciamiento entre *subsets*: 5 píxeles; radio del círculo de ajuste de deformaciones: 8 píxeles. Los valores de deformación reportados corresponden al promedio de los valores locales sobre el total de la zona calibrada de la probeta.

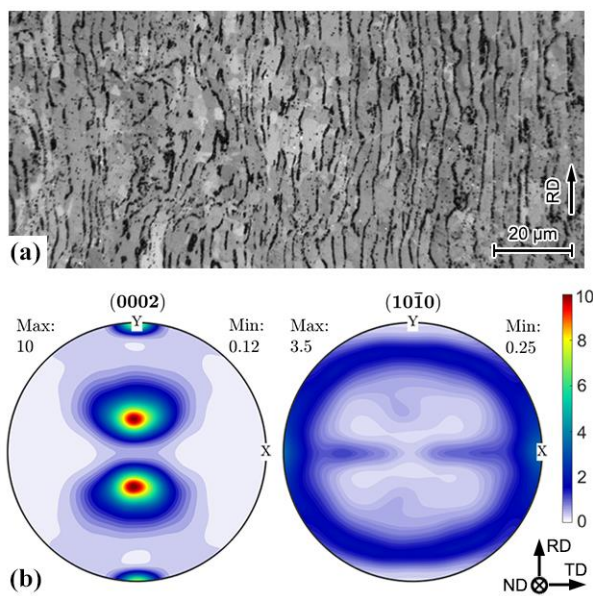


Figura 1. (a) Micrografía óptica. (b) Figuras de polo basal y prismática del material en estado inicial.

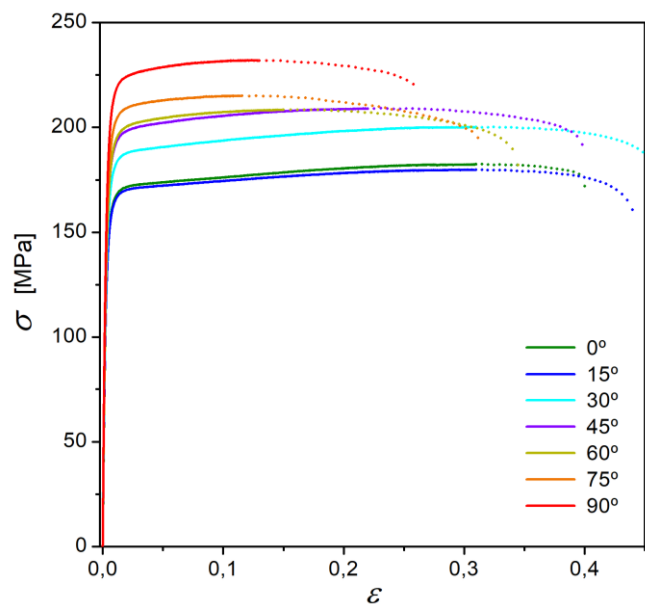
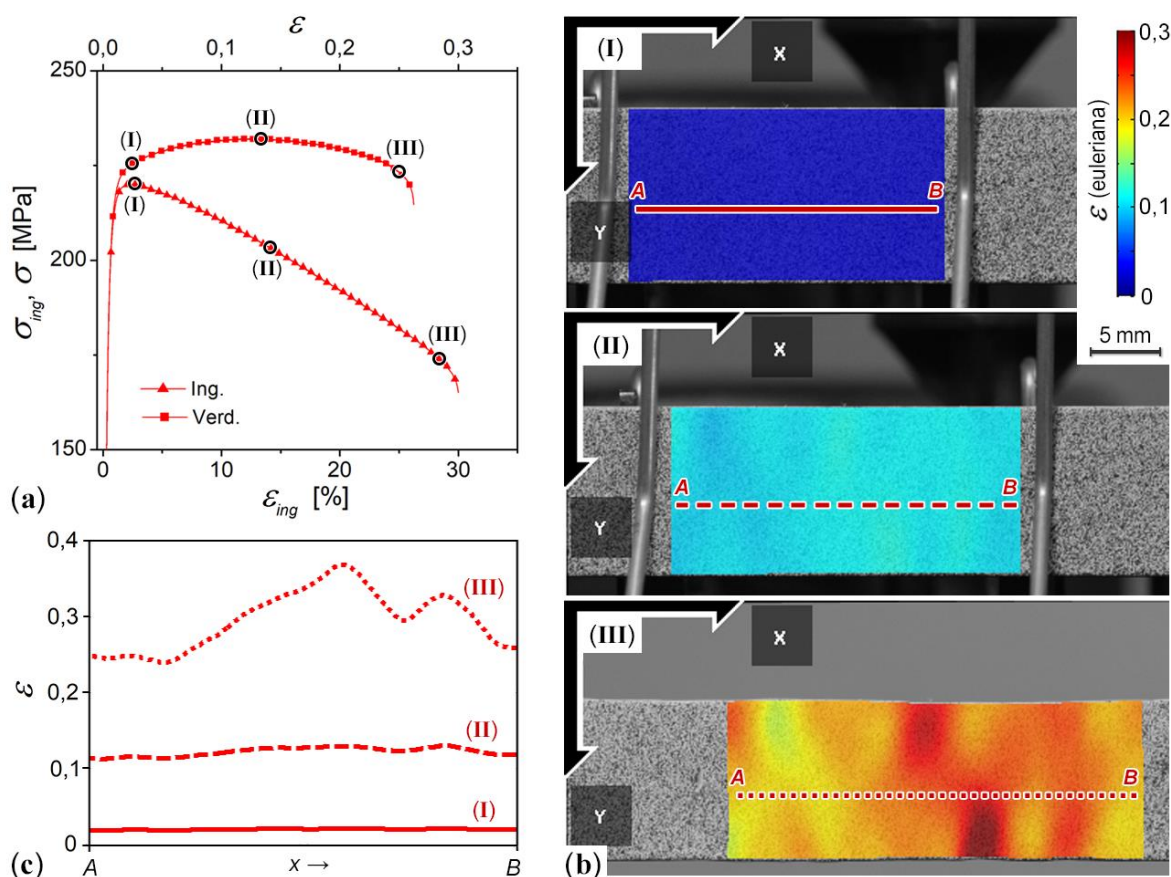


Figura 2. Curvas tensión-deformación verdadera para cada dirección de sollicitación respecto de RD.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se muestran las curvas de tensión-deformación verdadera ( $\sigma$ - $\epsilon$ ), calculadas a partir de los valores de carga registrados por la máquina de ensayo y el análisis CID, donde se observa la marcada anisotropía en la respuesta mecánica de la aleación. La tensión necesaria para desarrollar el flujo plástico aumenta si el ensayo se realiza a ángulos crecientes respecto de RD; mientras que la ductilidad (elongación a ruptura) presenta el comportamiento inverso. A partir del máximo de tensión se discontinúa el trazo de las curvas ya que dicho valor se corresponde aproximadamente con el final de la deformación homogénea. La Fig. 3a muestra la curva de fluencia ingenieril ( $\sigma_{ing}$ - $\epsilon_{ing}$ ) para la probeta ensayada a  $\theta=90^\circ$ , cualitativamente representativa del resto de

los casos. El máximo de tensión ingenieril (punto I, correspondiente con la carga máxima) ocurre para una deformación relativamente pequeña. En la mayoría de los metales de uso común en ingeniería se encuentra que a partir de la carga máxima la deformación deja de ser homogénea ya que ésta comienza a localizarse en una región reducida de la probeta. Sin embargo, en el campo de deformaciones obtenido mediante CID (Fig. 3b) puede verse que la deformación se mantiene relativamente uniforme en etapas posteriores al punto I, particularmente hasta el máximo de la curva verdadera (punto II). Para cuantificar la heterogeneidad de la deformación, en la Fig. 3c se grafican los valores de  $\epsilon$  medidos sobre los píxeles contenidos en una recta trazada sobre la región de análisis para las tres imágenes correspondientes a los instantes I, II y III. En el instante II existe una desviación máxima de la deformación del 6,6% respecto del promedio. Aplicando el mismo análisis a los casos  $\theta=0^\circ$  y  $45^\circ$  se obtuvo una desviación del 8,5% y 5%, respectivamente. Estas discrepancias pueden considerarse menores, lo que confirma que si bien la carga se reduce en etapas tempranas del ensayo, la deformación comienza a localizar aproximadamente a partir del valor máximo de tensión verdadera, desarrollando múltiples bandas durante dicho proceso.



**Figura 3.** Evolución de la deformación en la muestra TD: (a) Curvas de fluencia ingenieril y verdadera. (b) Campo de deformaciones en las tres etapas indicadas. (c) Deformación verdadera sobre la recta AB en el campo de la probeta.

La anisotropía observada en la Fig. 2 puede analizarse con mayor claridad mediante la Fig. 4, la cual muestra para cada inclinación la tensión verdadera máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) y el valor de deformación verdadera correspondiente,  $\epsilon(\sigma_{m\acute{a}x})$ . Los valores y tendencias encontrados coinciden con lo reportado en trabajos previos sobre aleaciones similares [4-7]. Las barras de error asociadas a los valores promedio mostrados en la Fig. 4 reflejan la dispersión hallada entre los valores medidos para cada réplica. Cabe aclarar que para la Fig. 2 se seleccionó entre las réplicas ensayadas una única curva representativa del comportamiento del material en cada inclinación. Desviaciones similares en la respuesta mecánica del zinc laminado han sido reportadas previamente [3-5]. Milesi *et al.* [8] encontraron una importante sensibilidad de la formabilidad a pequeñas



variaciones en la composición química y los parámetros de proceso. Más allá de la dispersión estadística en el comportamiento mecánico, las tendencias comentadas son claras: la tensión máxima promedio de las muestras TD es aproximadamente un 20% más alta que la de las RD, mientras que la deformación correspondiente se reduce 2,5 veces. Una excepción a esta tendencia la exhibe la probeta solicitada a  $\theta=15^\circ$ , cuyo nivel de tensión cae levemente por debajo del de la RD; Fundenberger *et al.* [4] reportaron un comportamiento similar de la tensión de fluencia para dicho ángulo.

Considerando la textura inicial (Fig. 1b), el incremento de la tensión a medida que la dirección de sollicitación se alinea con TD se explica por la menor fracción de cristales favorablemente orientados para activar el deslizamiento basal y una mayor actividad del piramidal [3,7]. Esta afirmación es sustentada por el uso de modelos de plasticidad cristalina [15], donde la actividad plástica de sistemas no basales (asumiendo relaciones de tensiones críticas resueltas  $\tau^{prism} / \tau^{basal} = 12,5$  y  $\tau^{piram} / \tau^{basal} = 9,5$ ) alcanza al inicio de la deformación el 22%, 32% y 45% para los ensayos  $\theta=0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$ , respectivamente; y disminuye levemente para  $\sigma_{m\acute{a}x}$  (21%, 31% y 44%). Asimismo, resultados de la simulación indican que el endurecimiento geométrico deja de contribuir para  $\theta=90^\circ$ , lo que es compatible con el menor grado de endurecimiento observado en la curva.

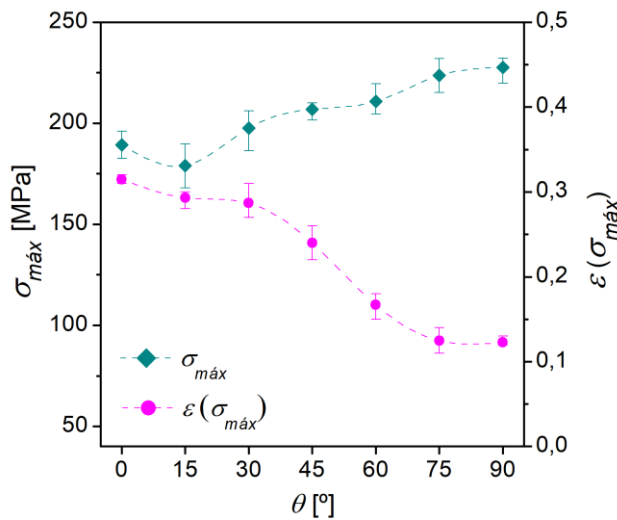


Figura 4. Valores de tensión verdadera máxima y deformación verdadera correspondiente.

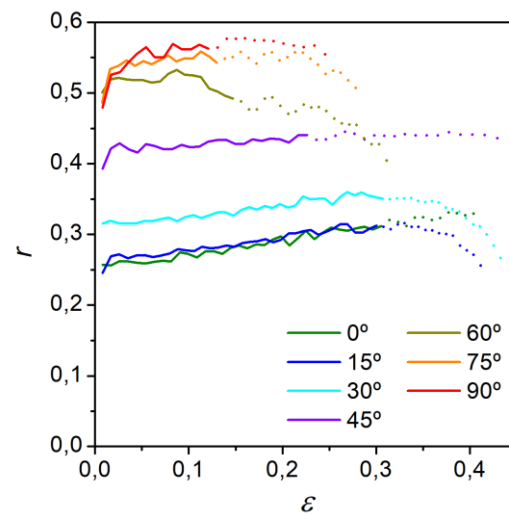
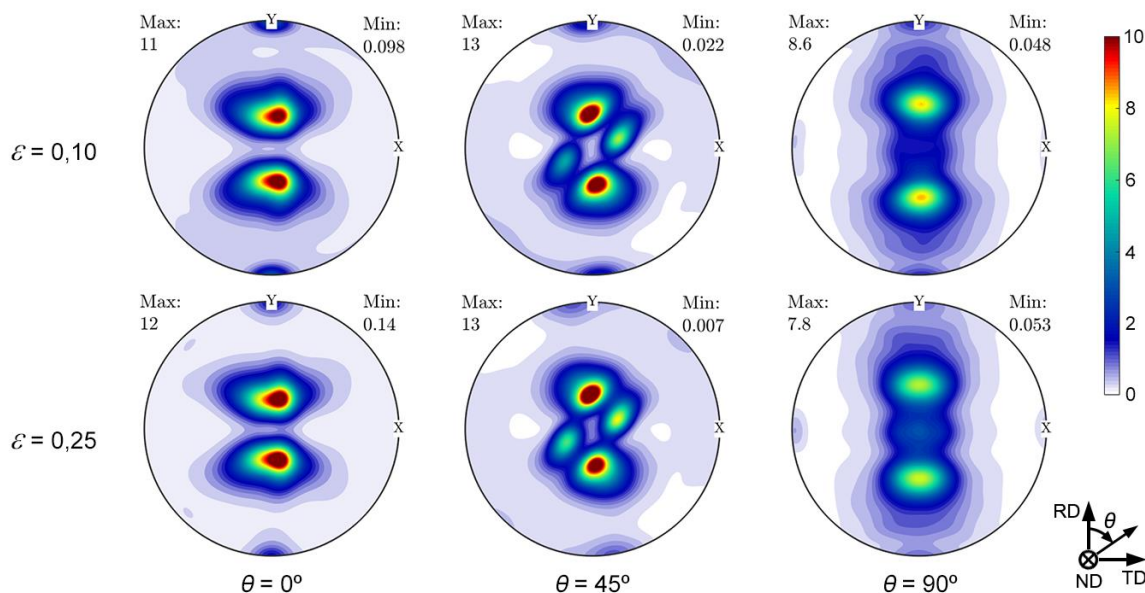


Figura 5. Evolución del coeficiente de anisotropía plástica con la deformación verdadera.

La anisotropía en deformación se estudió mediante el coeficiente de anisotropía plástica o coeficiente de Lankford, definido como la relación entre los incrementos instantáneos de la deformación verdadera en el ancho y en el espesor de la muestra,  $r = \dot{\epsilon}_w / \dot{\epsilon}_t$  [2]. La evolución de  $r$  con la deformación para cada  $\theta$  se muestra en la Fig. 5. Allí puede apreciarse que el coeficiente es menor que uno en todos los casos, lo que implica una reducida embutibilidad. Nuevamente, a mayor actividad de sistemas no basales para ángulos de sollicitación crecientes, se tiene una mayor resistencia al adelgazamiento y por lo tanto un aumento del coeficiente  $r$ . Se observa asimismo un incremento leve de  $r$  con la deformación, consistente con la evolución de la textura. En la Fig. 6 se muestran las figuras de polo basales de las muestras ensayadas a  $\theta=0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$ , a deformaciones de 0,10 y 0,25. Para el caso  $\theta=0^\circ$  la distribución de polos basales no cambia apreciablemente respecto del estado inicial, registrándose un leve incremento en las intensidades. Para  $\theta=45^\circ$  se observa una separación de dos componentes menores, asociadas a la desalineación del eje de carga con los ejes principales de anisotropía. Por último, en la muestra a  $\theta=90^\circ$  se produce una disminución de las intensidades de las componentes iniciales y el desarrollo de un fibrado en el plano RD-ND, con una incipiente concentración de orientaciones basales paralelas a ND. Si bien la textura evoluciona con la deformación, los polos basales se distribuyen fundamentalmente en el plano RD-ND, hecho que modifica escasamente la forma en que los cristales acomodan la deformación impuesta. Simulaciones de plasticidad cristalina dan cuenta de que el bajo valor de  $r$  de esta aleación se origina por la alta actividad de los modos basales, la cual es modificada sólo ligeramente por



el cambio de textura debido a una tracción simple [15]. Finalmente, la caída de los valores de  $r$  en las últimas etapas del ensayo se debe al efecto de la estricción, caracterizada por una reducción abrupta del espesor.



**Figura 6.** Figuras de polos basales (0002) de las muestras ensayadas a  $\theta=0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$  en dos niveles de deformación.

#### 4. CONCLUSIONES

Se analizó la anisotropía mecánica en tracción de una chapa comercial de Zn-Cu-Ti, confirmando los resultados reportados en la literatura. El mayor nivel de tensión observado al variar la dirección de sollicitación desde RD a TD se debe a la fuerte preferencialidad en la distribución de polos basales en el plano RD-ND originada en el proceso de laminación, conjuntamente con la mayor dificultad relativa de activar sistemas basales a medida que la dirección de carga se alinea con la TD. La diferencia entre los valores del coeficiente de anisotropía para las distintas direcciones de ensayo también tiene relación directa con la textura inicial y con la repartición de la deformación en términos de sistemas de deslizamiento activos.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]. Davis JR. Alloying: Understanding the Basics, 1a Ed. Ohio (EE.UU.): ASM International, 2001, p. 520-527.
- [2]. Banabic D. Sheet Metal Forming Processes, 1a Ed. Berlin (Alemania): Springer-Verlag, 2010, p. 30-35.
- [3]. Bramley AN, Mellor PB. Int. J. Mech. Sci. 1968; 10: 211-219.
- [4]. Fundenberger JJ, Philippe MJ, Wagner F, Esling C. Acta Mater. 1997; 45 (10): 4041-4055.
- [5]. Jansen Y, Logé RE, Milesi M, Massoni E. J. Mater. Process. Technol. 2013; 213: 851-855.
- [6]. Milesi M, Logé RE, Jansen Y. J. Mater. Process. Technol. 2014; 214: 2869-2876.
- [7]. Schlosser F, Schwindt C, Fuster V, Tommasi A, Signorelli JW. Metall. and Mat. Trans. A 2017; 48 (6): 2858-2867.
- [8]. Milesi M, Logé RE, Pino Muñoz D, Jansen Y, Bouchard P-O. J. Mater. Process. Technol. 2017; 245: 134-148.
- [9]. Bachmann F, Hielscher R, Schaeben H. Solid State Phenom. 2010; 160: 63-68.
- [10]. Wang YN, Huang JC, Materials Chemistry and Physics 2003; 81:11-26.
- [11]. Philippe MJ, Wagner F, Mellab F, Esling C, Wegria J. Acta Metall. Mater. 1994; 42 (1): 239-250.
- [12]. Faur M, Cosmeleată G. U.P.B. Sci. Bull. A, 2006; 68 (1): 67-74.
- [13]. Sutton M, Orteu J, Schreier H. Image Correlation for Shape, Motion & Deform. 1a Ed. NY (EE.UU): Springer, 2009.
- [14]. Blaber J, Adair B, Antoniou A. Experimental Mechanics. 2015; 55 (6): 1105-1122.
- [15]. Schwindt C, Schlosser F, Bertinetti MA, Stout M, Signorelli JW, Int. J. Plast. 2015; 73: 62-99.

## TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA<sup>1</sup>, NombreB ApellidoB<sup>1\*</sup>, NombreC ApellidoC<sup>2</sup>

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

\* e-mail: [nombre@correo.com](mailto:nombre@correo.com) (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

## RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

*Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.*

## TITLE OF THE MANUSCRIPT

## ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

*Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.*

## 1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío online, a través del portal [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org), a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 10 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/about/payment>

Exclusivamente para el caso de autores Venezolanos, el cobro se realizará en moneda local (Bs.) a la tasa de cambio oficial, mediante depósito en cuenta correspondiente (favor solicitar detalles al momento del pago).

**El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado.** Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en itálicas tal y como se muestra en esta plantilla.

### 2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pts, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

### 2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

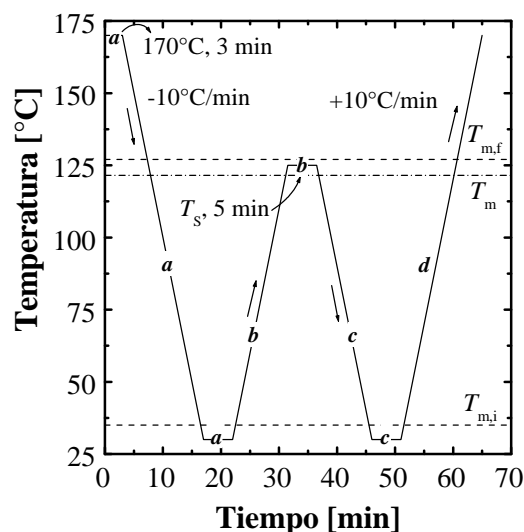
Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

## 3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo.



**Figura 1.** Tratamiento térmico de autonuclación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

**Tabla 1.** Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

<i>Propiedades</i>	<i>PET-1</i>	<i>PET-2</i>	<i>PET-3</i>
Tipo	Copol.	Copol.	Homopo l.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] <sup>a</sup>	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] <sup>a</sup>	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 pts), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 pts). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajuste finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

### 3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

#### 3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 pts.



#### 4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

#### 5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

#### 6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellidos según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

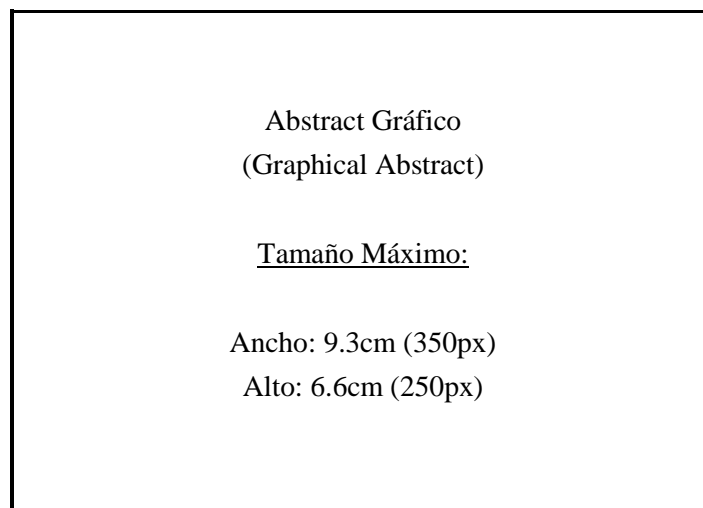
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fracturas de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

### Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



### ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org) (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; sí el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

### DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

## INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

### 1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

### 2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

## 3. INDEXACIÓN

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
  - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
  - Earthquake Engineering Abstracts
  - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
  - Aerospace & High Technology Database
  - Computer and Information Systems Abstracts
  - Electronics and Communications Abstracts
  - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
  - Aluminium Industries Abstracts
  - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
  - Copper Data Center Database
  - Corrosion Abstracts
  - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
    - Advanced Polymer Abstracts
    - Composite Industry Abstracts
    - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
  - Materials Business File
  - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latioamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.