

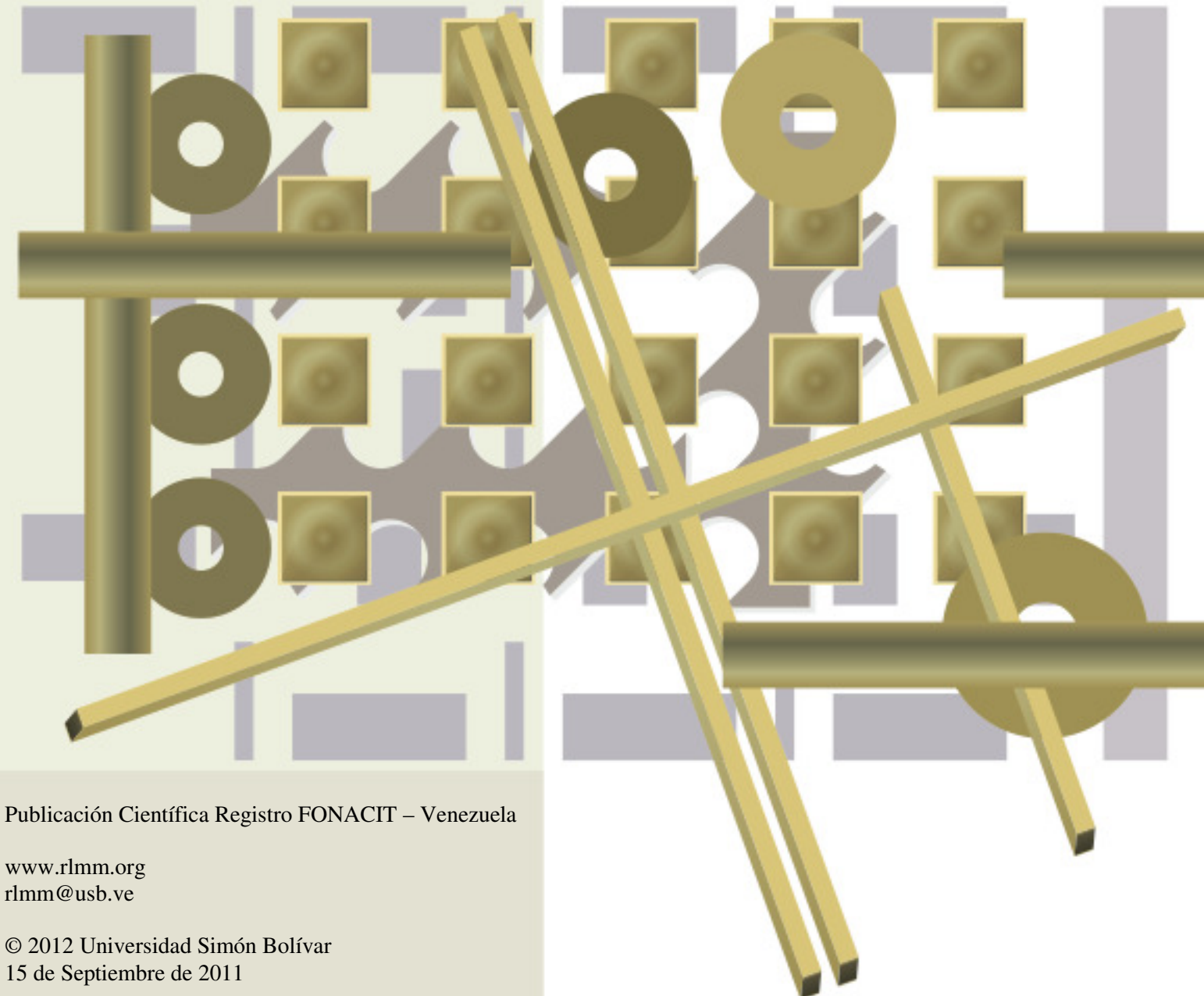


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 32 No. 1 (p. 1-152)



Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar (USB). Edif. 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
rlmm@usb.ve

© 2012 Universidad Simón Bolívar
15 de Septiembre de 2011

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

Cerámicas *Dr. Norberto Labrador*
(Ceramics) 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 *Dra. María Luisa Arnal*
(Polymers and Biomaterials) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela
Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España

Metalurgia y Nanomateriales *Dr. Domingo Antonio Ferrer*
(Metallurgy and Nanomaterials) Microelectronics Research Center University of Texas, Estados Unidos.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.
University of Houston, Houston (TX), USA

Consejo Editorial | Editorial Board

<i>Alfonso, Bencomo</i> (Venezuela)	<i>Castillo, Rudy</i> (Venezuela)	<i>Manero, Octavio</i> (México)
<i>Arenas, Freddy</i> (Venezuela)	<i>Codaro, Eduardo N.</i> (Brasil)	<i>Manrique, Milton</i> (Venezuela)
<i>Ballester Pérez, Antonio</i> (España)	<i>de Arenas, Irene</i> (Venezuela)	<i>Quintero, Omar</i> (Venezuela)
<i>Briceño, J. Mauro</i> (Venezuela)	<i>Gandini, Alessandro</i> (Portugal)	<i>Prieto, Pedro</i> (Colombia)
<i>Burgos Sola, José</i> (Cuba)	<i>González, Gema</i> (Venezuela)	<i>Rojas de Gáscue, Blanca</i> (Venezuela)
<i>Caballero, Armando</i> (Venezuela)	<i>Hidalgo, Benjamín</i> (Venezuela)	<i>Urbina de N., Caribay</i> (Venezuela)
<i>Camero, Sonia</i> (Venezuela)	<i>Hilders, Oswaldo</i> (Venezuela)	<i>Vallés, Enrique</i> (Argentina)
<i>Carda Castelló, Juan B.</i> (España)	<i>Lira Olivares, Joaquín</i> (Venezuela)	<i>Vélez, Mariano</i> (EE.UU.)

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC
Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV
Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Patrocinadores: 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: Volumen 32, No. 1 (2012)

CONTENTS: Volume 32 Nr. 1 (2012)

Editorial RLMM

1

ARTÍCULO INVITADO:

EFFECTO DEL Si EN LA ESTABILIDAD TÉRMICA DEL TiC EN ALUMINIO FUNDIDO

(EFFECT OF Si ON THE THERMAL STABILITY OF TiC IN MOLTEN ALUMINIUM)

Victor H. López, Andrew R. Kennedy, Rafael García, Jorge A. Verduzco (México/Reino Unido)

2

ARTÍCULOS REGULARES:

ESTUDIO COMPARATIVO DEL USO DE ÁCIDO CÍTRICO Y UREA EN LA SÍNTESIS DE MANGANITAS DE CALCIO DOPADAS CON EUROPIO, POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

(COMPARATIVE STUDY OF THE USE OF CITRIC ACID AND UREA IN THE SYNTHESIS OF CALCIUM MANGANITES DOPED WITH EU, BY COMBUSTION METHOD)

Felipe Legorreta-García, Leticia E. Hernández-Cruz, Francisco J. García-Delgado, Ana María Bolarín-Miró, Félix Sánchez de Jesús (México)

12

GROWTH STUDY OF Y-BA-CU-O ON BUFFER LAYERS AND DIFFERENT SUBSTRATES MADE BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

(ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE Y-BA-CU-O SOBRE CAPAS BUFER Y DIFERENTES SUSTRATOS HECHOS POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO)

Luis B. Monroy-J, Jhon J. Olaya, Margarita Rivera, Armando Ortiz, Guillermo Santana (Colombia/México)

21

SÍNTESIS DE BICAPAS NANOESTRUCTURADAS DE DLC/BN SOBRE SUSTRATOS DE Si/Si₃N₄ MEDIANTE DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADO

(SYNTHESIS OF DLC/BN NANOSTRUCTURED BILAYER ON Si/Si₃N₄ SUBSTRATE GROWN BY PULSED LASER DEPOSITION)

Wilson S. Román, Henry Riascos, Julio C. Caicedo, Jose F. Gómez, Rogelio Ospina (Colombia)

30

METALURGIA DE UNIONES SOLDADAS DE ACEROS DISÍMILES (ASTM A240–A537) Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO ANTE CARGAS MONOTÓNICA Y CÍCLICA

(METALLURGY OF DISSIMILAR STEELS WELDED UNIONS (ASTM A240–A537) AND MECHANICAL BEHAVIOR UNDER MONOTONIC AND CYCLIC LOADS)

Andrés García, Rafael Salas, Leiry Centeno, Alberto Velázquez del Rosario (Venezuela/Cuba)

36

CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA ULTRASÓNICA DE UN ACERO DÚPLEX 2205 DURANTE LA DISOLUCIÓN DE LA FASE SIGMA

(CHARACTERIZATION OF THE ULTRASONIC RESPONSE OF A DUPLEX STAINLESS STEEL SAF 2205 DURING SIGMA PHASE DISSOLUTION)

Edda Rodríguez P., Jorge Stella, Anton Kryzanowskyj, Luis Amorero, Antonio Mateo (Venezuela/España)

49

DURABILIDAD DE MORTEROS ADICIONADOS CON CENIZAS VOLANTES DE ALTO CONTENIDO DE CARBON

(DURABILITY OF BLENDED MORTARS USING FLY ASH OF HIGH UNBURNED CARBON CONTENT)

Diana M. Burgos, Daniela E. Angulo, Ruby Mejía de Gutiérrez (Colombia)

61

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y LA FATIGA DE UNIONES SOLDADAS POR FRICCIÓN AGITACIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31B

(TENSILE AND FATIGUE EVALUATION OF FRICTION STIR WELDS OF AZ31B MAGNESIUM ALLOY)

Julian A. Ávila, Fernando Franco, Hector E. Jaramillo (Colombia)

71

COPOLYMERIZATIONS OF LONG SIDE CHAIN DI N-ALKYL ITACONATES AND METHYL N-ALKYL ITACONATES WITH STYRENE: DETERMINATION OF MONOMERS REACTIVITY RATIOS BY NMR

(COPOLIMERIZACIÓN DE DIITACONATOS Y METIL ITACONATOS DE N-ALQUILO DE CADENAS LATERALES LARGAS CON ESTIRENO: DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS POR RMN.)

Elizabeth Rangel-Rangel, Carlos Torres, Luís Rincón, Sonia Koteich-Khatib, Francisco López-Carrasquero (Venezuela)

79

ANÁLISIS MECÁNICO DEL COMPUESTO POLIETILENO ALUMINIO REFORZADO CON FIBRAS CORTAS DE FIQUE EN DISPOSICIÓN BIDIMENSIONAL

(MECHANICAL ANALYSIS OF POLYETHYLENE ALUMINUM COMPOSITE REINFORCED WITH SHORT FIQUE FIBERS AVAILABLE A IN TWO-DIMENSIONAL ARRANGEMENT)

Miguel Hidalgo, Mario Muñoz, Karen Quintana (Colombia)

89

EVALUACIÓN DE LOS MECANISMOS DE CORROSIÓN PRESENTES EN LAS LÍNEAS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO Y GAS UBICADAS EN EL NORESTE DE VENEZUELA

(EVALUATION OF CORROSION MECHANISMS PRESENT IN GAS AND OIL PIPELINES AT NORTHEASTERN VENEZUELA)

José Biomorgi, Samuel Hernández, Jairo Marín, Erik Rodríguez, Milton Lara, Alfredo Vilorio (Venezuela)

96

PREPARACIÓN Y EVALUACION MEDIANTE OXIDACIÓN CÍCLICA A 700°C DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS Ni-P Y Ni-P-MAGNETITA

(PREPARATION AND EVALUATION BY CICLIC OXIDATION AT 700°C OF ELECTROLESS Ni-P AND Ni-P-MAGNETITE COATINGS)

Jacqueline Corredor Acuña y Félix Echeverría Echeverría (Colombia)

107

INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LAS CAPAS ANÓDICAS EN LA VIDA A FATIGA

(INFLUENCE OF THICKNESS OF LAYERS ANODE IN THE FATIGUE LIFE)

Mar Toledano, Paula Torres, Mari Ángeles Arenas, Ana Conde (España)

121

SINERGIA EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x SOBRE

FERRITAS Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄

(*SYNERGY IN THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x OVER Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄ FERRITES*)

Sarah Briceño, Vicente Sagredo, Hector Del Castillo (Venezuela)

129

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DIFUSIÓN EN HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO CON TURBA Y ALMIDÓN VIA CALENTAMIENTO CONVENCIONAL Y BAJO RADIACIÓN MICROONDAS

(*STUDY OF THE DIFFUSION KINETICS IN HYDROGELS SYNTHESIZED FROM ACRYLAMIDE-CO-ACRYLIC ACID WITH PET AND STARCH BY CONVENTIONAL HEATING AND RADIATION MICROWAVES*)

Neudys González, José Luis Prin, José Luis Benítez, Arnaldo Ramírez, Alexander García, Marvelis Ramírez, Marcos Sabino y Blanca Rojas de Gáscue (Venezuela)

136

Instrucciones para Autores

145

Información sobre la Revista

151

EDITORIAL

La *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* arriba a su volumen 32, número 1 (primer semestre del año 2012) celebrando **31 años de actividad ininterrumpida desde 1981**. La colección entera de la *RLMM* se encuentra digitalizada y a disposición de todos de manera gratuita en nuestra página web:

www.rlmm.org

En este nuevo número ofrecemos 14 artículos regulares más un artículo invitado. Todos los artículos, como es costumbre de la *RLMM*, fueron sometidos a la consideración y arbitraje de tres expertos de al menos dos países iberoamericanos para su revisión y evaluación.

El nuevo formato de nuestra página web diseñado por nuestro web master, el Dr. Arnaldo Lorenzo, ya se ha consolidado y la *RLMM* está atrayendo cada vez más lectores y usuarios (del orden de 1300 visitantes mensuales para agosto de 2011). Les invitamos a visitar nuestras secciones de estadísticas de visita en donde podrán encontrar discriminados por países a los usuarios de nuestra página web:

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

También es un placer felicitar a los autores de los artículos más visitados, cuyas respectivas estadísticas pueden revisarse en:

<http://www.rlmm.org/ojs-files/report-stats.php>

Es satisfactorio constatar que en la lista de los top 5, los archivos en PDF han sido descargados más de 800 veces desde que fueron publicados online. Estos logros son un reflejo del arduo trabajo que ha realizado el Equipo Editorial y en particular los Editores de Área, además de los árbitros, para poder aumentar la calidad y visibilidad de los artículos publicados en la *RLMM*.

Prof. Alejandro J. Müller S.

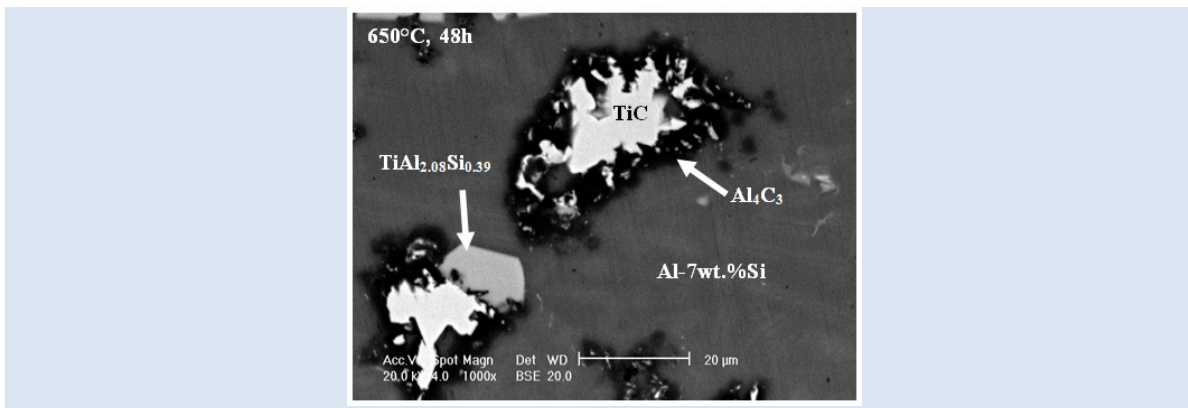
Editor en Jefe

EFECTO DEL Si EN LA ESTABILIDAD TÉRMICA DEL TiC EN ALUMINIO FUNDIDO

Victor H. López^{1*}, Andrew R. Kennedy², Rafael García¹, Jorge A. Verduzco¹

1: Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, A.P. 888, Morelia, Mich., C.P. 58000, México

2: Advanced Materials Research Group, School of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD, UK

* e-mail: composito@yahoo.com

RESUMEN

Con el propósito de valorar el efecto del Si en la estabilidad térmica del TiC en aluminio líquido, se incorporaron partículas de TiC en baños de aluminio de alta pureza y en una aleación Al-7%Si. Los materiales compuestos fueron sometidos a tratamientos térmicos en el intervalo de temperaturas entre 500°C y 1000°C por tiempos de 48 y 6 horas para la matriz de aluminio y la aleación, respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis de imágenes. Los resultados revelaron que el TiC reacciona lentamente en el estado sólido, pero la reacción se incrementa en el estado líquido con la temperatura a un máximo a 725°C y 800°C para el Al y la aleación, respectivamente. El resultado de la degradación del TiC en los baños de aluminio es la precipitación y crecimiento de intermetálicos Al-Ti y Al-Ti-Si en forma de bloques angulares y pequeños bloques de Al₄C₃. Estos últimos, envuelven las partículas remanentes de TiC cuando la degradación es severa. A temperaturas superiores a 725°C, la reacción entre el TiC y el Al para formar TiAl₃ y Al₄C₃ disminuyó y entre 800°C y 1000°C, la disolución del TiC en Al produce principalmente Al₄C₃ en menores cantidades conforme la temperatura se incrementa. En la aleación Al-7%Si, esta tendencia se observó a temperaturas superiores a 800°C. Los análisis por espectroscopía de rayos X de los intermetálicos formados en la aleación y difracción de rayos X de las muestras tratadas térmicamente indicaron una composición promedio TiAl_{2.39}Si_{0.39} con la estructura cristalina del intermetálico TiAl₃. La comparación de las fracciones de TiC remanentes en los baños de aluminio revelan que el Si acelera la cinética de la reacción de disolución del TiC y que el mecanismo es diferente a “bajas” y “altas” temperaturas.

Palabras Claves: Compuestos, aluminio, TiC, reactividad, Al₄C₃

EFFECT OF Si ON THE THERMAL STABILITY OF TiC IN MOLTEN ALUMINIUM

ABSTRACT

In order to assess the effect of Si on the thermal stability of TiC in molten Al, TiC particles were incorporated into Al melts of high purity and Al-7wt.%Si. The composites were heat treated between 500°C and 1000°C and held at temperature for 48 and 6 h for the pure Al matrix and the Al-7wt.%Si alloy, respectively. The samples were characterised by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and image analysis. The findings revealed that TiC slowly reacts in solid state, but the reactivity increases in liquid state with temperature to a maximum at 725°C and 800°C for pure Al and the Al-7wt.%Si alloy, respectively. The degradation of TiC particles in the Al melts resulted in the precipitation and growth of intermetallics into blocky shapes and little blocks of Al₄C₃. The latter phase was seen to coat the remaining TiC particles in heavily reacted samples. At temperatures larger than 725°C, the reaction between TiC and Al to form TiAl₃ and Al₄C₃ decreased and between 800°C and 1000°C, dissolution of TiC in Al produces Al₄C₃ in decreasing levels as the temperature increases. In the Al-7wt.%Si alloy, this tendency was observed at temperatures larger than 800°C. Energy dispersive X-ray analysis of the intermetallics formed in the Al-7wt.%Si alloy and X-ray patterns of the heat treated samples indicated an average composition of TiAl_{2.39}Si_{0.39} with the crystalline structure of the TiAl₃ phase. Comparison of the remaining TiC fractions in the Al melts reveal that Si enhances the kinetics of the dissolution of TiC and that the mechanism is different at “low” and “high” temperatures.

Keywords: metal matrix composites, aluminium, TiC, reactivity, Al₄C₃.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica (CMM) son materiales ingenieriles muy atractivos ya que combinan la ductilidad de los metales “blandos” con la rigidez y dureza de los refuerzos cerámicos. El refuerzo puede variar en tipo y cantidad, de tal manera que las propiedades físicas y mecánicas se pueden ajustar a necesidades específicas. El aluminio y sus aleaciones son materiales frecuentemente usados como matrices para acomodar refuerzos cerámicos debido a su ligereza, dando como resultado CMM con alta resistencia específica.

Debido a su costo, cerámicos como el SiC y el Al_2O_3 han sido ampliamente usados para reforzar matrices de aluminio [1]. La elección de la pareja matriz-refuerzo debe contemplar aspectos de mojado y reactividad. En términos de mojado, una buena afinidad entre el metal líquido y el refuerzo sólido significa una unión íntima adecuada, en donde es preferible que no exista reacción entre fases o si la hay que sea mínima, de tal modo que la interfase sea sana. La buena combinación de ambos aspectos, mojado y reactividad, garantiza una eficiente transferencia de carga a través de la interfase, de la matriz hacia el refuerzo, lo que conduce a un comportamiento mecánico óptimo. En este escenario, el mojado del Al por el Al_2O_3 es pobre y por otro lado, el SiC reacciona fácilmente con el Al líquido formando el Al_4C_3 en la interfase matriz/refuerzo, el cual es un compuesto frágil e higroscópico. Para este caso, altos contenidos de silicio son utilizados para evitar la reacción [2-5].

Por otro lado, el TiC se ha utilizado cada vez más como refuerzo en el aluminio [6-9]. Esto es debido a sus propiedades físicas y mecánicas, pero también debido al buen mojado con el aluminio y sus aleaciones [10], lo cual resulta en una unión de la interfase fuerte [8] dando lugar a CMM que presentan mayores incrementos en resistencia y rigidez que las adiciones equivalentes de SiC [6].

A pesar de sus bondades, el TiC también se degrada en aluminio líquido y los productos de reacción son Al_3Ti y Al_4C_3 . En el caso del aluminio puro, la reacción es lenta y se requieren tiempos prolongados de contacto (48 h a 700°C) para que el grado de disolución sea considerable [11], caso contrario al comportamiento del SiC en donde en tiempos muy cortos (1 h a 700°C) se observa el mismo nivel de

degradación [4]. Otra diferencia, es que el SiC se degrada más rápido con el incremento de la temperatura, mientras que el TiC parece ser estable a mayores temperaturas. No obstante, la revisión de la literatura indica que existen discrepancias en cuanto a la temperatura arriba de la cual el TiC es estable en el aluminio líquido, con temperaturas variando entre 693 y 1177°C [5, 11-15]. Además, se ha reportado que la presencia de silicio en el aluminio acelera notablemente el proceso de degradación del TiC [16-17]. Este trabajo compara la estabilidad térmica de partículas de TiC en aluminio puro y en una aleación Al-7%Si por medio de un acercamiento experimental.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se fabricó un CMM mediante la adición de 10%masa de partículas angulares de TiC en aluminio (99,9%) y en una aleación Al-7%Si. La adición de las partículas se realizó con la ayuda de un fundente base K-Al-F. Detalles del proceso se pueden consultar en [18]. Las partículas de TiC estuvieron en contacto con los baños fundidos a temperaturas de 760 y 700°C para el aluminio y la aleación Al-7%Si respectivamente por no más de 10 minutos antes de ser vaciados en moldes de acero de 10 mm de diámetro. Las piezas fueron cortadas en secciones de 10 mm de longitud para su uso experimental.

Para evaluar la estabilidad de las partículas de TiC en el Al y la aleación Al-7%Si a altas temperaturas, las muestras fueron colocadas en un horno precalentado. Para la matriz de Al los tratamientos térmicos se realizaron entre 600 y 1000°C por 48 h. Para la aleación, se evaluaron temperaturas entre 500 y 1000°C por 6 h. Después del tratamiento térmico, las muestras fueron sacadas del horno y enfriadas en aire a temperatura ambiente.

Los CMM y las muestras tratadas térmicamente fueron seccionadas para ser caracterizadas por microscopía y difracción de rayos X (DRX). La preparación metalográfica fue realizada usando alcohol metílico en lugar de agua para evitar la remoción de Al_4C_3 que pudiera estar presente.

La caracterización metalográfica fue realizada en un microscopio electrónico de barrido Jeol 6400 equipado con un analizador por espectroscopía de rayos X por dispersión en la energía (EDX, por sus siglas en inglés), el cual fue utilizado para calcular la composición aproximada de los productos de

reacción en las muestras tratadas térmicamente. Los análisis por DRX fueron realizados en muestras planas pulidas a espejo en un difractómetro Siemens D500 con radiación $\text{CuK}\alpha$ para 2θ de 20° a 90° con pasos de $0,01^\circ$ y 3 s en cada paso. Los patrones fueron comparados con estándares para identificar las fases presentes en las muestras.

Las imágenes digitales de las microestructuras de las muestras fueron capturadas en modo de electrones retrodispersados. La metalografía cuantitativa fue realizada utilizando el programa Scion Image Analysis, con el cual se contrastaron las fases presentes de manera individual y se midió el porcentaje de área de cada fase. Esta técnica es conocida como el método de segmentación y fue aplicada en muestras con poca reactividad (donde solo había TiC, Al y Al_4C_3). Para las otras muestras, no fue posible separar el nivel de grises entre el TiC y TiAl_3 , por lo que para obtener mediciones confiables se usó un método por deconvolución [19]. Para la matriz Al-7%Si, el contraste entre fases permitió usar el método de segmentación

independientemente del grado de reactividad. Para reportar una cuantificación representativa, se usaron como mínimo 6 imágenes por muestra a 100X con una distancia de trabajo de 15 mm, lo que equivale a un área total de $4,8 \text{ mm}^2$. Para estandarizar el procedimiento de cuantificación, los parámetros operativos del microscopio se mantuvieron fijos.

3. RESULTADOS

3.1 Microestructura de los CMM

Se encontró que las partículas de TiC estaban distribuidas bastante homogéneamente en los CMM fabricados, sin embargo, se encontraron predominantemente en las regiones interdendríticas y rodeadas de Si eutéctico para el caso de la matriz Al-7%Si. La Figura 1 muestra una micrografía de cada material, en donde se aprecia que después de 10 minutos a 760°C y 700°C , seguido por un enfriamiento rápido, no hay evidencia de productos de reacción ni en la matriz ni en la interfase. Los patrones de DRX confirmaron esta observación.

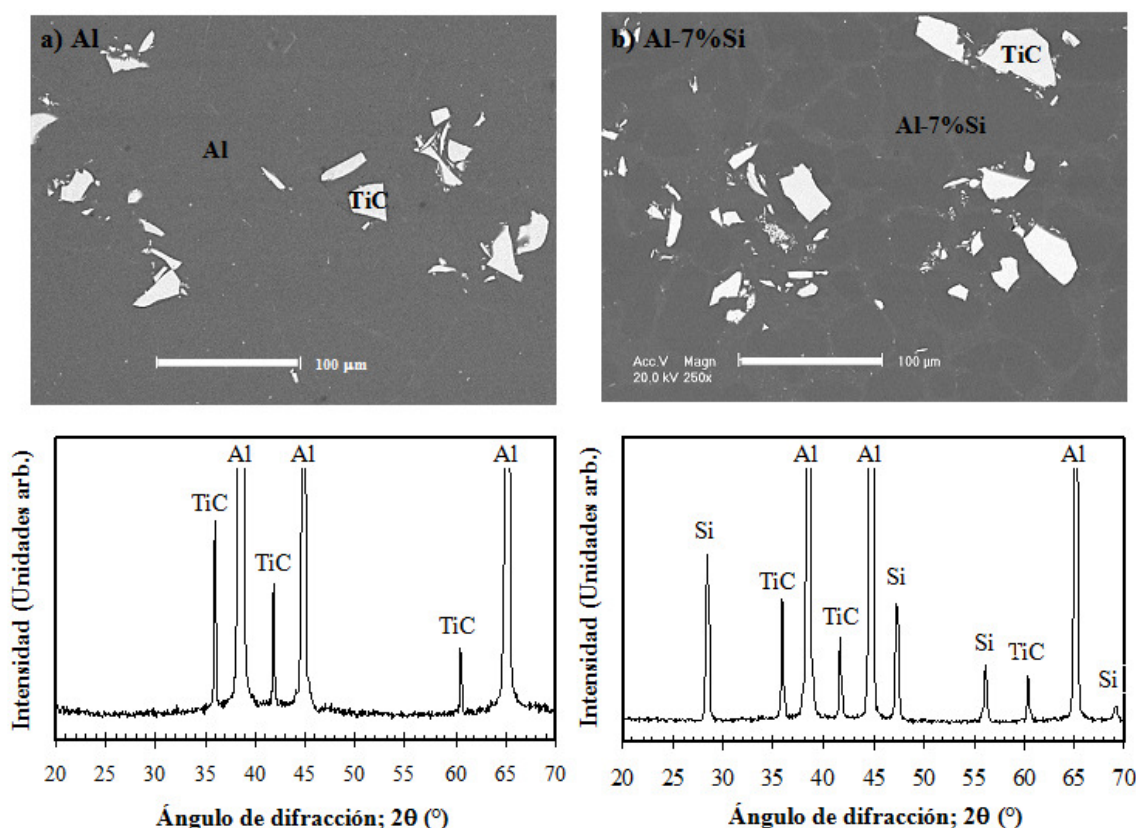


Figura 1. Imágenes de los CMM obtenidos y sus patrones de difracción de rayos X.

3.2 Caracterización microestructural de las muestras tratadas térmicamente

La Figura 2 muestra el resultado del tratamiento térmico de los CMM a temperaturas inferiores al punto de fusión. Para el CMM de matriz de Al fue necesario observar a altos aumentos para apreciar las fases que se forman en la superficie de las partículas, las cuales indican las flechas. Con respecto al CMM de matriz Al-7%Si, la microestructura observada en estado sólido después de 6 h a 500 y 550°C fue esencialmente la del CMM obtenido inicialmente, ya que no se observó la aparición de nuevas fases. Sin embargo, en estado semilíquido (Fig. 2b) las partículas de TiC han comenzado a reaccionar, apareciendo pequeños bloques junto a las partículas de TiC además de una fase oscura que rodea parcialmente las partículas.

Las micrografías a) y b) de la Figura 3 revelan que cuando las muestras fueron tratadas térmicamente en estado líquido, el nivel de degradación del TiC incrementó notablemente, dando lugar a la formación de bloques grandes y angulares acompañados por una fase negra que se precipita en la interfase partícula/matriz. De acuerdo a los análisis por EDX, para el CMM de matriz de Al, los productos de la reacción son Al_3Ti y Al_4C_3 para la fase clara y negra, respectivamente. Para el CMM de matriz Al-7%Si, la fase clara corresponde a un intermetálico complejo Al-Ti-Si con la composición aproximada $\text{TiAl}_{2.14}\text{Si}_{0.38}$ (composición promedio de los análisis realizados en las muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas). La morfología de los intermetálicos indica que el límite de solubilidad del Ti en las matrices ha sido excedido. La caracterización microestructural reveló que después de cierta temperatura, el grado de reactividad en ambos sistemas disminuyó, como se aprecia en la Figuras 3 c) y d), en donde la presencia de bloques de intermetálico es nula y únicamente se observaron éstos, pero con una forma acicular. Aunque en menor cantidad, la fase negra está presente a 900 °C y se observó que disminuye a mayores temperaturas.

El progreso de la reacción también fue seguido por medio de DRX. Los resultados se muestran en la Figura 4. Los patrones para las muestras tratadas a 600 y 650°C fueron muy parecidos al patrón del compuesto obtenido con la matriz de Al, al igual que la muestra tratada a 500°C para la aleación, indicando que los niveles de reacción observado en

el microscopio están por debajo del límite de resolución del instrumento, aproximadamente 1-2% peso. Entre 675 y 750°C, la presencia de las fases Al_3Ti y Al_4C_3 fue confirmada con certeza para el CMM de matriz de aluminio puro, mientras que para el CMM de matriz Al-7%Si aparecieron picos a 600°C que no pudieron ser identificados con los archivos JCPDS. Las observaciones realizadas en el microscopio sugieren que estas reflexiones muy probablemente correspondan al intermetálico formado a esta temperatura, pues no se observó alguna otra fase además de las ya identificadas. Para esta temperatura, a pesar de que se observó la presencia de Al_4C_3 , sus reflexiones no están presentes en el difractograma. A partir de los patrones de DRX no se puede realizar un análisis cuantitativo, ya que se observaron orientaciones preferenciales en varias muestras para diferentes reflexiones.

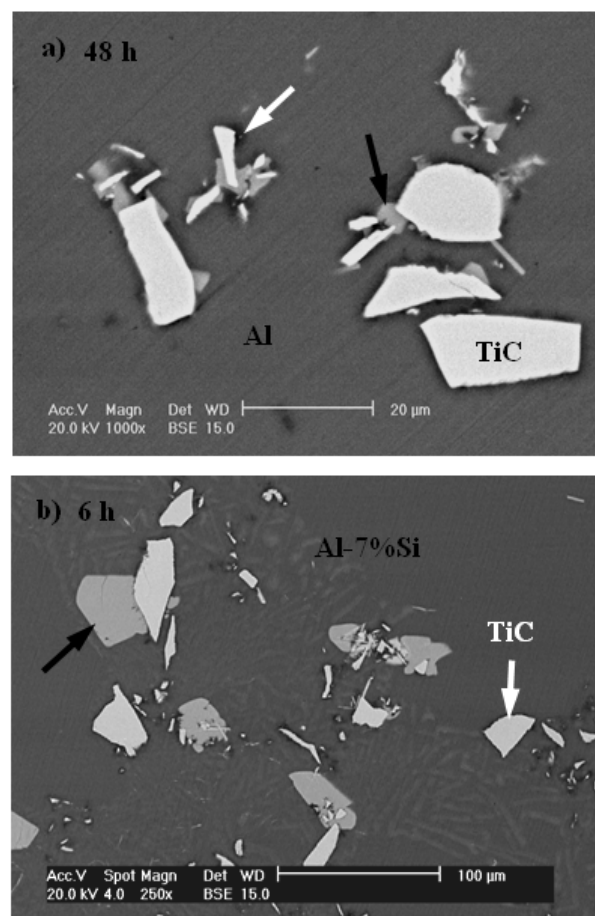


Figura 2. Detalle de las microestructuras de muestras tratadas térmicamente a 650°C; a) en estado sólido para el Al y b) en estado semilíquido para la aleación Al-7%Si.

En la muestra del CMM con la matriz de aleación Al-7%Si tratada a 700°C, se detectó la presencia de Al_4C_3 acompañado de una disminución notable en la intensidad de los picos de TiC, además de un incremento correspondiente en la reflexión principal de la fase no identificada. A 800°C, la intensidad de los picos de TiC disminuyó a tal grado que las reflexiones (222) y (200) desaparecieron. En las muestras tratadas a 900 y 1000°C, la fase no identificada aún se detectó por DRX mas no así el Al_4C_3 . Las tres principales reflexiones del TiC están presentes en estas muestras.

Con el propósito de confirmar las mediciones por EDX e identificar las reflexiones no etiquetadas en los difractogramas, se mezclaron polvos elementales

de Ti, Al y Si con la composición promedio del intermetálico. La mezcla fue compactada y calentada a 700°C por 3 h en Ar. La mezcla fue posteriormente pulverizada y analizada en el difractómetro. El patrón obtenido se compara en la Figura 5 con una muestra de compuesto altamente degradada. Los picos del intermetálico Ti-Al-Si difractan en las mismas posiciones que los picos no identificados del CMM. La comparación del intermetálico ternario con el estándar del intermetálico Al_3Ti reveló que el primero tiene la misma estructura cristalina que el segundo pero con los picos desplazados ligeramente a mayores ángulos de reflexión.

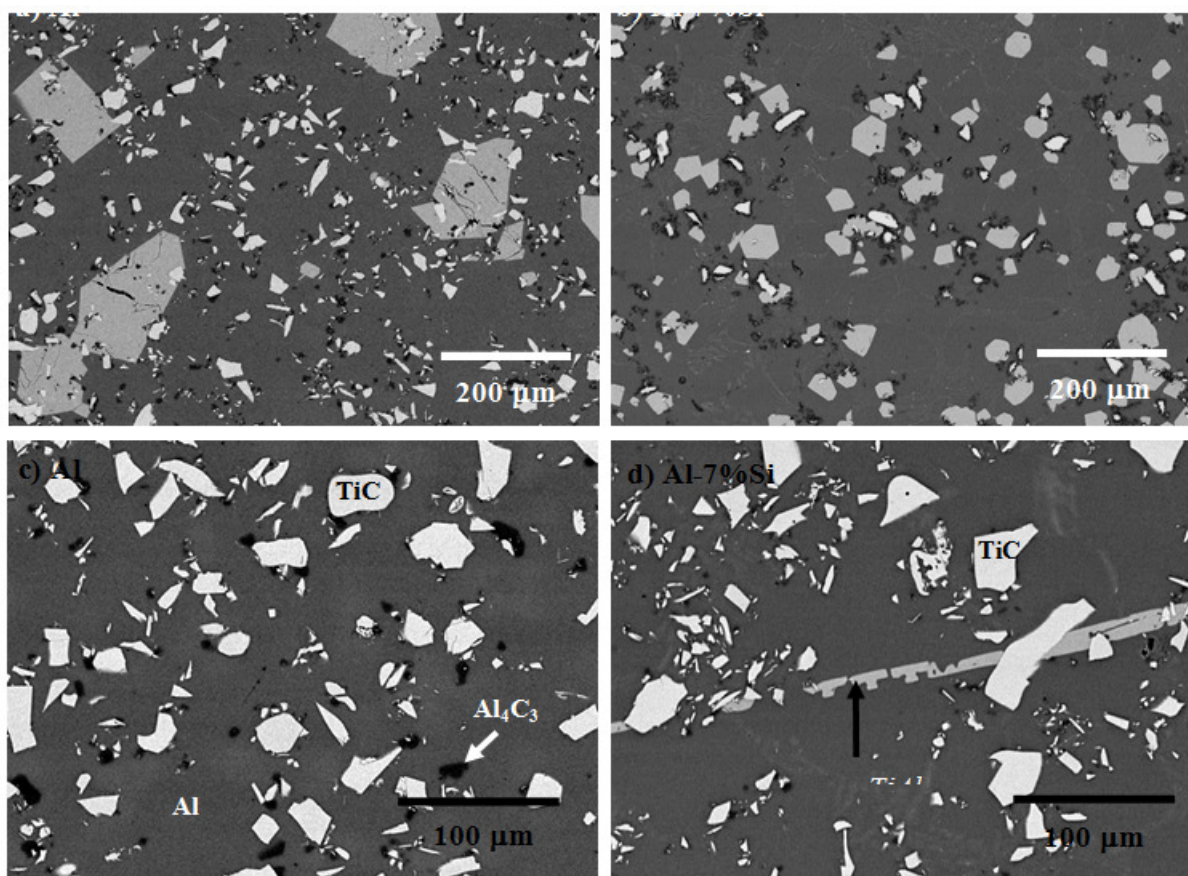


Figura 3. Microestructura de los CMM tratados térmicamente a 700°C (a y b) y 900°C (c y d).

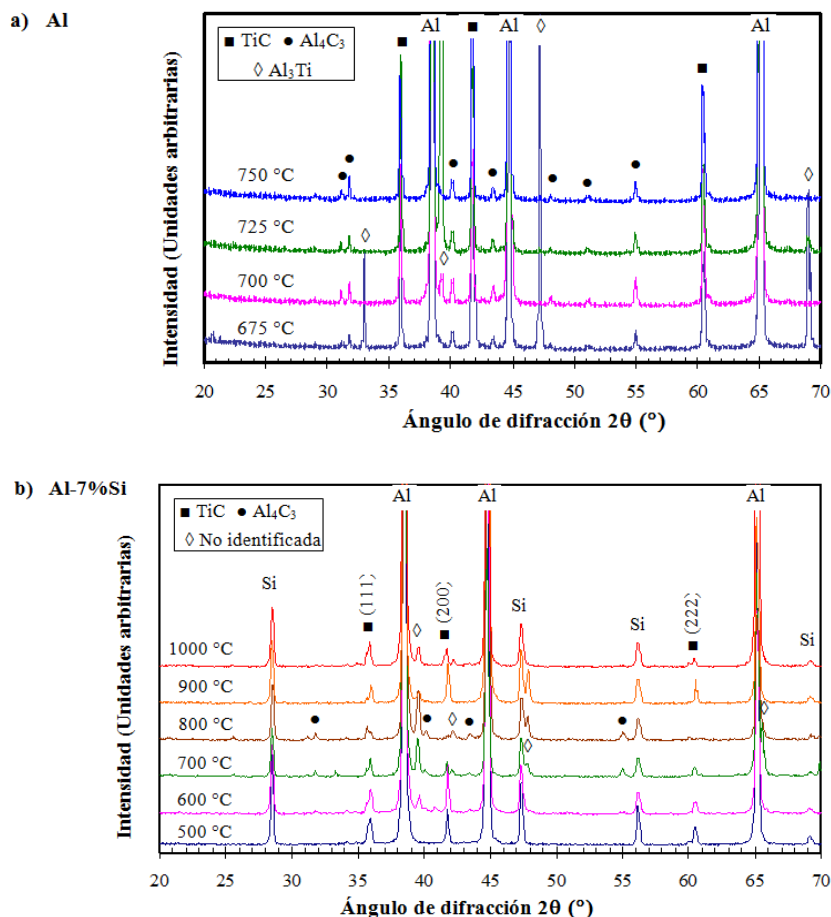


Figura 4. Patrones de DRX para los CMM tratados térmicamente, a) entre 675 y 950°C por 48 h y b) entre 500 y 1000°C por 6 h.

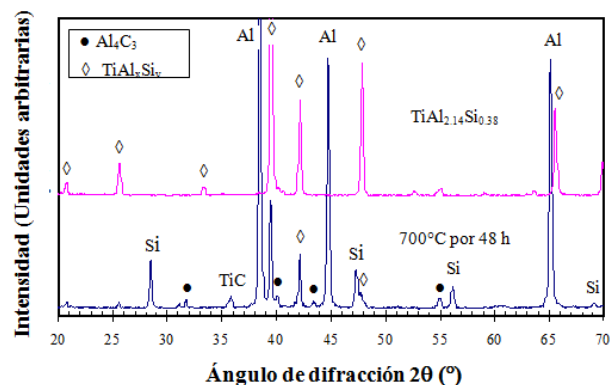
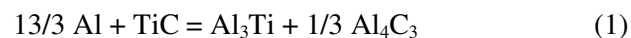


Figura 5. Comparación de los patrones de DRX de un CMM tratado térmicamente a 700°C por 48 h con una mezcla Ti-Al-Si con la relación estequiométrica TiAl_{2.14}Si_{0.38} calentado a 700°C por 3 h.

3.3 Cuantificación de fases

La cuantificación de fases mostró algunas inconsistencias en las fracciones de área medidas,

esto debido principalmente a efectos de sedimentación de las partículas de TiC cuando las matrices están en estado líquido durante los diferentes tiempos de los tratamientos térmicos. Por lo tanto, se realizó un tratamiento de normalización para eliminar estas discrepancias. El procedimiento asume que la reacción que ocurre para el TiC estequiométrico es;



De tal manera que todo el carbono forma Al₄C₃, lo cual es razonable pues la solubilidad del C en el Al es muy baja, por ejemplo 1,3x10⁻³ ppm a 660°C y 8,8 ppm a 982°C [20-22]. Conociendo las masas de TiC y Al₄C₃ a cualquier tiempo, t, la cantidad inicial de TiC antes de la reacción, TiC_[0], puede ser calculada a partir de;

$$\text{TiC}_{[0]} = \text{TiC}_{[t]} + 1,25 \text{ Al}_4\text{C}_{3[t]} \quad (2)$$

Así, la cantidad de TiC presente puede ser expresada como una relación de la cantidad presente a cualquier tiempo, t , comparada con la cantidad original, $TiC_{[t]}/TiC_{[0]}$. Los datos normalizados se presentan en las gráficas de la Figura 6. Está claro que a partir de 650°C y 600°C hacia arriba, hay una reducción consistente en la fracción de partículas de TiC remanentes hasta que se observan mínimos alcanzados a 725°C y 800°C para los CMM de matriz de Al y de Al-7%Si respectivamente. Es evidente que en este intervalo de temperaturas, el avance de la reacción es por mucho mayor para la aleación. Más allá de este punto, y hasta 800°C, la fracción de TiC degradada en Al disminuye

agudamente para permanecer aproximadamente constante en 90% a 950°C. A 1000°C la fracción de TiC remanente es cercana a la unidad. Para el CMM de matriz Al-7%Si, arriba de 800°C y hasta 1000°C, la fracción de TiC remanente es alta, aproximadamente 91%, pero no parece acercarse a la unidad. Por otro lado, la concentración de productos de reacción es, en términos generales, inversamente proporcional a la fracción de TiC remanente. Sin embargo, esta tendencia no es seguida por el Al_3Ti de 750 a 950°C en Al puro, en cambio, el intermetálico binario está presente por debajo del nivel esperado a 750°C y casi desaparece a 775°C y a mayores temperaturas.

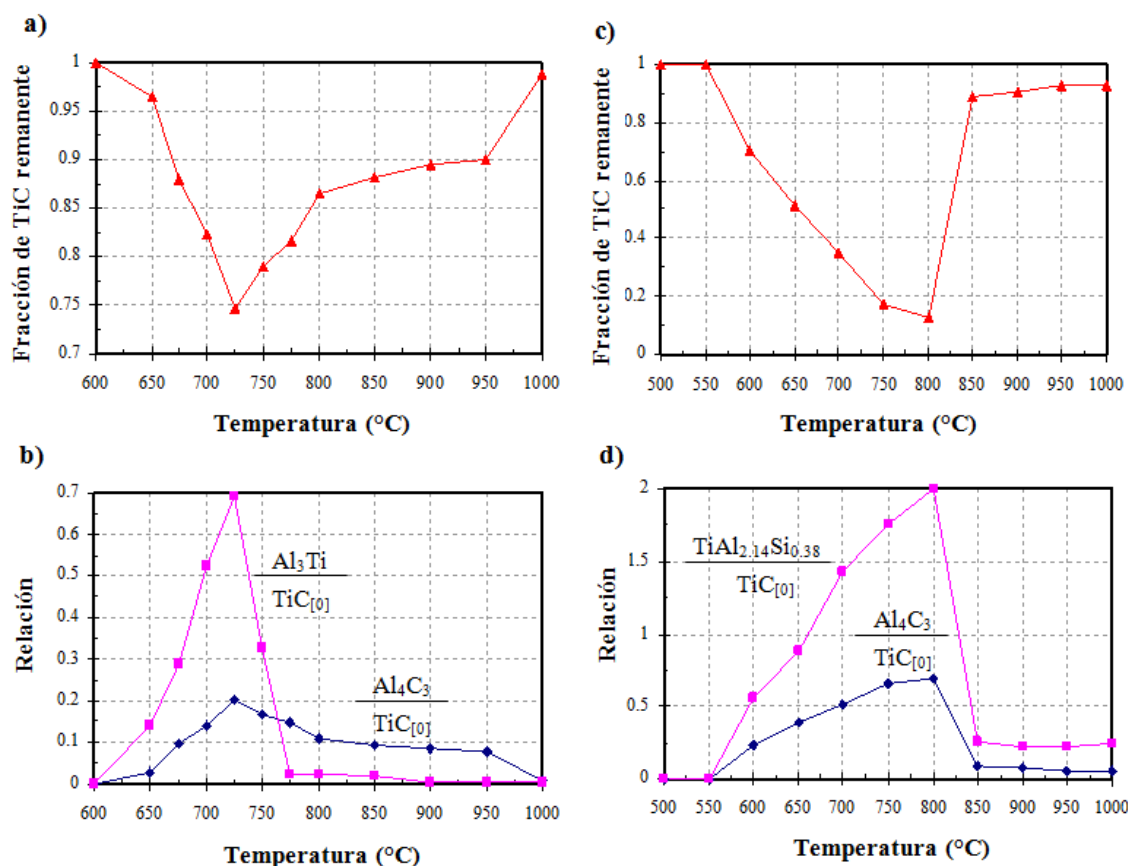


Figura 6. Cuantificación de la reacción; a) y c) fracción de TiC remanente y b) y d) relación de los productos de reacción con la concentración inicial de TiC. Izquierda (a y b); matriz de Al y derecha (c y d) matriz Al-7%Si.

4. DISCUSIÓN

El tratamiento térmico de los CMM en estado sólido dio lugar a leves signos de reacción. Se sabe, que la degradación del TiC ocurre muy lentamente en este estado [23-25] y se requieren tiempos muy prolongados de hasta 496 h a 640°C para producir cantidades importantes de productos de reacción en

Al puro [24]. En el estado líquido, se midieron niveles de reacción notables, incrementando con la temperatura hasta 725°C, en donde se presentó la más alta degradación de partículas de TiC. En el sistema con Al puro [5, 26] se observó un máximo en la reactividad a 750°C, lo cual es cercano a lo encontrado en el presente estudio, donde el TiC se

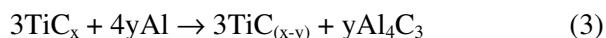
descompone para formar Al_3Ti y Al_4C_3 .

De acuerdo a la termodinámica, existe un punto invariante de cuatro fases entre el Al, Al_4C_3 , Al_3Ti y el TiC a 693°C [27] 754 y 797°C [12] y 812°C [5] de acuerdo a diferentes autores. Frage *et al.* [27] propusieron que exponiendo TiC estequiométrico a 727°C resulta en difusión de C de la estructura TiC_x hasta que $x=0,885$. En el presente estudio, Al_4C_3 y bloques grandes de Al_3Ti estuvieron presentes hasta 750°C y aunque en menor cantidad, estas fases se detectaron también a 800°C, lo cual indica que los hallazgos del presente trabajo coinciden más con las referencias [12] y [26] para la transformación invariante.

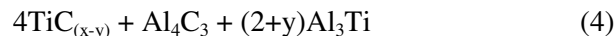
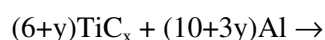
Los resultados mostraron que el TiC es parcialmente estable arriba de 775°C siendo el Al_4C_3 el principal producto de la reacción, estando presente en bajos y decrecientes niveles conforme la temperatura del tratamiento térmico se incrementó, indicando que la reacción está ocurriendo muy lentamente. La ausencia de bloques grandes o pequeños en las microestructuras sugiere que los límites de solubilidad no han sido excedidos a las temperaturas del tratamiento y que los intermetálicos aciculares se formaron durante el enfriamiento.

La evidencia microestructural sugiere que la estequiometría del carburo reactivo cambia durante el tratamiento térmico a temperaturas por encima de 775°C y que se forman carburos con diferentes estequiometrías. Es sensato asumir que ya que es el Al_4C_3 el producto y no junto con el intermetálico, es la fracción de carbono, x , la que se reduce durante el tratamiento térmico. A 800°C y por encima, parecería que la difusión del carbono ocurre para formar Al_4C_3 y TiC_x donde $x<1$. Puede ser que este proceso alcance rápidamente el equilibrio o que el proceso sea mucho más lento que la reacción por debajo de esta temperatura. Frage *et al.* [27] y Viala *et al.* [26] propusieron este tipo de comportamiento en el sistema Al-TiC.

Así, se puede concluir que cuando las partículas de TiC están en contacto con Al líquido arriba de 775°C y hasta 1000°C, el mecanismo de la reacción se puede describir ya sea por;



o por,



donde x es aproximadamente 1. En este estudio, la reacción (4) es el mecanismo más probable que esté ocurriendo. A $T>775^\circ\text{C}$ una cantidad de Ti es disuelta del TiC hasta que una composición de equilibrio se establezca en el líquido. Durante el enfriamiento y la solidificación, la solubilidad del Ti en el Al se reduce lo que da lugar a la precipitación de Al_3Ti con una morfología acicular. Mientras tanto, el C se disuelve y llega un punto en que difunde de la estructura del TiC hasta que se alcanza un $\text{TiC}_{(x-y)}$ en equilibrio para una temperatura dada. El valor de $(x-y)$ se aproxima a la unidad conforme la temperatura se incrementa.

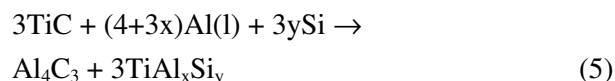
Con respecto al CMM con la matriz de aleación Al-7%Si, se observó un comportamiento similar al sistema con Al puro, en donde la reactividad exhibió un máximo a 800°C. La disolución de TiC en una aleación Al-7%Si fue previamente reportada [16-17], dando lugar a la formación de Al_4C_3 y un intermetálico complejo Ti-Al-Si. En este trabajo, la composición aproximada para este compuesto fue $\text{TiAl}_{2,14}\text{Si}_{0,38}$. Las similitudes encontradas en ambos sistemas son evidentes pero está claro que la presencia de Si acrecienta la actividad química de tal forma que la cinética de disolución del TiC se incrementa sobremanera. Por ejemplo, a 700°C se encontró que después de 48 h, 17,7% del TiC había reaccionado en Al puro, mientras que en Al-7%Si después de tan solo 6 h, 61% de las partículas de TiC habían reaccionado.

Arriba del punto eutéctico (577°C) y por debajo de 850°C, la disolución de TiC en Al-7%Si es rápida y procede por la difusión de Ti y C en el líquido y cuando los límites de solubilidad son excedidos, ocurre la precipitación de los productos de reacción. El C tiene muy baja solubilidad en Al fundido y la adición de Si reduce la solubilidad del Ti [28] y C [22] en el Al líquido. Esto conduce a una rápida saturación local y la precipitación de intermetálicos Ti-Al-Si y Al_4C_3 en la interfase partícula-matriz. El comportamiento es similar en el Al puro excepto que la solubilidad del Ti es mayor y los intermetálicos crecen más grandes, mientras que en la matriz Al-7%Si, la nucleación en lugar del crecimiento parece ser favorecida.

Después de permanecer a 850°C y a más alta temperatura, los niveles de TiC remanente son altos, pero al igual que en el Al puro, el Al_4C_3 también fue

detectado. Sin embargo, en este caso la fracción de TiC es casi constante hasta 1000°C.

En la aleación Al-7%Si, las partículas de TiC no son estables a una temperatura igual y por debajo de 800°C y reaccionan de acuerdo a;



A temperaturas mayores a 800°C, un mecanismo análogo como el propuesto para el Al puro es posible que ocurra con la aleación Al-7%Si.

Se debe de tener cuidado con la interpretación del comportamiento de la reacción en la Figura 6 para la disolución del TiC en Al y Al-7%Si a temperaturas por arriba de 775°C y 800°C, respectivamente. El proceso de normalización considera que las reacciones (1) y (2) ocurren en el intervalo de temperaturas estudiado. Sin embargo, el análisis de los resultados indica que el TiC es parcialmente estable arriba de estas temperaturas de acuerdo a la reacción (4). Esto sugiere que la fracción de TiC puede ser alta y aproximadamente constante.

5. CONCLUSIONES

Se encontró que el TiC reacciona lentamente en estado sólido y que la reacción se incrementa con la temperatura a un máximo a 725°C con Al puro. A temperaturas mayores, la reactividad disminuye. El comportamiento es similar cuando las partículas se encuentran en una aleación Al-7%Si. En este caso, el TiC reacciona rápidamente arriba de 600°C y la cinética de la reacción se incrementa a un máximo a 800°C.

Entre las temperaturas de 800 y 1000°C, la disolución del TiC en Al puro produce únicamente Al_4C_3 a niveles que disminuyen conforme la temperatura se incrementa. En la aleación Al-7%Si, a 850°C y a temperaturas mayores, la velocidad de reacción de las partículas de TiC se reduce dramáticamente y no se forman bloques de intermetálicos a pesar de que pequeñas cantidades de Al_4C_3 están presentes en la microestructura.

El mecanismo de disolución a temperaturas mayores de 775°C es diferente del observado a bajas temperaturas y resulta principalmente en la formación de Al_4C_3 . Este hecho concuerda con las teorías que proponen que el TiC con alta estequiometría no está en equilibrio en baños de Al

y, por lo tanto, el C difunde de la estructura hasta alcanzar una composición hipostequiométrica lo cual resulta en la precipitación de Al_4C_3 y de la fase acicular Al_3Ti . La precipitación del intermetálico ocurre durante el enfriamiento y la solidificación. La evidencia experimental sugiere que un mecanismo similar ocurre cuando el TiC está en una aleación Al-7%Si.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido por parte de CONACyT y la CIC de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

V. H. López dedica con devoción y amor este manuscrito a la memoria de su madre Rosa López Morelos (q.e.p.d. 1934-2011).

7. REFERENCIAS

- [1]. Miracle DB. Compos. Sci. Technol. 2005; 65 (15-16): 2526-2540.
- [2]. Viala JC, Bosselet F, Laurent V, Lepetitcorps Y. J. Mater. Sci. 1993; 28 (19): 5301-5312.
- [3]. Lloyd DJ. Compos. Sci. Technol. 1989; 35 (2): 159-179.
- [4]. Lloyd DJ, Lagace H, McLeod A, Morris PL. Mater. Sci. Eng. A 1989; 107: 73-80.
- [5]. Viala JC, Peronnet, M., Bosselet, F., Bouix, J. "Chemical compatibility between aluminum base matrices and light refractory carbide reinforcements". En: Proc. ICCM12. Cambridge, UK, 1999, 739-747.
- [6]. Kennedy AR, Karantzalis AE, Wyatt SM. J. Mater. Sci. 1999; 34 (5): 933-940.
- [7]. Albiter A, Leon CA, Drew RAL, Bedolla E. Mater. Sci. Eng. A 2000; 289 (1-2): 109-115.
- [8]. Kennedy AR, Wyatt SM. Compos. Part A 2001; 32 (3-4): 555-559.
- [9]. Contreras A, Salazar M, Leon CA, Drew RAL, Bedolla E. Mater. Manuf. Proc. 2000; 15 (2): 163-182.
- [10]. Leon CA, Lopez VH, Bedolla E, Drew RAL. J. Mater. Sci. 2002; 37 (16): 3509-3514.
- [11]. Kennedy AR, Weston DP, Jones MI. Mater. Sci. Eng. A 2001; 316 (1-2): 32-38.
- [12]. Svendsen L, Jarfors A. Mater. Sci. Technol. 1993; 9 (11): 948-957.
- [13]. Kennedy AR, Weston DP, Jones MI, Enel C. Scr. Mater. 2000; 42 (12): 1187-1192.
- [14]. Nukami T, Flemings MC. Metall. Mater. Trans. A 1995; 26 (7): 1877-1884.
- [15]. Banerji A, Reif W. Metall. Trans. A 1986; 17A:

- 2127-2137.
- [16]. Mohanty PS, Gruzleski JE. *Scr. Metall. Mater.* 1994; 31 (2): 179-184.
- [17]. Mohanty PS, Gruzleski JE. *Acta Metall. Mater.* 1995; 43 (5): 2001-2012.
- [18]. Kennedy AR, McCartney DG, Wood JV "Homogeneous metal matrix composites produced by a modified stir-casting technique". En: *Synthesis and processing of lightweight metallic materials*. Las vegas, Nevada, USA, 1995, 261-274.
- [19]. Moldovan G, Brown, PD, Harrison I. J. *Mater. Sci. Technol.* 2004; 20 16-20.
- [20]. Oden LL, McCune RA. *Metall. Mater. Trans. A* 1987; 18 2005-2014.
- [21]. Simensen CJ. *Metall. Mater. Trans. A* 1989; 20: 191.
- [22]. Jacquier C, Chaussende D, Ferro G, Viala JC, Cauwet F, Monteil Y. *J. Mater. Sci.* 2002; 37 (15): 3299-3306.
- [23]. Pandey AB, Mishra RS, Mahajan YR. *Mater. Sci. Eng. A* 1996; 206 (2): 270-278.
- [24]. Mitra R, Fine ME, Weertman JR. *J. Mater. Res.* 1993; 8 (9): 2370-2379.
- [25]. Satyaprasad K, Mahajan YR, Bhanuprasad VV. *Scr. Metall. Mater.* 1992; 26 (5): 711-716.
- [26]. Viala JC, Vincent C, Vincent H, Bouix J. *Mater. Res. Bull.* 1990; 25 (4): 457-464.
- [27]. Frage N, Frumin N, Levin L, Polak M, Dariel MP. *Metall. Mater. Trans. A* 1998; 29 (4): 1341-1345.
- [28]. Youdelis WV. *Met. Sci.* 1978; 12: 363-367.

Victor Hugo López Morelos, Ing. Mec., M.C., Ph D.

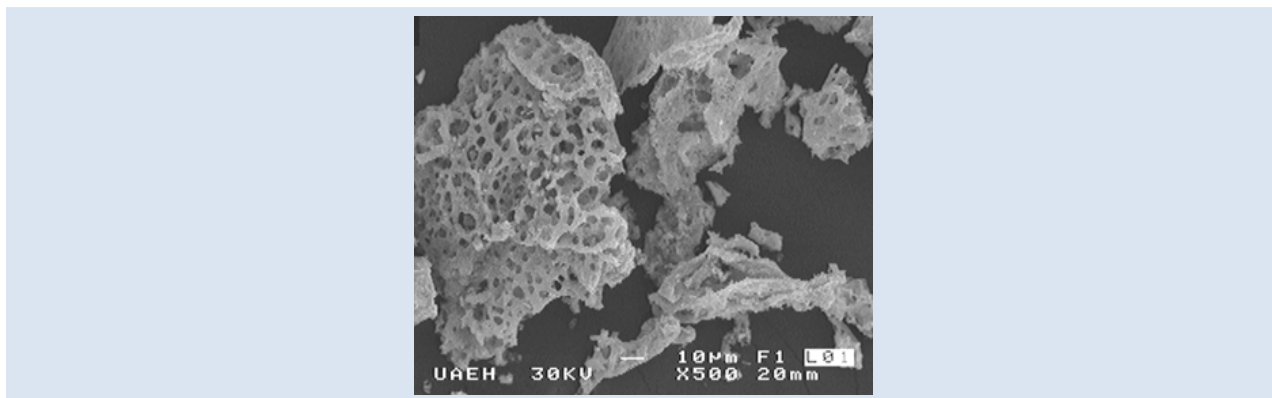
El Dr. Victor Hugo López Morelos se graduó de Ingeniero Mecánico de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (México) en 1995 y de Maestro en Ciencias (2000) en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la misma Universidad. Durante sus estudios de Maestría realizó una estancia en el Department of Mining and Metallurgical Engineering de la Universidad de McGill en Montreal Canada. Posteriormente, obtuvo el grado de Doctor en Filosofía (2004) en la Universidad de Nottingham en el Reino Unido, donde fue galardonado dos años consecutivos con un reconocimiento a la mejor presentación. Forma parte de la planta de Profesores-Investigadores del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH desde el 2005. Ha dirigido 7 tesis de Licenciatura y 3 de Maestría. Tiene una trayectoria de más de 10 años trabajando y publicando sus investigaciones en el procesamiento de materiales compuestos de matriz metálica y más de 5 años en el área de soldadura. Sus trabajos de investigación han sido citados en múltiples ocasiones y recientemente publicó dos capítulos en libros. Es Miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 1 (CONACyT-México) desde el 2007 y revisor de varios Journals de circulación internacional.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL USO DE ÁCIDO CÍTRICO Y UREA EN LA SÍNTESIS DE MANGANITAS DE CALCIO DOPADAS CON EUROPIO, POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

Felipe Legorreta-García*, Leticia E. Hernández-Cruz, Francisco J. García-Delgado,
Ana María Bolarín-Miró, Félix Sánchez de Jesús

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México,

*e-mail: felegorreta@hotmail.com



RESUMEN

Se sintetizaron mediante el método de combustión, manganitas de calcio dopadas con europio de composición estequiométrica ideal $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_{3.8}$; utilizando como sales precursoras, nitratos de calcio, manganeso y europio. Se estudió el efecto del tipo de agente combustible (ácido cítrico y urea) y su concentración (urea (U): 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20) y ácido cítrico (AC): 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7 y 10). Con la finalidad de estudiar el tamaño, la morfología y la estructura cristalina de las partículas se hicieron análisis de tamaño de partícula (ATP), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Se sintetizó exitosamente la manganita mediante el método de combustión, estructuralmente constituida por una mezcla de dos fases: CaMnO_3 -ortorrómbica y Ca_2MnO_4 -tetraédrica. Los resultados revelaron que la proporción de agente combustible afecta notablemente el rendimiento, la morfología y tamaño de las partículas sintetizadas.

Palabras Claves: Manganitas, Europio, Combustión, Síntesis

COMPARATIVE STUDY OF THE USE OF CITRIC ACID AND UREA IN THE SYNTHESIS OF CALCIUM MANGANITES DOPED WITH EU, BY COMBUSTION METHOD

ABSTRACT

Calcium manganites doped with europium were synthesized by combustion method, in a stoichiometric composition $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_{3.8}$; using as precursors salts, nitrates of calcium, manganese and europium. The type of fuel agent effect (citric acid and urea), the concentration effect (urea (U): 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20) and citric acid effect (AC: 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7 y 10)) of fuel agent were studied. In order to study the size, the morphology and the crystal structure of the particles, there were made particle size analyses (PSA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Manganite was successfully synthesized by combustion method, structurally composed of a mixture of two phases: CaMnO_3 -orthorhombic and Ca_2MnO_4 -tetrahedral. The results showed that the proportion of fuel agent effects the performance, the morphology and size of the synthesized particles.

Keywords: Manganites, Europium, Combustion, Synthesis

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nuevos materiales “de diseño” o con características especiales, ha tenido gran auge en años recientes, con el objetivo de sintetizar y conformar cerámicos avanzados de manera económica, rápida, con altos rendimientos, sin impurezas o sin la necesidad de procesos posteriores de purificación. En este sentido se han desarrollado muchos métodos de síntesis, tales como: el método sol-gel [1], el de precipitación [2], el de mecano síntesis [3], el hidrotermal [4] y el de combustión [5], entre otros. De todos éstos, el método de combustión ha sido ampliamente usado en la síntesis de óxidos de manganeso obteniendo buenos resultados [6]. De la variedad de cerámicos que pueden prepararse por esta metodología se tienen a los óxidos dopados, entre los cuales se encuentran las manganitas [7].

Las manganitas con estructura tipo perovskita son una clase de óxidos, particularmente estudiados por sus propiedades de magneto resistencia colosal. En estos compuestos, la resistividad puede ser disminuida en varias órdenes de magnitud al aplicarles un campo magnético [7, 8]. La fórmula general de estos óxidos de manganeso es $A_{1-x}B_xMnO_3$ donde A puede ser una tierra rara y B un metal alcalinoterreo. Los átomos de tierras raras en las manganitas, han sido utilizados porque muestran un importante constituyente del efecto magneto resistivo.

Últimamente se han publicado diversos artículos referentes a manganitas de lantano sustituidas con calcio y estroncio, $La_xCa_{1-x}MnO_3$ y $La_xSr_{1-x}MnO_3$, sin embargo, existe escasa información publicada concerniente a manganitas de calcio dopadas con otras tierras raras como lo es el sistema Eu-Ca-Mn-O [9, 10, 11].

La sustitución del europio (Eu) en la manganita de calcio es de gran interés debido a que éste puede asumir una gran variedad de configuraciones electrónicas en diferentes compuestos, confiriéndole ciertas propiedades ópticas que hacen que dichos compuestos sean buenos candidatos para aplicaciones innovadoras e interesantes, como por ejemplo en fibras ópticas, en foto almacenamiento, en diodos inorgánicos y láser, como marcadores en medicina y en diodos orgánicos electro luminiscentes (OLED), etc. [12].

La obtención de estas propiedades y la aplicación de

este tipo de manganitas sólo son posibles cuando estos materiales se sintetizan en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química deseada [13]. El método de combustión ha sido utilizado ampliamente en la elaboración de diversos cerámicos, los combustibles más utilizados son el ácido cítrico, la urea o bien, una mezcla de estos. En trabajos anteriores se han realizado estudios de la variación de la proporción y tipo de combustible, con la finalidad de investigar las diferentes propiedades físicas obtenidas en los polvos cerámicos [5, 6], pero no se ha utilizado este método en la síntesis de la manganita $Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO_{3-\delta}$, razón por la cual en este trabajo se presentan los resultados obtenidos al estudiar efecto del uso de urea y ácido cítrico como combustibles en su obtención.

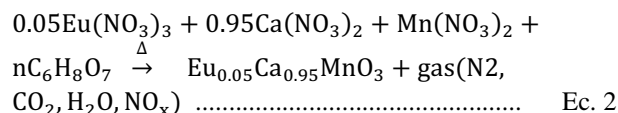
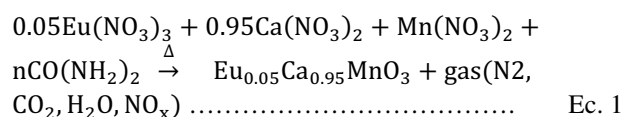
2. PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento de síntesis por combustión fue adaptado para la obtención de esta clase particular de cerámicos, del descrito por Patil [6]. Para tal efecto se mezclaron 0.95 moles de $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Aldrich), 0.05 moles de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich) y 1 mol de $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Aldrich), disolviéndolos en 20 mL de agua desionizada junto con cantidades variadas de urea o ácido cítrico para producir 1g de solución sólida. Las proporciones de urea y ácido cítrico se eligieron tomando en cuenta trabajos anteriores de síntesis de polvos cerámicos y se calcularon considerando la valencia total oxidante (V_O) y total reductora (V_R) de las diferentes especies [14, 15, 16, 17, 18, 19]. La valencia total oxidante de los nitratos es $V_O = 20.25$. La valencia total reductora de la urea es $V_R = 6$, y $V_R = 18$ para el ácido cítrico.

La cantidad molar de urea (m) se calculó para que la llamada relación estequiométrica (Φ_e) = mV_R/V_O , fuera igual a la unidad, es decir $m = 3.375$ para la urea y $m = 1.125$, para el ácido cítrico. Sin embargo, como ha sido discutido por Zhang y Stangle [20], este método implica algunas aproximaciones. En primer lugar, el O_2 de la atmósfera del aire no se toma en cuenta, lo cual afecta a la V_O . En segundo lugar, los productos que contienen nitrógeno se consideran sólo como N_2 (por lo tanto, el cero se toma como la valencia de éste elemento) a pesar de que los óxidos de nitrógeno y/o NH_3 se pueden formar en proporciones usualmente indeterminadas. Esto afecta tanto a V_O y V_R . Por lo tanto, para una síntesis en particular, es necesario determinar

experimentalmente la proporción de urea apropiada. Razón por la cual, para este estudio se calcularon valores diferentes de Φ_e , es decir, $m = (3.375 - 67.5)$ y $m = (0.281 - 11.25)$ para la urea y el ácido cítrico, respectivamente. Sin embargo por razones de simplicidad, de aquí en adelante, se designará como parámetro de estudio el factor multiplicativo " n " (*proporción de combustible*) y para indicar el uso de urea se utilizará Un (donde $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ y 20) y ACn para el ácido cítrico (donde $n = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7$ y 10).

La síntesis de la solución sólida $Ca_{0.95}Eu_{0.05}MnO_{3.8}$ se efectuó de acuerdo a las reacciones generales (1) y (2):



La combustión se llevó a cabo siguiendo el diagrama de flujo mostrado en la Figura 1.

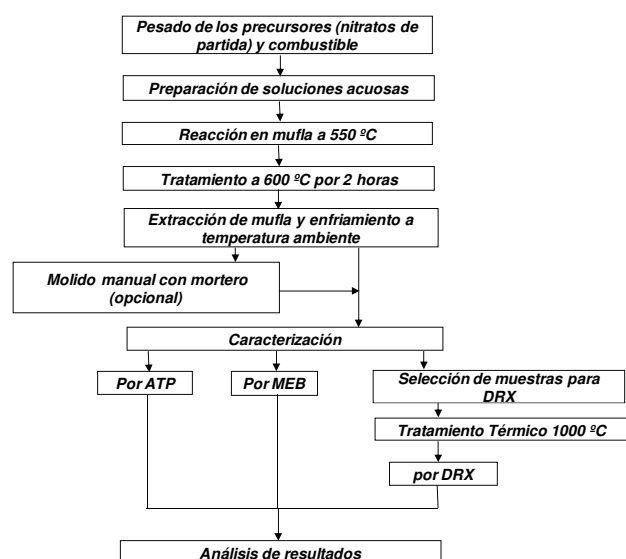


Figura 1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

La solución acuosa contenida en un vaso de precipitados se introdujo en una mufla marca

Felisa® con temperatura máxima de operación de 1100°C y sensibilidad de $\pm 2^\circ\text{C}$. La mufla se precalentó manteniéndose hasta antes de introducir el vaso a 500 °C. En esta etapa se produjo la combustión, el proceso inició con la evaporación del agua, seguido de una reacción redox, producida entre los nitratos precursores y el combustible agregado. Durante el proceso de combustión se mantuvo la puerta abierta.

El oxígeno que participa en la reacción es únicamente el que contiene el aire del ambiente. El resultado de la combustión es un polvo de óxido de manganeso que posteriormente se caracteriza con el objeto de verificar si la estequiometría obtenida coincide con la preestablecida. Posteriormente, la mufla se cierra y el producto se calcina a 600 °C durante dos horas, a fin de eliminar cualquier traza de carbono. En otros trabajos de síntesis de polvos cerámicos obtenidos por este método, se ha determinado que la cantidad de carbono contenida en polvos son únicamente trazas inferiores al 0.2% en masa [16]. Finalmente se aplicó un tratamiento térmico a 1000 °C durante dos horas a fin de distinguir las fases cristalinas de la solución sólida, ya que después de calcinación las fases no estaban completamente cristalizadas.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL JSM-6300, para caracterizar la morfología de los polvos, el cual tiene acoplado un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Noran, modelo 660 B-1SPS con el que se realizó un análisis químico semicuantitativo. Los polvos se introdujeron en un baño ultrasónico marca Branson, modelo 2510, con la finalidad de separar posibles aglomerados.

La distribución de tamaño de partícula y el diámetro medio (D_{50}) se obtuvieron con un equipo de ATP Beckman & Coulter, modelo LS-13320. Se obtuvieron diagramas de difracción de cada uno de los polvos obtenidos para su caracterización estructural con el equipo GBC marca MMA. Estos diagramas fueron elaborados con los datos adquiridos en el intervalo 30 a 90° (2 θ), con incrementos de 0.05°. En todos los experimentos se utilizaron radiaciones Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se describen los detalles de cada experimento obtenidos al variar la proporción de combustible. Los resultados mostrados en esta tabla,

permiten observar un comportamiento diferente frente a la combustión para cada tipo de combustible (urea o ácido cítrico). En el caso de la síntesis utilizando urea, la ignición fue acompañada en ocasiones con la presencia de flama; cuando se utilizó ácido cítrico como combustible, las igniciones eran en ocasiones sucesivas y con flamas de larga duración. Nótese que la cantidad utilizada de ácido cítrico fue inferior a la utilizada de urea, esto se atribuyó a la diferencia de poder reactivo de cada agente combustible.

Tabla 1. Características de la combustión de las manganitas sintetizadas al variar el tipo y concentración de combustible.

<i>Agente combustible</i>	<i>Color del gas</i>	<i>Tipo de flama</i>	<i>Duración de la flama</i>
U1	Gris	Mediana	Rápida
U2	Gris	Alta intensa	Rápida
U3	Gris	Sin flama	Media
U4	Gris	Sin flama	Media
U5	Gris	Sin flama	Media
U10	Gris	Sin flama	Lenta
U20	Rojizo	Muy alta intensa	Lenta
AC 0.25	Gris	Sin flama	Rápida
AC 0.5	Gris	Sin flama	Rápida
AC 0.75	Gris	4 flamas intensas	Rápida
AC 1	Marrón	4 flamas intensas	Rápida
AC1.5	Incoloro	Sin flama	Rápida
AC2	Incoloro	Sin flama	Rápida
AC3	Incoloro	Flama amarilla	Mediana
AC4	Incoloro	Flama intensa	Mediana
AC5	Incoloro	Sin gases	Lenta
AC7	Gris	Flama mediana	Lenta
AC10	Incoloro	Flama pequeña	Lenta

Otro parámetro que se consideró evaluar, fue el tiempo de reacción, no mostrado, y se definió como el tiempo que tarda la solución desde el inicio de la evaporación del agua hasta que la combustión termina en su totalidad, es decir cuando ya no se observa la presencia de ningún tipo de incandescencia, ni gases; como es de esperarse a

mayor cantidad de agente combustible, el tiempo incrementa. Costa y colaboradores relacionaron este valor con el tamaño y morfología de partícula, al emplear este tipo de síntesis en la obtención de cerámicos y cuyos resultados refieren que el tiempo de reacción influye en las características físicas, particularmente en la superficie específica [21].

Se obtuvieron los rendimientos del proceso y en la Tabla 2 se muestran los resultados, en los cuales puede observarse que cuando se utilizó urea como combustible, el rendimiento fue mayor al 80%, mientras que cuando se empleó ácido cítrico, los rendimientos obtenidos fueron mucho menores, del 34 al 45%, para algunos casos. Lo anterior se puede asociar a que las reacciones fueron más exotérmicas cuando se empleó ácido cítrico, este hecho fue observado en la lectura de la temperatura indicada en la mufla, en el instante exacto en que ocurría la combustión, es decir, en el momento de observar una flama u observar material incandescente, en el caso de no generarse una flama.

Tabla 2. Rendimientos obtenidos al sintetizar las manganitas con ácido cítrico y urea.

<i>Tipo de combustible</i>	<i>Peso polvo (g)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
U1	0.886	87
U2	0.869	85
U3	0.905	84
U4	0.921	90
U5	1.000	100
U10	0.996	97
U20	0.889	86
AC0.25	0.681	67
AC0.5	0.773	76
AC0.75	0.458	45
AC1	0.349	34
AC1.5	0.867	84
AC2	0.861	82
AC3	0.881	86
AC4	0.873	87
AC5	0.745	75
AC7	0.810	81
AC10	0.879	89

Esta diferencia en la exotermicidad, puede ser

explicada en base a la naturaleza de cada combustible y en la cantidad utilizada del mismo. La urea forma complejos estables con el manganeso (hasta aproximadamente 50°C), al incrementar la cantidad de combustible, se fijan los átomos metálicos, lo que podría hacer que la reacción sea menos exotérmica estabilizando el sistema, llevando a cabo reacciones más eficientes y menos violentas, comparada con el ácido cítrico [22]. Por otro lado, existen reportes acerca de la formación de geles citrato-metal, y de la formación de complejos citrato-Ca y citrato-Mn, además de los estudios hechos por Biamino, y aquellos reportados por Cordier y colaboradores [23, 14], que mencionan la probable formación de polímeros. A bajas concentraciones de ácido cítrico los citratos metálicos son menos estables y más reactivos, sin embargo se asume que a mayores concentraciones de ácido cítrico los citratos metálicos son más estables y por lo tanto, la reacción más eficiente [14].

Se determinaron las distribuciones de tamaño de partícula de los polvos obtenidos, pero sólo se presenta tamaño promedio (D_{50}). En la Figura 2a se presenta el D_{50} para cada proporción de urea, en esta figura es posible observar que los resultados presentan dos comportamientos: uno que exhibe un rango de tamaños que oscila entre 50 y 176 micrómetros cuando no se utiliza baño ultrasónico y otro con rangos entre 10 y 40 micrómetros, cuando sí se aplica el baño ultrasónico. Estos resultados fueron comparados con las distribuciones de tamaños arrojadas por el equipo (no mostradas), poniendo en evidencia dos o más distribuciones de tamaños cuando no se aplicaba un baño ultrasónico.

Sin embargo, considerando el tipo de síntesis no es congruente obtener dos o más distribuciones de tamaños en una misma muestra, puesto que en todos los casos, la combustión mostró ser homogénea. Esta dispersión en los resultados se asocia a problemas de aglomeración de partículas. Con el fin de evitar éste problema, se sometieron los polvos a un baño ultrasónico durante 30 segundos.

En la Figura 2b, se aprecian las gráficas de D_{50} de tamaños de los polvos cerámicos, pero utilizando ácido cítrico como combustible. Para este caso se tuvo un comportamiento muy similar a la Figura 2a, por lo que se comprobó la hipótesis de que por la aglomeración de partículas no se es capaz de discernir mediante la técnica de análisis por

difracción láser, arrojando datos que presentan poblaciones de partículas inexistentes y por lo tanto, errores en el resultado de la medición. Debido al argumento anterior, queda establecido aplicar baño ultrasónico de 30 segundos antes de realizar la medición de la distribución de los polvos cerámicos. Nótese además que al utilizar ACn se obtienen inferiores comparados con la urea, esto se relaciona con un tamaño de partícula inferior pudo haber abandonado el recipiente en el momento de la ignición-flama.

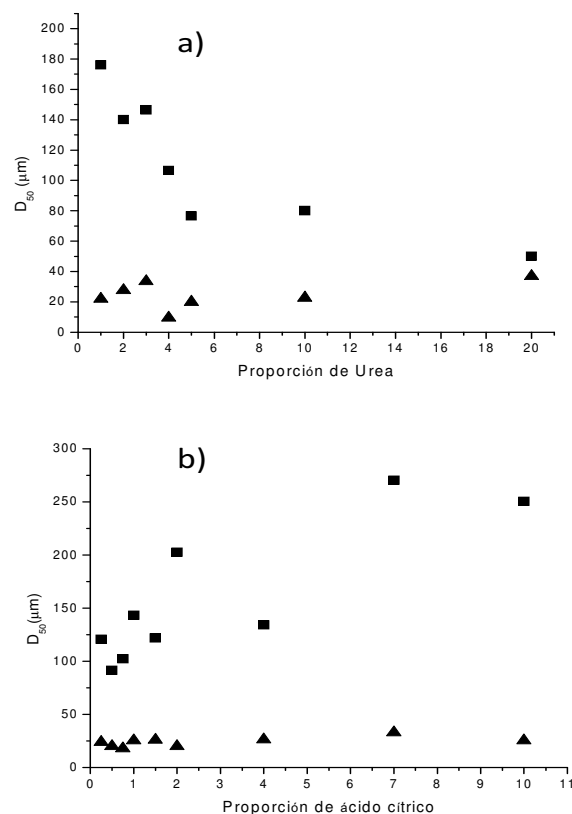


Figura 2. Representación gráfica de tamaños D_{50} en todos los productos. a) A diferentes proporciones de Urea; b) A diferentes proporciones de ácido cítrico. (■) Sin aplicar baño ultrasónico; (▲) Aplicando 30 segundos de baño ultrasónico.

La caracterización de esta manganita por microscopía electrónica de barrido, mostró una gran variedad de morfologías, dependiendo del tipo y la proporción de combustible utilizado, tal como se aprecia en la Figuras 3 y 4, donde se muestra la morfología para polvos sintetizados con urea y ácido cítrico como combustible, respectivamente, modificando la proporción de combustible.

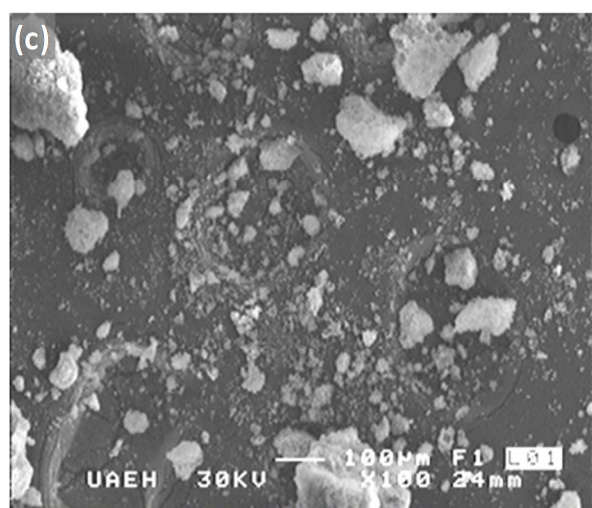
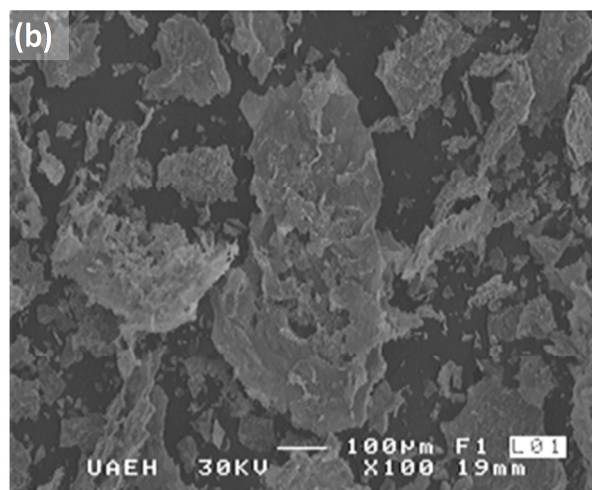
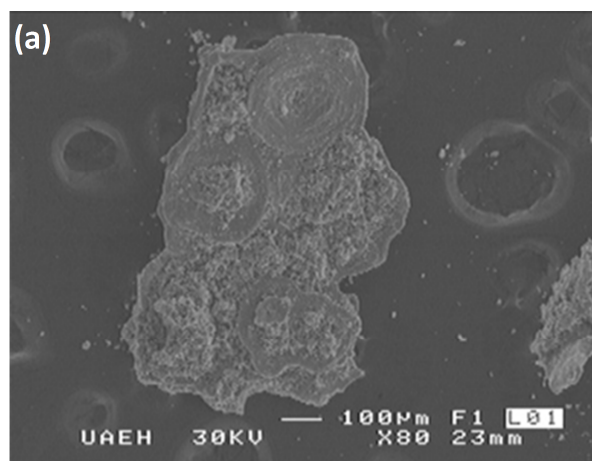


Figura 3: a, b y c. Micrografías de los polvos cerámicos de manganita sintetizados por combustión utilizando diferentes proporciones de urea: a) U1, b) U2, c) U3.

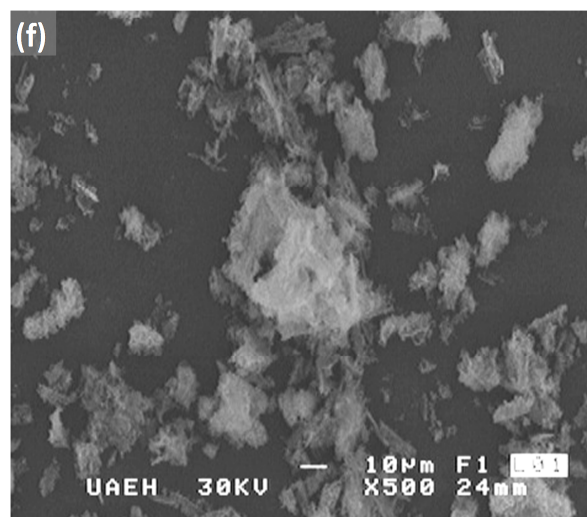
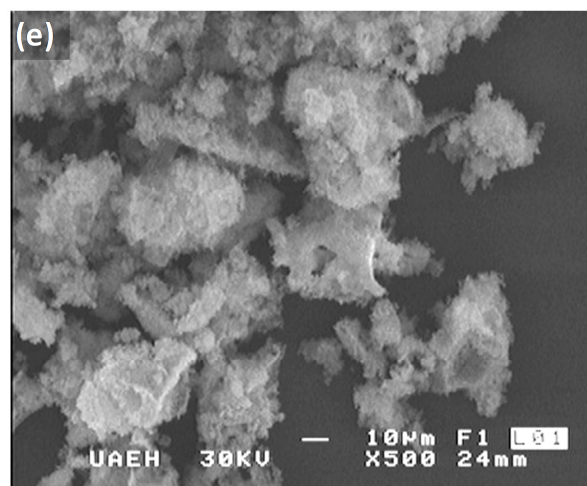
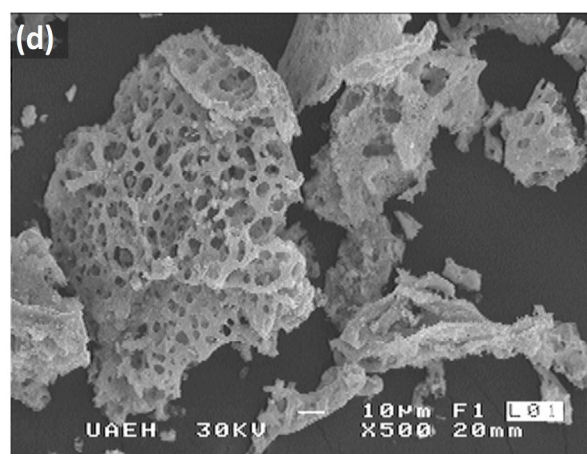


Figura 3: d, e y f. Micrografías de los polvos cerámicos de manganita sintetizados por combustión utilizando diferentes proporciones de urea: d) U4, e) U5 y f) U20.

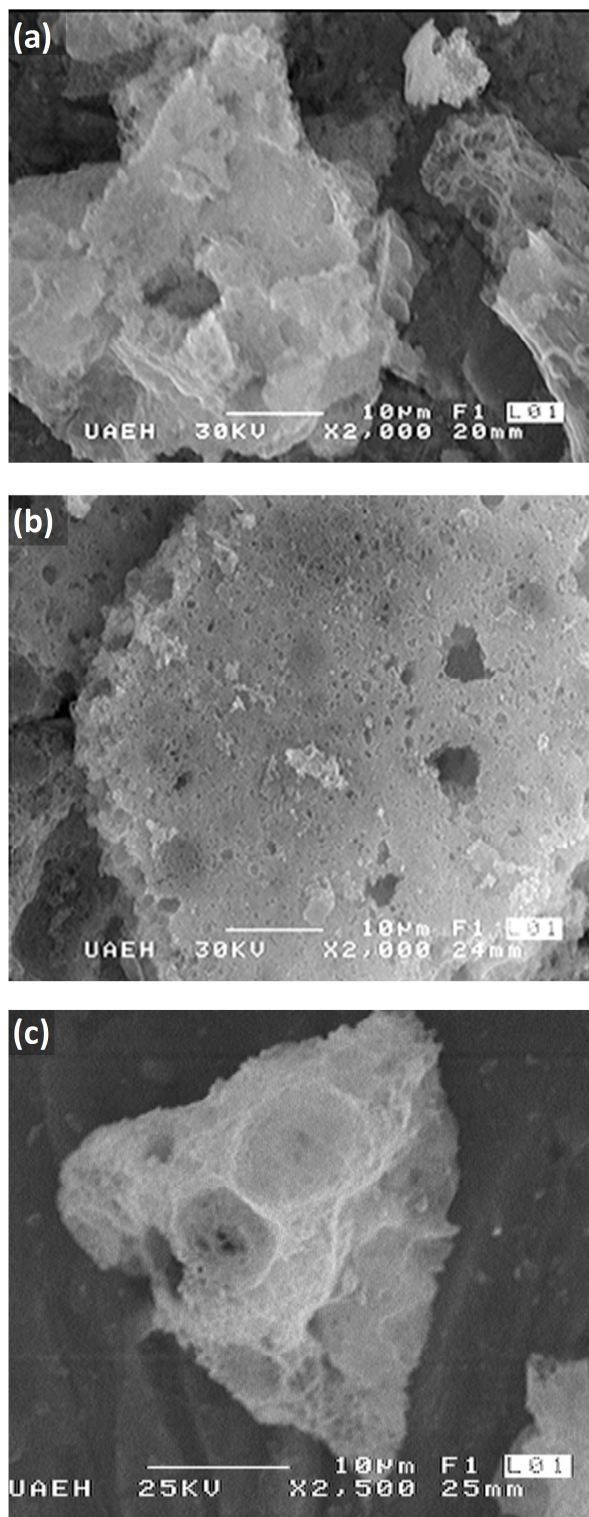


Figura 4. Micrografías de los polvos cerámicos de manganita sintetizados por combustión utilizando diferentes proporciones de ácido cítrico: a) AC2, b) AC4 y c) AC10.

En el caso de utilizar U1 (Figura 3a), se observó una

partícula amorfa de gran tamaño, mayor a 500 μm , con la presencia de pequeños aglomerados sobre ella, además se aprecia una superficie plana con círculos concéntricos en diferentes áreas, probablemente debido al proceso simultáneo de solidificación y desprendimiento de gases durante la síntesis. Cuando se empleó U2, Figura 3b, se aprecia un cambio en la morfología, apareciendo una serie de partículas más definidas, y un poco afiladas de tamaños que van de 10 a 70 μm . Al incrementar la proporción de combustible, Figuras 3 d, e y f, se encontraron partículas entre 30 μm y 200 μm con una morfología similar.

Un caso particular y único es el de U4, en donde bajo estas condiciones las partículas del polvo cerámico muestran en su mayoría una morfología porosa, apreciándose partículas de 140 μm , con macroporos entre 1-10 μm , (Figura 3d).

La formación de poros se atribuye a reacciones a nivel local, que se conectan entre sí, por pequeños intersticios entre unidades de combustible, formando paredes porosas. Se asume que las reacciones rápidas, podrían formar pequeños cúmulos de polvos cerámicos.

En los casos en que se utilizó en la síntesis ácido cítrico como combustible, se encontraron morfologías diferentes a las observadas en los experimentos en los que se empleó urea. Para cuando se utilizó ácido cítrico la morfología fue muy similar en todos los ensayos observando la formación de partículas individuales, bien definidas, con poca presencia de aglomerados, de tamaños que van de 5 μm a 30 μm . Estos resultados indican que el efecto de la cantidad de combustible en la morfología de la partícula no es significativa (Figuras 4 a, b y c).

Al realizar un análisis semicuantitativo mediante EDS en 5 diferentes sitios de la superficie de la solución sólida, se obtuvo un 5% $\pm$ 0.02% en peso de europio, lo cual demuestra en primer lugar la homogeneidad de la muestra y en segundo, la presencia de este elemento en el cerámico sintetizado en la proporción deseada (ver tabla 3 en donde se hace la comparación cuando se utilizan los dos combustibles estudiados en las proporciones que mostraron mejores rendimientos de reacción).

El estudio cristalográfico de todas las soluciones sólidas obtenidas presentaron dos fases, ortorrómbica y tetraédrica como se puede apreciar

en la Figura 5. Para todas las soluciones sólidas obtenidas, la fase tetraédrica fue mayoritaria. Sólo se comparan los difractogramas obtenidos al utilizar los dos combustibles (los más característicos) cuando $n=1$ y 5.

Tabla 3. Resultados de EDS para la síntesis con U5 y AC10.

Combustible	Elemento	Elemento (% masa)
Urea	Eu	$5 \pm 0.02 \%$
	Ca	$26 \pm 1.0 \%$
	Mn	$35 \pm 0.7 \%$
	O	$32 \pm 1.5 \%$
Ácido cítrico	Eu	$5 \pm 0.02 \%$
	Ca	$27 \pm 1.2 \%$
	Mn	$37 \pm 0.8 \%$
	O	$34 \pm 1.5 \%$

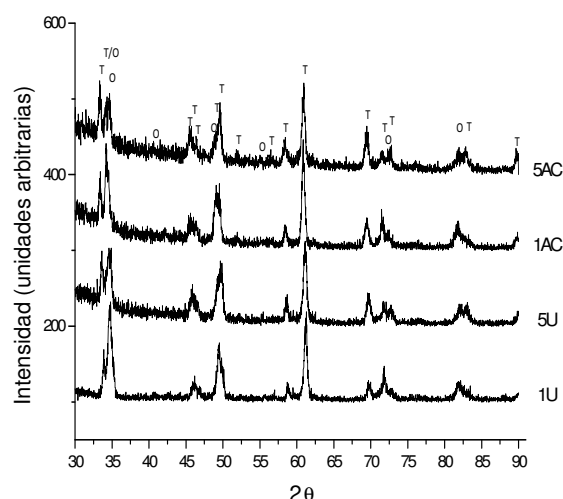


Figura 5. Análisis cristalográfico de las manganitas sintetizadas con diferentes tipos y cantidades de combustible: T= Estructura tetraédrica; O = Estructura ortorrómbica.

En ningún caso se detectó la presencia de óxidos de europio. La altura y ancho de los picos son similares, indicando que el tamaño de la cristalita es muy semejante. Además la posición de los picos está ligeramente desplazada hacia los valores inferiores de 2θ por lo que para este caso, se asume que los iones europio alteraron la distancia interreticular de las fases presentes.

Se hizo una revisión de las bases de datos de difracción existentes, pero no se encontraron datos

correspondientes a las manganitas de calcio - europio sintetizadas en este trabajo, por lo que al no encontrar en el análisis cristalográfico señales de óxidos de europio, se considera que este elemento se encuentra alojado dentro de la red cristalina de la manganita obtenida, la existencia de este elemento dentro del material quedó corroborada mediante EDS.

Un aspecto importante de resaltar es el hecho de que cuando se utilizaron de 1 a 5 proporciones de urea (U1 – U5) se observó que la intensidad de la fase con estructura tetraédrica tiende a incrementar, deteniéndose a una proporción máxima de U5. El mismo fenómeno se observa al utilizar el ácido cítrico en las mismas proporciones de síntesis.

Por otra parte, en trabajos previos Santiago y colaboradores realizaron un estudio mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE) para esta solución sólida, también con la presencia de las fases ortorrómbica y tetraédrica, ésta última como fase mayoritaria ($\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_{3.8}$), fue posible determinar la influencia que tiene el europio al sustituir algunos sitios del calcio dentro de la estructura de la manganita y el tipo de fases presentes, lo cual los autores asumen que se originó una modificación de la estructura electrónica y por consecuencia una valencia mixta del manganeso, induciendo así una interacción de doble intercambio, pero que además permitió comprobar la presencia del elemento Eu dentro de los polvos obtenidos [24].

Es posible entonces asumir la creación de una valencia mixta del manganeso en todas las soluciones sólidas obtenidas, fenómeno atribuido a la presencia de las fases ortorrómbica y tetraédrica de la manganita.

4. CONCLUSIONES

A partir del método de combustión se obtuvieron polvos cerámicos de manganitas de calcio dopadas con europio de estequiometría ideal $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_{3.8}$. De los combustibles evaluados en este trabajo, el ácido cítrico demostró tener menores rendimientos, ya que se obtuvieron porcentajes de 89 cuando se utilizó AC10, comparado con un rendimiento del 100% para cuando se utilizó urea en una proporción de combustible $n = 5$. Los tamaños de partícula más pequeños con D_{50} igual a $6 \mu\text{m}$ se obtuvieron al utilizar AC1, en comparación con $21.91 \mu\text{m}$ al trabajar con urea, a la misma concentración. El uso

de estos combustibles proporcionó polvos de morfología diversa, destacando superficies planas, porosas y presencia de acículas. Los análisis de DRX mostraron la presencia de dos fases de la manganita: ortorrómbica y tetraédrica; predominando la fase tetrahedrica para todos polvos obtenidos. Al utilizar ambos combustibles en proporciones superiores a 5, la fase ortorrómbica tiende a incrementar muy ligeramente. No se detectó la presencia de óxidos de europio, lo cual apoya la hipótesis de que el europio se encuentra alojado dentro de la red cristalina, lo cual fue corroborado por EDS. Se logró comprobar que el tipo de combustible utilizado tiene gran influencia en los resultados obtenidos, tanto en el rendimiento de las reacciones, como en la morfología y en el tamaño de partícula. Adicionalmente se concluyó que la aplicación de baño ultrasónico, es determinante para la evaluación del tamaño de partícula (ATP), ya que permite la separación de los aglomerados.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Hidalgo por los apoyos recibidos mediante el proyecto FOMIX No. 129910.

6. REFERENCES

- [1]. Yang Q, *Advantages and Disadvantages of Sol – Gel Processing*, Tesis de doctorado, Universidad de Columbia Británica, Canadá, 1999.
- [2]. Schwars JA, Contescu C, *Chemical Reviews*, 1995, 95: 482 – 483.
- [3]. Cortés Escobedo CA, Sánchez de Jesús F, Bolarín Miró AM, Muñoz Saldaña J, *Physica Status Solid*, 4, 2007, 4: 40 - 54.
- [4]. Bengisu M, *Engineering Ceramics*, Chapter 2: Production and Properties of Ceramic Powders, Whiskers, Fibers and Single Crystals, Springer Editions, 2001.
- [5]. Patil KC, Aruna ST, Ekambaram S, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2: 158 – 159.
- [6]. Patil KC, Aruna ST, Mimani T, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002, 6: 507 – 512.
- [7]. Arnache O, Urquijo J, Molina FJ, Pérez M, Mondragón F, Giratá D, *Revista Colombiana de Física*, 2006, 38(2): 449-452.
- [8]. Von Helmont R., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Samwer K., *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71(14): 2331.
- [9]. Troyanchuk IO, Samsonenko NV, Szymezak H and Nabialek A, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997,131: 144-149.
- [10]. Mukovskii YM, Hilscher G, Michor H, Ionov AM, 1998, 83(11): 7163-7165.
- [11]. Oliver FW, Seifu D, Hoffman E, Williams C, Kannan E, Hallen B, and Hinmon C, *Journal of Applied, An. Quim.*, 2006, 102(4): 40 - 45.
- [12]. Briz A, De la Fuente M, Bautista L, Aubouy L, Paz A, García O, “Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones”, *An. Quim.* 102(4) 2006, p. 40 - 45.
- [13]. Costa AC, Tortella E, Morelli MR, Kaufman M, Kiminami RH, “Effect of Heating Conditions During Combustion Synthesis on the Characteristics of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanopowders”, *Journal of Materials Science*, 37, 2002, p. 3569 – 3572.
- [14]. Cordier A, Peigney A, De Grave E, Flahaut E, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 3099 – 3111.
- [15]. Patil K.C., *Bulletin of Material Science*, 1993, 16: 533.
- [16]. Legorreta-Garcia F, Peigney A, Laurent Ch, *Tetragonal-(Zr,Co)O2 solid solution: Materials Research Bulletin* 2008, 43: 3088–3099.
- [17]. Legorreta-Garcia F, Gonzaga de Resende V, De Grave E, Peigney A, Bernabe A, Laurent Ch, *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 1301–1311.
- [18]. Resende, VG, Legorreta-Garcia F, Peigney A, De Grave E, Laurent Ch, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009 471: 204–210.
- [19]. Jain SR, Adiga KC, Pai Verneker VR, *Combust. Flame*, 1981, 40: 71.
- [20]. Zhang Y, Stangle GC, *J. Mater. Res.*, 1994, 9: 1997–2004.
- [21]. Costa AC, Tortella E, Morelli MR, Kaufman M, Kiminami RH, *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 3569 – 3572.
- [22]. Carp O, Patron L, Brezeanu M, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 56: 561 – 568.
- [23]. Biamino, S. and Badini, C., *Combustion synthesis of lanthanum chromite sintering from water solutions: investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 3021-3034.
- [24]. Santiago M, Hernández-Cruz LE, Montiel H, Flores González MA, *Superficies y Vacío* 2010, 4(23): 25-30.

GROWTH STUDY OF Y-BA-CU-O ON BUFFER LAYERS AND DIFFERENT SUBSTRATES MADE BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

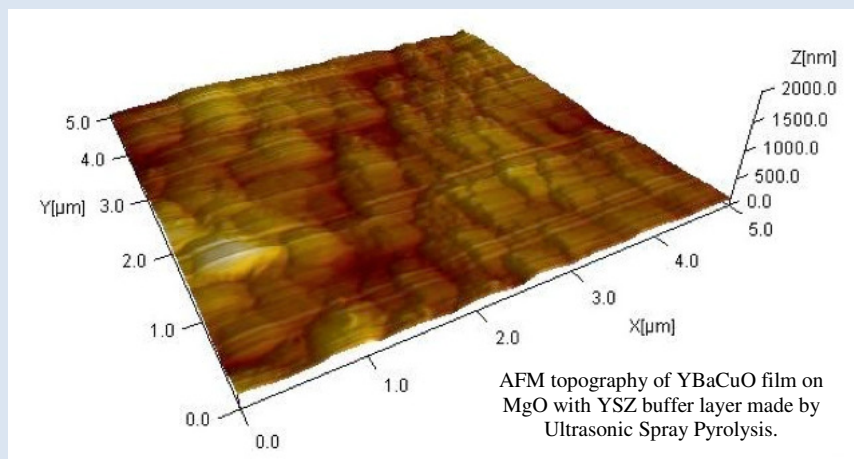
Luis B. Monroy-J^{1*}, Jhon J. Olaya¹, Margarita Rivera², Armando Ortiz³, Guillermo Santana³

1: Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C. Colombia

2: Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, México

3: Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, México

* e-mail: lbmonroyj@unal.edu.co



ABSTRACT

Atomic Force Microscopy (AFM) was used to observe the growth stages of both buffer layers and Y-Ba-Cu-O films on three different substrates: Si (100) and MgO (100) for crystalline ones and fused silica for the amorphous type. In order to compare the benefits of buffer layers, YSZ was grown on the three different substrates and AFM topographies were made at each stage of growth: Bare substrate, YSZ films on bare substrates, Y-Ba-Cu-O/YSZ films and Y-Ba-Cu-O on bare substrates. An Ultrasonic Spray Pyrolysis system was used to deposit all the films and layers. Films grown on buffer layers present smoother surfaces than those grown on bare substrates.

Keywords: Ultrasonic Spray Pyrolysis, YBaCuO, YSZ, AFM, Roughness

ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE Y-BA-CU-O SOBRE CAPAS BUFER Y DIFERENTES SUSTRATOS HECHOS POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

RESUMEN

Se utilizó Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para observar por etapas el crecimiento de capas búfer y películas de Y-Ba-Cu-O sobre tres sustratos diferentes: Si (100) y MgO (100) como sustratos cristalinos y cuarzo como sustrato amorfo. Para comparar los beneficios de la capa búfer, se depositó YSZ sobre los tres sustratos mencionados y fueron caracterizados por topografía AFM en cada etapa del crecimiento: Sustratos, capa búfer de YSZ sobre el sustrato, películas de Y-Ba-Cu-O sobre YSZ en cada sustrato y películas de Y-Ba-Cu-O sobre cada uno de los sustratos. Las capas búfer de YSZ y las películas de Y-Ba-Cu-O se depositaron por medio de Rocío Pirolítico Ultrasónico. Las películas crecidas sobre las capas búfer presentan una superficie menos rugosa que aquellas crecidas sobre los sustratos sin capa búfer.

Palabras Claves: Rocío Pirolítico Ultrasónico YbaCuO, YSZ, AFM, rugosidad

1. INTRODUCTION

It is reported that buffer layers benefits the growth of YBCO on substrates that allows diffusion of the species, such as metallic substrates [1-3]. Nevertheless, AFM topographies of spray pyrolysed YBCO films are rarely reported, one reason could be the high roughness of these films.

Stage by stage analysis by AFM technique giving the morphology of the different layers, including the substrate roughness was made to study the growth of these films. Such kinds of analysis were made for other growth techniques and substrates [6-8]. Those techniques are very different from the one used in this research, giving that they are mostly physical deposition techniques, nor chemical ones [1-3, 6, 8, 10-11]

Since the performance of these High Temperature Superconductors (HTSC) is very sensitive to the substrate and the preparation methods employed, in this work we decided to investigate the influence of the substrate and the buffer layer on the morphological aspect of such films.

Nowadays, cubic crystals like magnesium oxide (MgO) and YSZ [4-5,9-12] have been widely used for HTSC thin film coatings applications worldwide.

The influence of precursor was also taken into account, using three different precursors. The buffer layer was studied on every substrate and the same procedure was taken for Y-Ba-Cu-O films.

The principal objective of this work is to show the alternatives of lower cost substrates for YBCO films and the influence of buffer layers to produce these films.

2. EXPERIMENTAL PART

Three different precursor solutions were used:

- Yttrium, Barium and Copper oxides, 0.2 M dissolved in 0.8 M HNO₃ in 14 $\Omega \cdot \text{cm}$ deionised water. Stoichiometric relation Y:Ba:Cu = 1:2:1.
- YBCO powder, 0.03 M in 0.8 M HNO₃ in 14 $\Omega \cdot \text{cm}$ deionised water.
- Yttrium, Barium and Copper nitrates in 14 $\Omega \cdot \text{cm}$ deionised water, with a concentration of 0.2 M and stoichiometric relation Y:Ba:Cu = 1:2:1.

These solutions were calculated to be non-saturated to ensure reproducibility of the experiment, contrary to [13] that used an over-saturated solution to

improve deposition ratio.

The YSZ solution had a concentration of 0.025 M in anhydrous Methanol, using Acetylacetonates of both Yttrium and Zirconium. The experimental setup ,equipment and procedures are the same of [14], reporting YSZ films of cubic and tetragonal atomic structure.

The difference between nitrates solution and oxides solution is the higher pH of the last one. YBCO powder were sintered and proved its superconductivity state, then dissolved to spray them on the films and substrates. The deposition parameters are shown in Table 1. One advantage of using nitrates and oxides solutions is the possibility of making a non-stoichiometric solution to control the deposition ratio of each element to achieve the correct stoichiometry in the films.

All experiments were carried out with and without buffer layer on the three substrates. The substrates were chosen as follows:

- MgO, crystalline with lattice parameters compatible with YBCO.
- Si, Crystalline and incompatible lattice parameters with YBCO.
- SiO₂, Amorphous. There are no good results published with it [4-5].

Polycrystalline films of YSZ have been grown on Silicon and Silica substrates [14], so it might be possible to grow YBCO on those substrates with buffer layers.

Table 1. Deposits parameters

	YSZ	YBCO, 1:2:1Ox, 1:2:1NO ₃
Substrate	450°C	600°C.
Temperature		
Deposition time	20 min	60 min
Transport gas and flux	Air, 3 L / min	Air, 3 L / min
Direction gas and flux	Air, .75 L/min	Air, 0.75 L/min
Annealing	Figure 1	Figure 2

Some profile measurements (Sloan Dektak IIA) and null ellipsometry were carried out to obtain thickness of various YSZ films. AFM topographies and phase imaging were made in AC tapping mode in a JEOL JSPM 4210.

The annealing processes are shown in figures 1 and 2. The figure 1 shows the annealing process for YSZ in a silica tube furnace without special atmosphere of gas. On the other hand, the annealing process made on the Y-Ba-Cu-O films was carried out in the same furnace, with an atmosphere of oxygen exiting by a hose in a flask full of water, pumping two bubbles per minute. These thermal processes are based on the results of [15].

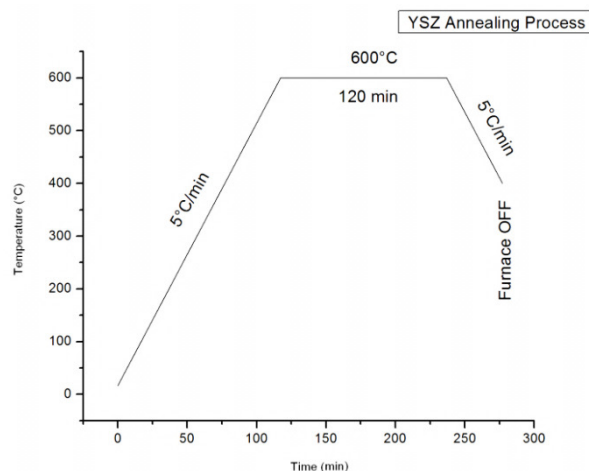


Figure 1. YSZ Annealing Process. The samples are retired from the furnace as they end the annealing.

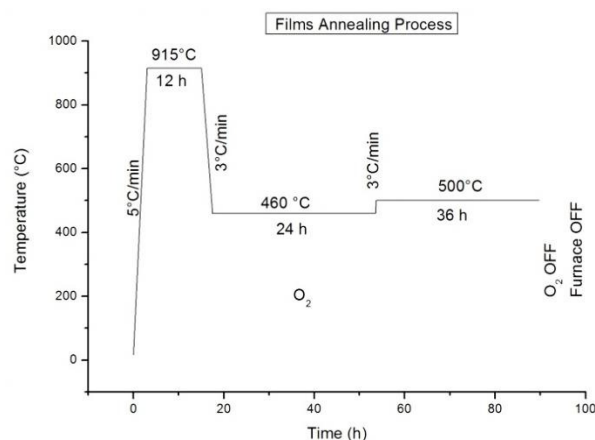


Figure 2. Films Annealing Process. The samples are leaven in the furnace as they end the annealing.

There were eighteen samples in three substrates with and without buffer layer (6 different growth surfaces) and three different precursors. The samples are tagged in reference with their precursor, the presence of buffer layer and the substrate, for example:

a. 1:2:1 Ox/YSZ/MgO refers to the sample grown with oxide precursor solution with buffer layer on

MgO substrate.

b. 1:2:1 NO₃/SiO₂ refers to nitrate precursor solution on bare SiO₂ substrate.

c. YBCO/YSZ/Si refers to YBCO powder solution with buffer layer on Silicon substrate.

All XRD results are similar, showing excess of CuO and Barium oxide deficiency, despite the reduced quantity of Copper oxide in the mixtures of oxides and Nitrates solution. These results are not shown to focus on AFM results and substrate/precursor comparison.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 3, 4 and 5 show the growth on the same substrate type, respectively MgO, Si and SiO₂, with Z-scale normalized for direct comparison. Table 3 shows the roughness of the films.

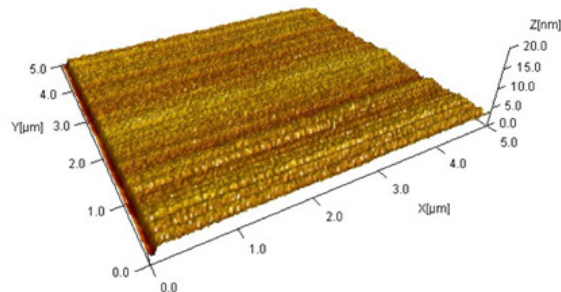
Table 3. Roughness of films (nm)

	MgO	Si	SiO ₂
Substrate	0,2	0,2	0,6
YSZ film	1,2	0,7	2,7
1:2:1 Ox	91,9	68,2	66,2
1:2:1 Ox/YSZ	45,7	67,4	34,2
1:2:1 NO ₃	102,2	170	99,6
1:2:1 NO ₃ /YSZ	85,5	97,3	115,8
YBCO	78,4	161,8	283
YBCO/YSZ	51	65,4	152,3

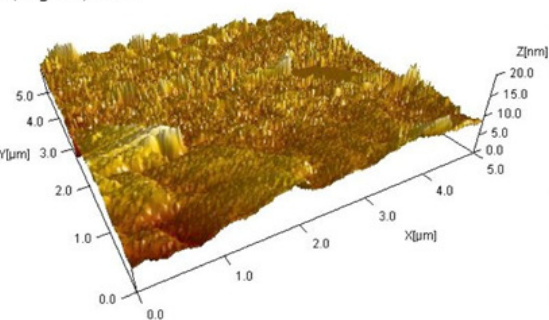
3.1 Films grown on MgO (100):

In Figure 3 a, we can observe that the bare MgO surface exhibits a very regular and flat interface. The RMS roughness value is below the nanometer range. In Figures 3 b,c,d, the films obtained from the deposition of the 3 different precursors onto the bare MgO substrates are shown. The surface morphologies are different in each case. For instance, the 1:2:1 Ox film shows a mixture of granular, peaks and flat terraces areas. When nitrogen was introduced in the precursor material (1:2:1 NO₃), the surface appearance became more regular showing a slab texture with a preferential orientation. Finally, the YBCO film appearance exhibited small and medium size grains grouped in different areas of the substrate. In the last case, it is also possible to observe two small areas where the film coverage is low. In all cases, the RMS values were around 100nm.

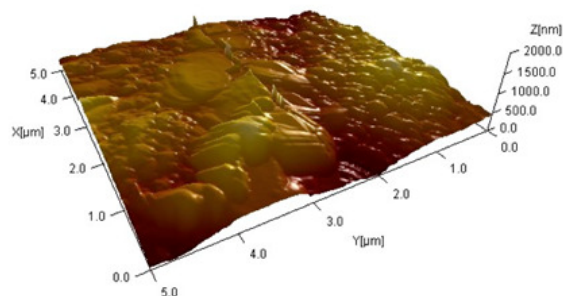
a)
MgO 0,2 nm



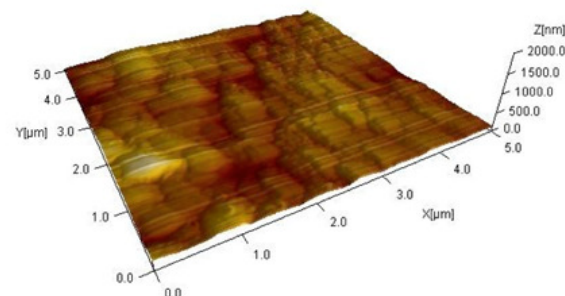
e)
YSZ/MgO 1,2 nm



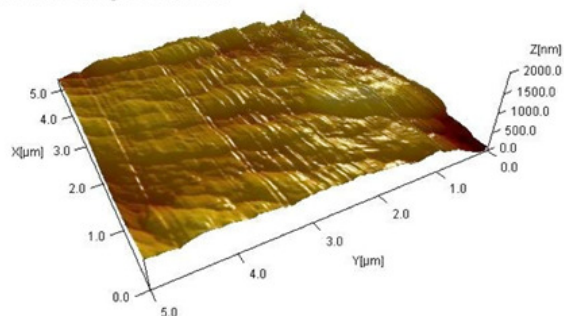
b)
1:2:1Ox/MgO 91,9 nm



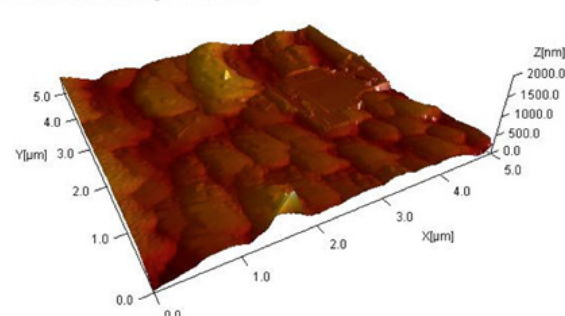
f)
1:2:1Ox/YSZ/MgO 45,7 nm



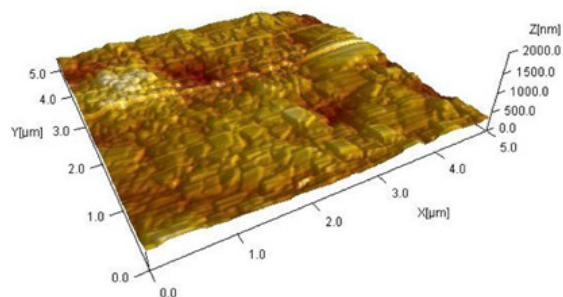
c)
1:2:1NO3/MgO 102,2 nm



g)
1:2:1NO3/YSZ/MgO 85,5 nm



d)
YBCO/MgO 78,4 nm



h)
YBCO/YSZ/MgO 51 nm

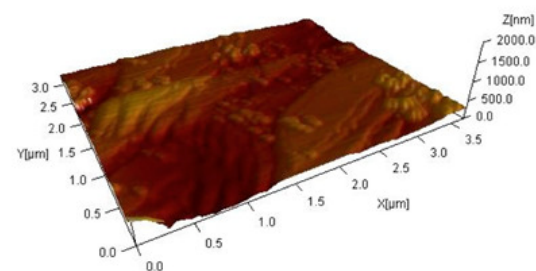
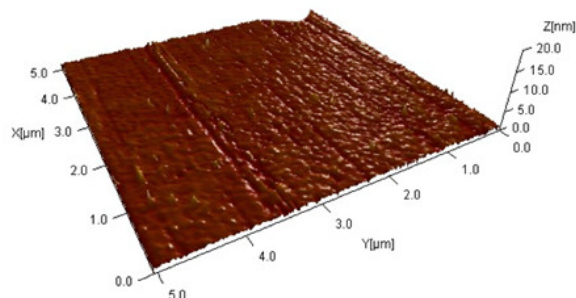


Figure 3. Films deposited onto MgO (100) substrates without (left column) and with (right column) YSZ buffer layers.

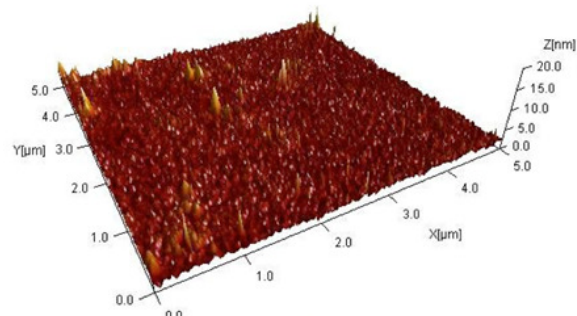
a)

Si 0,2 nm



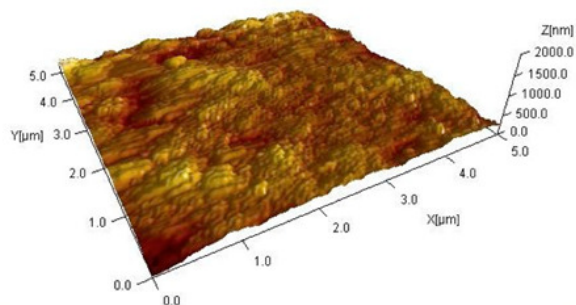
e)

YSZ/Si 0,7 nm



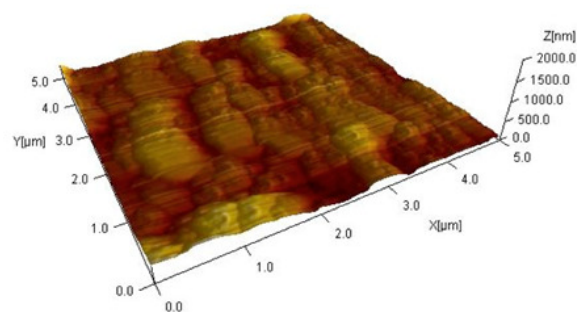
b)

1:2:1Ox/Si 68,2 nm



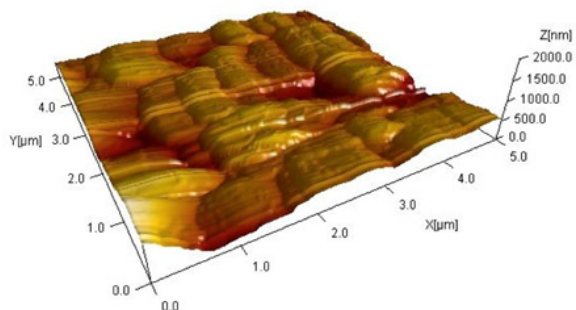
f)

1:2:1Ox/YSZ/Si 67,4 nm



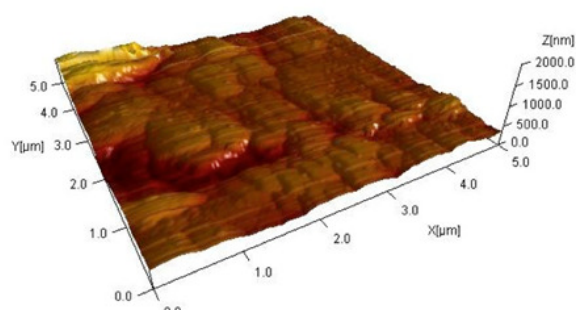
c)

1:2:1NO3/Si 170 nm



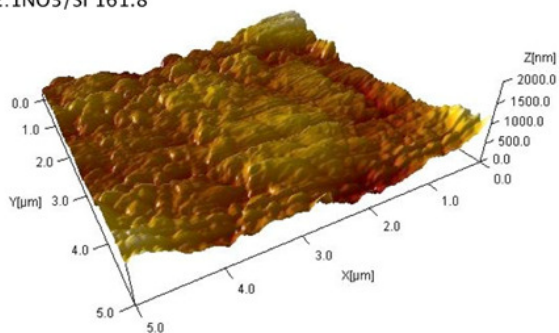
g)

1:2:1NO3/YSZ/Si 97,3 nm



d)

1:2:1NO3/Si 161.8



h)

YBCO/YSZ/Si 65,4 nm

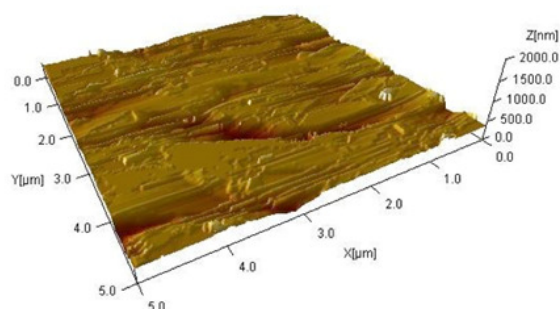


Figure 4. Films deposited on Si (100) substrates without (left column) and with (right column) YSZ buffer layers.

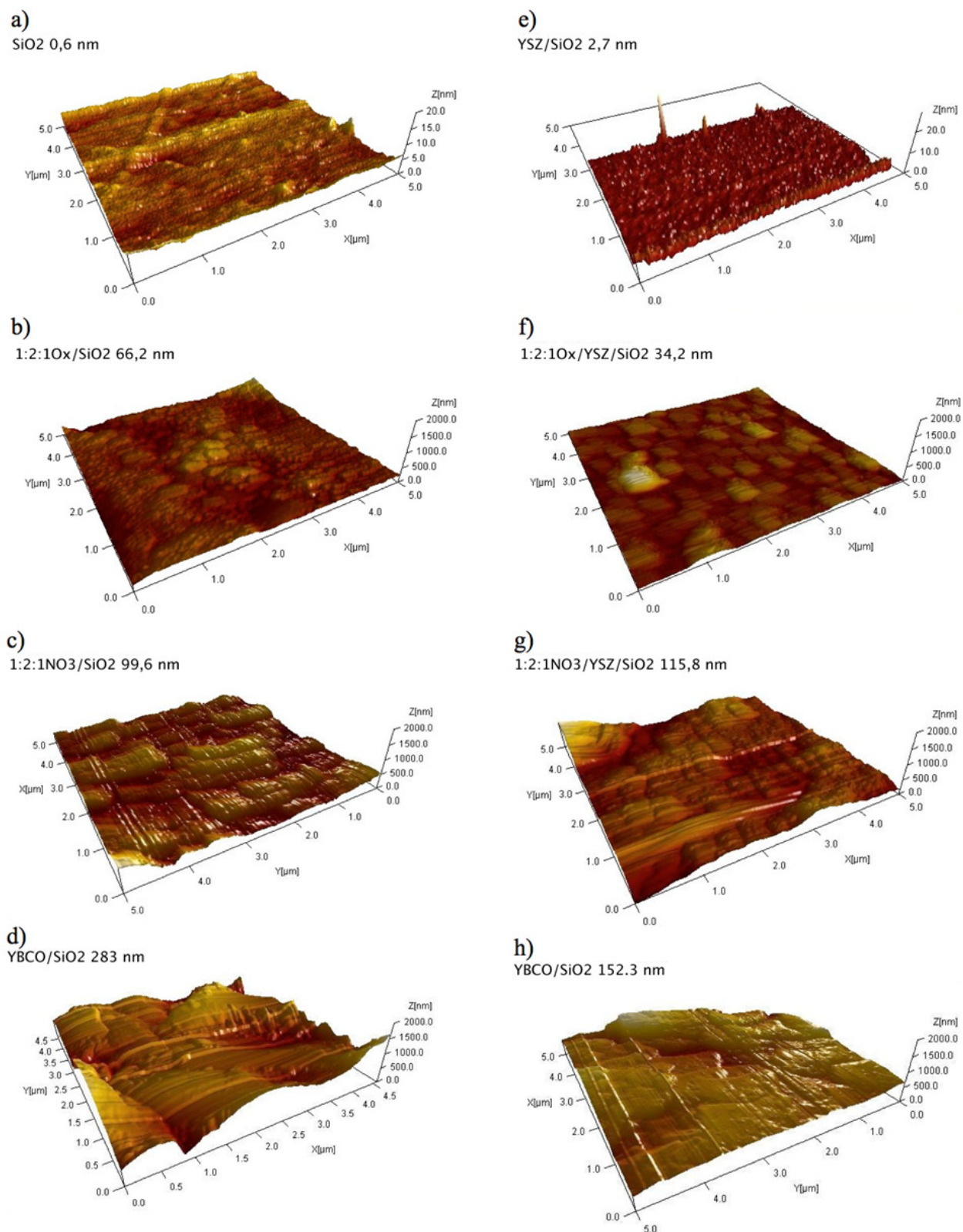


Figure 5. Films deposited on SiO_2 substrates without (left column) and with (right column) YSZ buffer layers.

On the other hand, after the YSZ film was deposited, the surface became irregular in comparison with the bare MgO substrate, although the RMS value remained around 1 nm. This suggests that the deposition technique, as well as the preparation conditions, do not strongly modify the MgO surface roughness after the buffer deposition. When the YBCO films were deposited, the surface texture exhibited step-like features (see Figures 3 f,g). The slab size was smaller for the 1:2:1 Ox film in comparison with the 1:2:1 NO₃ surface, which produced a smoother profile in the first case. Finally, in the YBCO film case, this surface appears to have features much larger than those of the two previous cases with some granular details irregular distributed on the film. This image also shows a large spot where the lack of material is evident. In all cases, the RMS values were below 100nm.

In general, from these images, we can observe that the presence of the YSZ buffer layer improved the final YBCO film texture and reduced considerably the RMS roughness values of films with the same precursor material. On the other hand, the 1:2:1 Ox and the 1:2:1 NO₃ precursors produced smoother films in comparison with the YBCO powder where the surface coverage was uncompleted in both YSZ and bare substrate growths.

3.2 Films grown on Si (100)

The Si (100) used for deposit shows a RMS roughness comparable with MgO substrates, as shown in fig 4 a. Figures 4 b,c,d -the left column- shows the deposition of Y-Ba-Cu-O from different precursors. The morphologies varies abruptly on each one of these precursors, the most different is 1:2:1 Ox / Si figure 4 b) where the roughness is considerably lower than those of nitrates and YBCO powder. Although the roughness of 1:2:1 NO₃ (fig 4 c) is similar to YBCO powder solution (fig 4 d), the surfaces are not the same. Nitrates precursor solution deposits in bigger and coarser grains, overlaying each other, with a preferential orientation. YBCO solution (figure 4 d) deposits in small but coarse grains, with a symmetrical orientation on XY plane. The oxides precursor solution shows the best uniformity and lower roughness.

Once the YSZ buffer films are deposited, Si substrates develop a coarser surface with some peaks distributed in a random way, nevertheless the

roughness is very low (see table 3). YSZ deposited onto this surface changes the behavior of the precursors in the same substrate. First, all the films are smoother than those deposited on bare Si. 1:2:1 Ox/YSZ (figure 4 f) has a very similar roughness with 1:2:1 Ox/Si, but the grains are bigger and highly oriented in Y direction. The morphology of nitrates precursor deposited on YSZ presents smaller grains and lower roughness, there is not overlaying of grains as in the case of nitrates deposited on bare Si and so the uniformity is increased, lowering the roughness. The most particular case is shown in figure 4 h, YBCO/YSZ/Si, where is clear the absence of material and a complete different growth structure: unclear grain structure but certain a smoother surface than YBCO deposited onto bare Si. The best results are obtained for oxides precursor solution in both cases, with and without buffer layer.

3.3 Films grown on SiO₂

Films made on SiO₂ substrates without buffer layer (figures 5 b,c,d) shows uniformity for oxides and nitrates precursor, which are smoother. Oxides precursor solution gives small and oriented grains, meanwhile nitrates solution deposits in bigger but overlaying grains that increases roughness value. Figure 5d shows that the growth of films from YBCO powder solution is difficult, maybe due to the lack of crystallinity of substrate or deposit parameters.

YSZ buffer layer grown on Silica is shown in figure 5 e. The roughness has been increased almost four times, although the appearance of the films is the typical diffractive type of transparent films. Again, the oxide precursor solution gives the lower roughness, also showing homogeneous grain size, uniformly and highly oriented. The slab distribution of the nitrates solution film shows a similarity with the film grown on bare substrate but a higher roughness value produced by the non-uniformity of the deposit process and the in-homogeneity of grain size. Finally, the deposit of YBCO powder solution on non-crystalline substrate was improved with the buffer layer, shown in figure 5 h, this precursor was deposited like slabs containing a few big overlaying grains.

4. CONCLUSIONS

It is clear that YSZ buffer films do not extremely affect the substrate morphologies, as seen on the

AFM obtained roughness values. The amorphous SiO₂ substrate exhibited the higher vertical variations showing that YSZ grows better onto crystalline substrates. This behavior is shown also in the 1:2:1 Ox and YBCO films deposited on buffer layers, where the roughness of SiO₂ substrates is also higher.

The films grown on buffer layers are more homogeneous than those grown on bare substrates, proving that the buffer YSZ layer is convenient to produce smooth Y-Ba-Cu-O films. The roughness is significantly lower by using YSZ buffer layers for all the substrates.

In general, it was observed that the 1:2:1Ox/MgO substrate is more appropriate for Y-Ba-Cu-O growth in contrast with Si and SiO₂. The roughness of grown films onto MgO, are more homogeneous showing roughness values between 45 nm and 102 nm. Nevertheless, although Si substrates show intermediate results, it could be possible to achieve better film qualities by improving the deposition conditions.

Regarding the solution properties, oxides dissolved in aqueous nitric acid gives better results than nitrates dissolved in water, possible due to pH differences, the viscosity and the boiling point values that must be lower in the nitric acid solution. The films deposited with YBCO powder are coarser in contrast with the oxides and nitrates. For industrial applications, these result exhibit important consequences since nitrates and oxides are less expensive in general. Finally, if the difference between these precursors is just the nitric acid presence, it is possible to obtain better results with nitrates by adding nitric acid to that solution instead of using oxide precursors which will decrease the production cost.

Although the results in SiO₂ and Si substrates are not as good as the obtained with MgO substrates, it is possible to grow YBCO on these substrates with the aid of a thicker layer of YSZ, improving the surface for epitaxial growth of these films.

Making a comparison of deposition techniques, we can see that the roughness of the films grown with USP are as smooth as the films grown with more expensive and physical deposition techniques, such as PLD [1,6,8,11], IBAD[2,10] and Magnetron sputtering [3], which are very complex and uses high energy processes, meanwhile Dynamic

Ultrasonic Spray Pyrolysis is a low cost technique and also a simple one. This makes a good option for the growth of such special materials like superconductors.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Carlos Flores (IIM-UNAM) and Roberto Hernández (IF-UNAM) for the AFM technical support. To Lic. María Teresa Vásquez Mejía (IIM-UNAM) for the bibliography research. Special thanks to technicians and administrative personnel of Instituto de Investigación en Materiales, IIM-UNAM. Partial financial support for this work was from CONACyT-México under Project Number 48970-25078 and from Dirección de Investigaciones-Universidad Nacional de Colombia, HERMES project number 20101008927.

6. REFERENCES

- [1]. D.Q. Shi et alter. *Physica C* 434 (2006) 79-84.
- [2]. X.M. Xiong, Y.L. Zhou, H.B. Lu, Z.H. Chen, G.Z. Yang. *Physica C* 298 (1998) 178-184.
- [3]. Yakov M. Soifer, Armen Verdyan, Igor Lapsker, Jacob Azoulay. *Physica C* 408-410 (2004) 846-847.
- [4]. J.J. Chu, R.S. Liu, P.T. Wu and L.J. Chen. *Physica C* 153-155 (1988) 804-805.
- [5]. S.H. Risbud, W.R. Bania, L.C. McIntyre Jr. and J.A. Leavitt. *Physica C* 153-155 (1988) 1679-1680.
- [6]. M. Branescu, A. Vailionis, J. Huh, A. Moldovan, G. Socol. *Applied Surface Science* 253 (2007) 8179-8183.
- [7]. Ya.M. Soifer, A. Verdyan, J. Azoulay, M. Kazakevich, E. Rabkin. *Physica C* 402 (2004) 80-87.
- [8]. J.N. Ding, Y.G. Meng, S.Z. Wen. *Wear* 250 (2001) 311-317.
- [9]. S.P.S. Arya and H.E. Hintermann. *Thin Solid Films*, 193/194 (1990) 841-846.
- [10]. N. Savvides, S. Gnanarajan. *Physica C* 387 (2003) 328-340.
- [11]. M. Mukaida, S. Sato, Y. Takano, M. Kusunoki, S. Ohshima. *Physica C* 378-381 (2002) 1232-1235.
- [12]. E. Ban, Y. Matsuoka, H. Ogawa, K. Kurosawa. *Journal of Alloys and Compounds*, 187 (1992) 193-205.
- [13]. Z. Supardi, G. Delabouglise, C. Peroz, A. Sin, C. Villard, P. Odier, F. Weiss. *Physica C* 386 (2003) 296-299.

- [14]. M.F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarilla, J.C. Alonso. *Solid State Ionics* 179 (2008) 243–249.
- [15]. Ashvani Kumar, Preetam Singh, Davinder Kaur. *Cryogenics* 46 (2006) 749–758.

SÍNTESIS DE BICAPAS NANOESTRUCTURADAS DE DLC/BN SOBRE SUSTRATOS DE SI/SI₃N₄ MEDIANTE DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADOWilson S. Román^{1,*}, Henry Riascos¹, Julio C. Caicedo², Jose F. Gómez³, Rogelio Ospina⁴

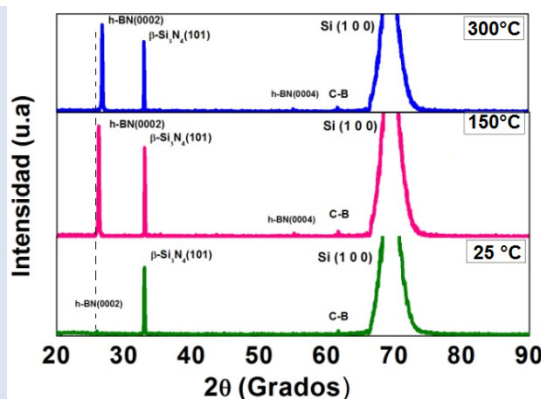
1: Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira –Colombia.

2: Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali –Colombia.

3: Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia – Colombia

4: Laboratorio de Física de Plasma, Universidad Nacional de Colombia, A.A.127, Manizales-Colombia

* e-mail:Steven_7475@hotmail.com



RESUMEN

Las películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) fueron depositadas sobre sustratos de nitruro de silicio en forma de bicapa, mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD). La deposición se realizó con un láser Nd: YAG con longitud de onda de 1064 nm, energía de 500 mJ por pulso, 9 ns de duración de pulso y tasa de repetición de 10 Hz. El crecimiento de la bicapa de DLC/BN se realizó en una atmósfera de argón, utilizando grafito y nitruro de boro como blancos con pureza (99,99% y 99,98%) respectivamente, la fluencia del láser se mantuvo constante en 2 J/cm² y durante el crecimiento se varió la temperatura del sustrato de 25 °C a 300 °C. El espesor fue determinado mediante perfilometría. Las películas fabricadas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR); la composición química se analizó mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), el estudio morfológico superficial se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose de este modo una dependencia de la morfología como función de la temperatura de depósito.

Palabras Claves: Ablación láser, nitruro de boro (BN), DLC, nanoestructuras

SYNTHESIS OF DLC/BN NANOSTRUCTURED BILAYER ON SI/SI₃N₄ SUBSTRATE GROWN BY PULSED LASER DEPOSITION

ABSTRACT

The Diamond like carbon and boron nitride (DLC/BN) bilayer thin films were deposited onto silicon and nitride silicon substrates (100), by pulsed laser deposition system (PLD). The deposition was conducted with Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm. The growth of bilayer was carried out under argon atmosphere, using graphite and boron nitride targets both of high purity (99.99% and 99.98%) respectively. The laser fluence was kept constant at 2 J/cm² during deposition processes; the substrate growth temperature was varied from 25°C to 300°C. The thickness was determined with a profilometer. The films produced were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR), the chemical composition was analyzed via Energy Dispersive X-ray (EDS). The morphological study was analyzed via scanning electron microscopy (SEM), observing a morphological dependence as function of temperature deposition.

Palabras Claves: Laser ablation, boron nitride (BN), DLC, nanostructures

1. INTRODUCCIÓN

Las películas de carbono tipo diamante (DLC) y de Nitruro de Boro (BN) presentan excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, como son baja fricción, alta resistencia al desgaste y la gran facilidad de crecer en diferentes sustratos especialmente en aceros industriales y silicio [1, 2], por lo que han suscitado gran interés en aplicaciones como lubricantes sólidos en múltiples ambientes [3, 4]. Sin embargo, los recubrimientos basados en DLC no presentan un buen comportamiento cuando se genera fricción en un ambiente lubricado o cuando se mecaniza metales con alto contenido de carbono debido a la tensión interna y la difusión del carbono que se presenta en estas películas, generando baja adherencia [5]. Por otro lado, el BN no ofrece durezas tan elevadas como el DLC, pero tanto la fase cúbica como la hexagonal no son alteradas por los fenómenos que afectan al DLC [6]. Hay que resaltar que la fase c-BN es transparente en un amplio intervalo de radiación y tiene una buena conductividad térmica. Además, dependiendo de la fase, se pueden obtener diferentes propiedades físico-mecánicas, presentando una mayor dureza y menor coeficiente de fricción para la fase cúbica en relación a la fase hexagonal [7], por ejemplo. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto de la temperatura del sustrato (temperatura de depósito) sobre las propiedades estructurales y morfológicas de las películas en forma de bicapa de DLC/BN, depositadas por la técnica de láser pulsado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La deposición de películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) en forma de bicapa se realizó a partir de dos blancos estequiométricos, uno de grafito y el otro de h-BN, ambos de alta pureza (99,99% y 99,98%) respectivamente. La bicapa se obtuvo mediante ablación láser, usando un láser pulsado Nd: YAG, Spectra Physics, serie INDI 30, con una longitud de onda de 1064 nm, una energía del pulso de 500 mJ, duración de pulso de 9 ns, y tasa de repetición de 10 Hz. El haz del láser fue enfocado mediante una lente de vidrio, de distancia focal 24,5 cm, sobre la superficie del blanco en un ángulo de 45° respecto a la normal de la superficie del blanco; la distancia entre la superficie del blanco y la del sustrato se mantuvo constante a 6,5 cm. El proceso de ablación

se llevó a cabo en una cámara de vacío como lo muestra la Figura 1. Se alcanzó una presión residual de 20×10^{-5} Pa, más detalles sobre el sistema experimental se muestra en el trabajo [8]. Los parámetros de deposición utilizados fueron: La temperatura del sustrato se varió en el intervalo de temperatura de 25 °C a 300°C, se creció en una atmósfera de argón (Ar^+) a una presión constante de 2,66 Pa. La fluencia del láser se mantuvo constante en 2 J/cm^2 . Para el estudio de las propiedades de la bicapa DLC/BN en función de la temperatura del sustrato, se utilizaron diferentes técnicas.

Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro *Bruker D8 Advance*, en el modo de haz rasante. El análisis de los enlaces para las películas fue realizado mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21 ($500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. El estudio de la morfología, se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips, XL 30 FEG y se midieron los espesores con un perfilómetro Dektak 8000 de punta de diamante, de este modo los resultados de los espesores se determinan a partir de una curva de profundidad como función de la distancia de desplazamiento.

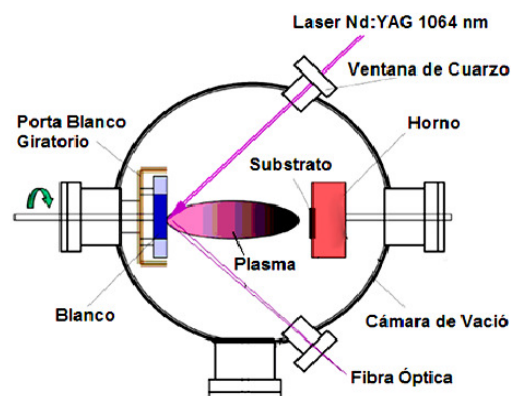


Figura 1. Esquema experimental del sistema de Deposición por Láser Pulsado (PLD).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto de la variación de la temperatura del sustrato sobre las películas en forma de bicapas de DLC/BN, se depositaron las películas a 3 diferentes valores de temperatura del sustrato, temperatura ambiente (25 °C), 150 °C y 300 °C, dejando constantes todos los demás parámetros de deposición. Por lo tanto, la secuencia de la bicapa se

genera depositando sobre la superficie del sustrato comercial de Si/Si₃N₄, la capa de DLC y posteriormente se deposita la capa de BN. Mediante los resultados de perfilometría se determinó el espesor de las películas en forma de bicapa de DLC/BN, obteniéndose un valor aproximado de 500 nm para todas las bicapas de DLC/BN crecidas variando la temperatura del sustrato.

3.1 Análisis de XRD.

En la Figura 2 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de las bicapas (DLC/BN) obtenidas por deposición de láser pulsado (PLD), en donde se observan reflexiones en los planos de *Bragg* correspondientes a las direcciones (0002) y (0004) en su fase cristalina hexagonal (h-BN), para un máximo de intensidad en 26,82° y 55,11° respectivamente. Se encontraron además las reflexiones en el plano *Bragg* (101) correspondiente a la fase beta del nitruro de silicio, beta (β- Si₃N₄) [9, 10]. El tamaño promedio del cristal o (pequeño cristal) de la capa correspondiente a h-BN (0002) se determinó con la ecuación (1), conocida como la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \varphi_{hkl}} \quad (1)$$

Para la ecuación de Scherrer: *K* es la constante de Scherrer, *λ* la longitud de onda del difractómetro de rayos X, y *β_{hkl}* es el ancho del pico a la altura media, expresada en radianes. El tamaño del cristal varió desde 67 nm a 31 nm con el incremento de la temperatura del sustrato desde 25 C a 300°C [11]. La Figura 2 muestra los diagramas de difracción de rayos X para las bicapas crecidas a diferentes temperaturas del sustrato, en ellos se aprecia un ligero corrimiento hacia ángulos altos en 2θ para el pico de mayor intensidad referente a h-BN(0002) en relación con la difracción del material en polvo (JCPDF 00-009-0012), dicho corrimiento está representado por la línea punteada en el diagrama de difracción de rayos X, así como también una variación en sus respectivas intensidades con respecto a la variación de la temperatura de sustrato, evidenciando una influencia de la temperatura del sustrato en la formación de la estructura hexagonal del BN.

3.2 Análisis de FTIR.

Varios modos activos en el infrarrojo se revelan en

los espectros FTIR de las bicapas DLC/BN depositadas sobre sustratos Si/Si₃N₄ a diferentes temperaturas, como se muestra en la Figura 3; estos modos están relacionados con la estructura cristalina de la película DLC y la película de BN. Las bandas más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes a los modos activos de doblamiento simétrico (bending), propios de los enlaces (B-N-B) ubicados en 815,88 cm⁻¹; la banda correspondiente al modo simétrico (stretching) centrada en 1371 cm⁻¹ está asociada al enlace B-N en su fase cristalina hexagonal (h-BN) [12,13]; la banda ubicada en 1100 cm⁻¹ está relacionada con el modo stretching B-N en su fase cúbica, la banda ubicada en 1192 cm⁻¹ corresponde al enlace (C-B) [14]; en 1732 cm⁻¹ se encuentra una banda asociada con enlaces dobles del carbono (C=C), la banda alrededor de 2366,6 cm⁻¹ se asocia con el enlace triple carbono-nitrógeno (C≡N) relacionado con el modo de vibración stretching (alargamiento simétrico) [15, 16], y la banda en 3213 cm⁻¹ se relaciona con el hidrógeno y con el nitrógeno, en enlace simple (N-H), cuya presencia puede ser debido a la contaminación que sufren las muestras al ser extraídas de la cámara de vacío y su correspondiente caracterización. La banda ubicada en 1365,60 cm⁻¹, corresponde a la fase hexagonal de la capa de nitruro de boro (h-BN), como se puede observar en la Figura 3. A temperatura ambiente (25° C) se observa muy poca presencia de esta banda y crece con el aumento de la temperatura del sustrato (300° C), indicando que la formación de la fase h-BN es favorecida a temperaturas relativamente altas. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos mediante difracción de rayos X, mostrados en la Figura 2. Sin embargo, la banda de absorción centrada en 1098,8 cm⁻¹, asociada con la fase cúbica (c-BN) tiene un cambio relativamente despreciable con el cambio de temperatura del sustrato, lo que sugiere que la temperatura del sustrato poco influye en su formación. Por otro lado, las bandas ubicadas en 1732 cm⁻¹ corresponden a enlaces dobles del carbono (C=C), la de 2366 cm⁻¹ está asociada a los enlaces triples de carbono y nitrógeno (C≡N) y 547,5 cm⁻¹ corresponde a B-N-B, que disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato.

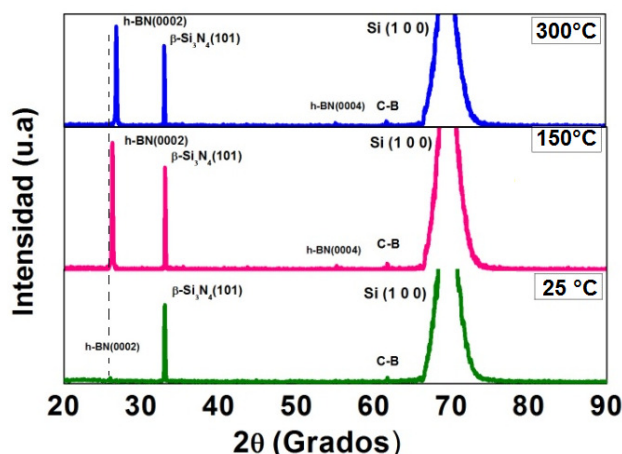


Figura 2. Difractograma para las bicapas de DLC/BN depositadas por PLD.

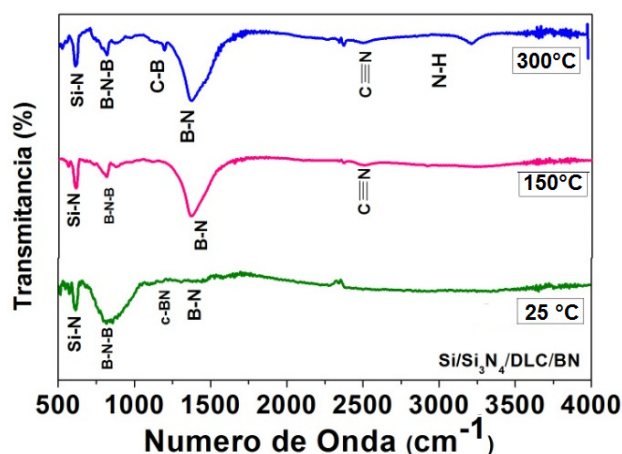


Figura 3. Espectro de FTIR para las bicapas de DLC/BN depositadas por PLD.

3.3 Análisis de EDS.

En la Figura 4 se muestra la composición química, obtenida por EDS, de la bicapa de DLC/BN, dado que no se observaron cambios significativos de la composición química como función del cambio de la temperatura del depósito, se presenta el análisis de composición para la bicapa depositada a 150 °C porque esta temperatura es un valor intermedio entre las tres (3) temperaturas usadas. Por lo tanto, se obtuvo un 38,2 % at. de carbono, 52,3 % at. de boro y 7,0 % at. de nitrógeno. Además, se detectó la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno y de aluminio con valores de 1,78 % at. y 0,02 % at. respectivamente. Las cantidades de oxígeno y aluminio están asociadas a la atmósfera en el interior de la cámara, así como con la contaminación

de la muestra durante su correspondiente caracterización. La presencia de elementos como C, N y B principalmente, determina la posible formación de enlaces C-C, B-N y C-B que se han observado en los resultados de FTIR y el incremento de la intensidad correspondiente a la fase h-BN(0002) analizada a partir de los resultados de XRD.

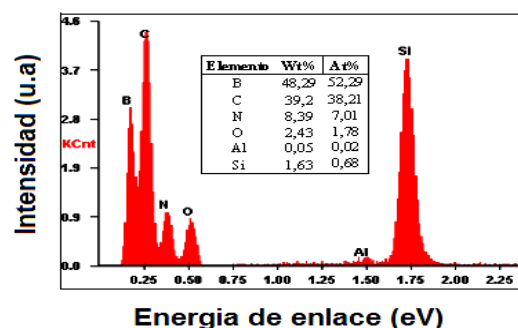


Figura 4. Composición química para una bicapa DLC/BN depositada a 150°C.

3.4 Análisis de SEM

La Figura 5 muestra las micrografías SEM de las superficies para las películas delgadas de DLC/BN crecidas a 25°C, 150°C y 300°C, respectivamente. La Figura 5a corresponde a la bicapa depositada a temperatura ambiente, en ella se observa que la superficie contiene granos de tamaño de algunos micrómetros generando una superficie irregular, debido probablemente a la baja energía que poseen las partículas para que haya una mejor coalescencia. Para la película en forma de bicapa depositada a 150 °C (figura 5b) se encuentra una disminución en el tamaño de grano, generada probablemente por una mayor movilidad de las partículas en la superficie del sustrato, debido a la alta energía adquirida por el incremento de la temperatura, según lo expresado en el diagrama de Thornton [17], donde a temperaturas mayores que 25°C se presenta un aumento en las aglomeraciones, que permiten la formación de grandes islas de pequeños granos, por lo que la superficie no es muy uniforme; finalmente en la película depositada a 300 °C, Figura 5c, se observa que la superficie de la bicapa es mucho más suave y uniforme, lo cual se explica por el hecho que el tamaño del grano para esta muestra es menor que para las bicapas crecidas a menor temperatura, y está en acuerdo con los resultados del tamaño del cristal (67-31 nm) obtenido a partir de los resultados de XRD. En resumen, el tamaño de grano decrece con el aumento de la temperatura del sustrato.

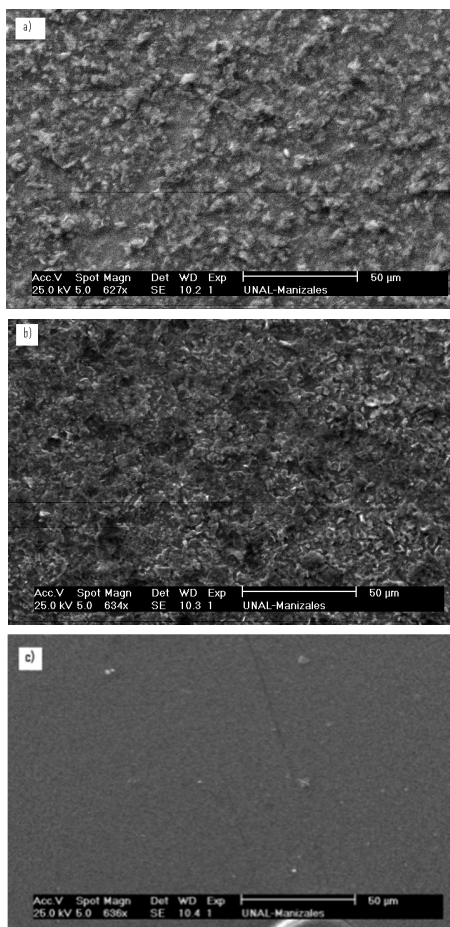


Figura 5. Micrografía SEM para las Bicapas DLC/BN depositadas a las temperaturas: a) 25°C, b) 150°C y c) 300°C.

4. CONCLUSIONES

El análisis de XRD mostró que la formación de la fase hexagonal del nitruro de boro (BN) y la intensidad de los picos del difractograma de rayos X, dependen fuertemente de la temperatura. A través de la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño del cristal, encontrando que la variación depende de la temperatura del sustrato.

El análisis de FTIR, es consistente con los resultados de XRD, la temperatura del sustrato tiene una influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces de las especies presentes en las películas, se observa un ensanchamiento de las bandas a medida que se aumenta la temperatura del sustrato.

La morfología de las películas en forma de bicapas de DLC/BN fue caracterizada mediante SEM, para la película depositada a 300 °C se observa una superficie suave y lisa, con pocas partículas en su

superficie, indicando que ésta es menos rugosa. Sin embargo, el contenido de nitrógeno en las películas depositadas, determinado por EDS, no presenta ninguna variación como función de la temperatura del sustrato, permitiendo concluir que para temperaturas del sustrato relativamente altas, a una presión de nitrógeno de 2,67 Pa y una fluencia del láser de 2 J/cm² se obtiene un cambio en la morfología superficial de la bicapa de DLC/BN, crecida sobre un sustrato de Si/Si₃N₄, obteniendo así un cambio en la rugosidad, la cual exhibe un efecto en las aplicaciones industriales donde la naturaleza del contacto sea afectada por la morfología superficial de las contrapartes en operación.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo parcial de la universidad tecnológica de Pereira y El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas, Contrato RC - No. 275-2011.

6. REFERENCIAS

- [1]. Kleps I, Angelescu A, Samfirescu N, Gil A, Correia A. Solid State Electron. 2001, **45**, 997–405.
- [2]. Becher PF, Sun EY. J. Am. Ceram. Soc. 1998, **81**, 2821–2830.
- [3]. Schlatter M, Diamond Relat. Mater. 2002, **11**, 1781–1789.
- [4]. Sun EY, Becher PF, Plucknett KP. J. Am. Ceram. Soc. 1998, **81**, 2831–2840.
- [5]. Hanyu H, Kamiya S, Murakami Y, Saka M. Surf. Coat. Technol., 2005, **200**, 1137–1141.
- [6]. Liu HY, Hsu SM, J. Am. Ceram. Soc., 1996, **79**, 2452–2457.
- [7]. Kovar D, Thouless MD, Halloran JH. J. Am. Ceram. Soc., 1998, **81**, 1004–1012.
- [8]. Román WS, Riascos H, Caicedo JC, Tirado-Mejía L, Ospina R. 2009; S1 (4): 1527-1530.
- [9]. Sun Y, Meng Q, Jia D, Guan C. J Mater. Proces. Tech. 2007, **182**, 134–138.
- [10]. Román WS, Riascos H, Caicedo JC, Ospina R, Tirado-Mejía L. Journal of Physics: Conference Series, 2009, **167**, 1-5.
- [11]. Hao X, Yu MY, Cui DL, Xu XG, Hao X-P. Journal of Crystal Growth 2002, **241**, 124–128.
- [12]. Goto T, Tsujihara M. J. Mater. Sci. Lett. 1988, **7**, 548–553.
- [13]. Lin FH, Hsu CK, Tang TP, Kang PL, Yang FF. Mater Chem and Phys. 2008, **107**, 115–121.

- [14]. Yokomichi H, Futakuchi T, Yasuoka M, Kishimoto N. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **338**, 509–512.
- [15]. He Q, Christen DK, Feenstra R, Norton DP, Paranthaman M, Specht E. D, Lee D F. *Thin Solid Films*, 2005, **474**, 96–102.
- [16]. Riascos H, Neidhardt J, Radnóczy GZ, Emmerlich J, Zambrano G, Hultman L, Prieto P. *Thin Solid Films*, 2006, **497**, 1–6
- [17]. Thornton JA. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1977, **7**, 239.

METALURGIA DE UNIONES SOLDADAS DE ACEROS DISÍMILES (ASTM A240–A537) Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO ANTE CARGAS MONOTÓNICA Y CÍCLICA

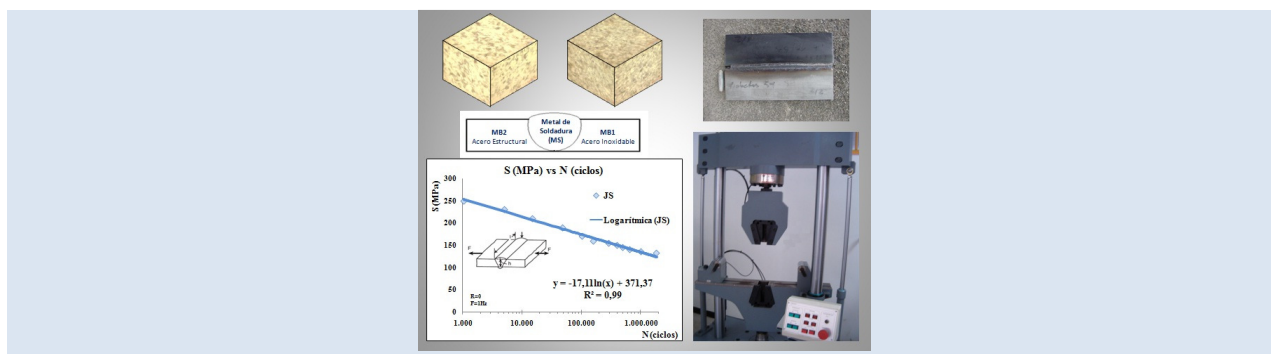
Andrés García^{1*}, Rafael Salas¹, Leiry Centeno² y Alberto Velázquez del Rosario^{3*}

1: Departamento de Mecánica, IUT “Dr. Federico Rivero Palacio”, Región Capital, Caracas, Venezuela.

2: Departamento de Tecnología de Materiales, IUT “Dr. Federico Rivero Palacio”, Región Capital, Caracas, Venezuela.

3: Facultad de Metalurgia y Electromecánica, ISMM “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, Moa, Holguín, Cuba.

* e-mail: garciafu@gmail.com, avelazquez@ismm.edu.cu



RESUMEN

En el presente estudio se caracterizaron las propiedades mecánicas en uniones soldadas de aceros disímiles: un acero estructural (ASTM A537/A537M:95) soldado a tope con un acero inoxidable austenítico 304L (ASTM A240/A240M:01) mediante proceso por arco eléctrico con protección inerte de gas argón (GMAW) y un acero inoxidable austenítico ER-308L como material aporte (ANSI/AWS A5.9/A5.9M:2006). Las muestras se ensayaron en condición sin soldadura, con el objeto de caracterizar los materiales involucrados en la investigación y en condición soldada, sin someterse a tratamiento térmico pre y post soldadura. Las muestras del material base y las soldadas fueron caracterizadas mediante microscopía óptica (MO), posterior a una inspección mediante ensayos no destructivos (END) con líquidos penetrantes y ultrasonido. Además, se efectuaron los siguientes ensayos mecánicos, tanto en los metales base como en la soldadura: perfil de microindentación Vickers, tracción, impacto Charpy, doblez guiado (cara y raíz) y fatiga axial. Los resultados indicaron un comportamiento mecánico adecuado de los aceros, soldados con el procedimiento GMAW, ante cargas monotónica y cíclica, a pesar de presentar altos valores de dureza en la zona afectada por el calor (ZAC), específicamente próximo a la línea de fusión entre el cordón de soldadura y el 304L, así como inclusiones entre el acero estructural y el inoxidable.

Palabras Claves: Acero inoxidable, Crecimiento de grieta, Fatiga axial, Soldadura disímil

METALLURGY OF DISSIMILAR STEELS WELDED UNIONS (ASTM A240–A537) AND MECHANICAL BEHAVIOR UNDER MONOTONIC AND CYCLIC LOADS

ABSTRACT

The research shows the characterization of mechanical properties in dissimilar steel welded unions: a structural steel (ASTM A537/A537M:95) butt welded with austenitic stainless steel 304L (ASTM A240/A240M:01) through semiautomatic electrical arc welding process protected by inert gas (GMAW); Argon was used as a protecting gas and austenitic stainless steel ER308L as a supplier material (ANSI/AWS A5.9/A5.9M:2006). Samples were tested in unwelded conditions to characterize the materials involved in the investigation, and they were also tested in welded conditions, not being submitted to pre and post welding thermal treatment. Welded-based material samples were characterized through optical microscopy (OM), an inspection of nondestructive testing (NDT) with penetrating liquids and ultrasound were also conducted. The following mechanical tests were completed, not only on the base metals but on the welding as well: Vickers micro hardness profile, traction, Charpy impact, bending test (face and root), and axial fatigue. Results showed a proper mechanical steel behavior, welded by GMAW procedure, under monotonic and cyclic loads, in spite of they showed high values of micro hardness in the heat affected zone (HAZ), mainly in the proximity of the fusion line between the welding cord and the stainless steel 304L, as well as inclusions between the structural steel and the stainless one.

Keywords: Axial fatigue, Crack growth, Dissimilar welding, Stainless steel

1. INTRODUCCIÓN

Unir dos o más metales mediante soldadura es un proceso que se ha mantenido vigente durante años y, desde sus inicios, ha evolucionado hasta convertirse en una herramienta de utilidad en la industria metalmeccánica, empleada en la construcción de partes y reparaciones de piezas. Es un método de trabajo cuyo objeto es unir metales, a través de técnicas razonablemente económicas, otorgando a la unión propiedades adecuadas y compatibles con el metal base (MB). Se puede efectuar con el uso de calor, presión o mediante la combinación de ambos. Por la forma de realizar la unión, se subdivide en: por fusión, por resistencia eléctrica, enlace en fase sólida o enlace en fase sólida - líquida [1].

En el presente trabajo de investigación, se usó la técnica de soldadura por arco eléctrico, específicamente soldadura semiautomática con protección de gas inerte (GMAW: Gas Metal Arc Welding) empleando argón como gas de protección, por lo que se otorgó especial atención a la soldadura por fusión, donde las partes a unir se funden juntas con la aplicación de calor y puede o no usar presión y material de aporte (MA) [2].

Es práctica usual la soldadura en sitio, o soldadura de campo; tanto en nuevas instalaciones, como en reparaciones, conexiones anexas y estructurales [3], y de manera específica, en el campo industrial de producción, refinación y transporte de petróleo, procesos de gran presencia en la industria, bien sea a través de la más importante productora y refinadora de hidrocarburos en Venezuela, Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) o compañías que prestan servicio a la industria petrolera. Estas operaciones son realizadas usualmente mediante técnicas de soldadura por arco eléctrico con electrodo revestido (SMAW: Shield Metal Arc Welding) empleando MA de composición similar al MB [4].

En la soldadura de aceros inoxidables austeníticos es común mantener la temperatura lo más baja posible, esto se logra usando bajas intensidades de corriente, adecuada penetración y fusión, arco corto, secuencia de paso lento, cordones cortos, o esperando que la pieza enfríe entre cordón y cordón. En el caso de soldaduras de aceros inoxidables [5], unidos con aceros estructurales, denominadas soldadura disímiles, tanto en el cordón de soldadura como en la Zona Afectada por el Calor (ZAC), y en función de la composición química de la unión, se puede

desarrollar una estructura martensítica de característica frágil, así como la posibilidad de fisuración, condiciones que afectarían las propiedades mecánicas de la unión. En consecuencia, se ve afectada la resistencia a la fatiga de la Junta Soldada (JS). De esta forma, y para evitar fallas prematuras, es usual someter la JS a un tratamiento térmico (TT) pre y post soldadura que evite la formación de martensita. Para realizar dichos procesos se requiere de paradas de planta, deseándose que los tiempos sean el mínimo posible, ya que generan impacto económico importante, produce pérdidas de producción y afecta notablemente el desempeño de los trabajadores. Por otra parte, algunos recipientes, intercambiadores y tramos de tubería son de difícil acceso, donde resulta complicado realizar el TT [3]. Con el fin de evitar dichos TT, disminuir el tiempo de parada de planta, contribuir a la sustentabilidad económica del proceso y aumentar la vida útil de los materiales involucrados, favoreciendo el ambiente; la presente investigación centró sus esfuerzos en estudiar el comportamiento mecánico de uniones soldadas sin TT pre y post soldadura. Representando un importante aporte al campo del conocimiento científico, y contribuyendo al establecimiento de los mecanismos de inicio y propagación de grietas de fatiga originadas por fluctuaciones de cargas mecánicas y térmicas [6].

Se pretende disminuir la formación de estructura martensítica durante la solidificación del metal de soldadura (MS) y con esto evitar posibilidad de cualquier tipo de fisuración en el cordón, sus líneas de fusión y la ZAC [7].

En este sentido, el objetivo general del presente trabajo es estudiar el comportamiento mecánico del acero inoxidable A240 (304L) [8], soldado con el acero estructural A537 (clase I) [9], utilizando un acero inoxidable A240 (ER-308L) como MA (ANSI/AWS A5.9/A5.9M: 2006) [10], ante cargas monotónica y cíclica, sin someter la junta a TT pre y post soldadura. Específicamente, la investigación se centró en caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales y la junta soldada; analizar la influencia de los factores que afectan la calidad de la soldadura en el comportamiento mecánico de la junta sometida a carga cíclica; y evaluar la influencia del tipo de carga aplicada en el comportamiento mecánico de la unión. Para lograr los referidos objetivos, el trabajo se centró en los

factores que afectan la calidad de la soldadura, tales como; defectos en la soldadura (grietas superficiales e internas, incrustaciones de escoria y socavaciones), microestructura, extensión de la ZAC y propiedades mecánicas (perfil de dureza, tensión, impacto, doblez guiado y fatiga axial) [11].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó el concepto de soldadura disímil entre los MB y el MA, utilizando un acero inoxidable austenítico ER-308L [10] como MA (ANSI/AWS A5.9/A5.9M:2006), cuya composición química difiere de los MB, también diferentes entre sí; utilizando un acero inoxidable austenítico (MB1) 304L (ASTM A240/A240M:01) [8] y un acero estructural (MB2) (ASTM A537/A537M:95) [9].

Los materiales utilizados para el presente estudio consistieron en una lámina de acero inoxidable 304L y una lámina de acero estructural, ambas de dimensiones (1.200x2.400x 4,76) mm. La soldadura se hizo a tope, en piezas de 280 mm de longitud, con biseles de 60°, en posición plana según el código ASME Sección IX QW-463.1 [12], utilizando el procedimiento GMAW en atmósfera de argón y MA de 1,6 mm de diámetro (ANSI/AWS A5.9/A5.9M:2006), aplicando una (01) pasada, y siguiendo el esquema ilustrado en la Figura 1.

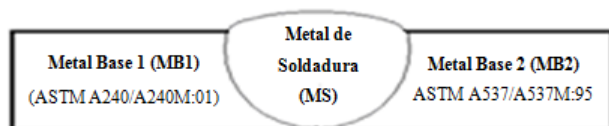


Figura 1. Configuración de la unión soldada y ubicación de los materiales involucrados

Los parámetros de soldadura, fueron: corriente, $I = 250$ A (DCRP); voltaje, $E = 27$ V; energía, $Q_0 = E \cdot I = 6,75$ Kw; Calor aportado (HI) = 0,80 KJ/mm; Velocidad de alambre 4 m/min y velocidad de arco 0,508 m/min, según las especificaciones AWS [13]. Después de la soldadura, cada muestra fue sometida a END [3], mediante técnicas de líquidos penetrantes y ultrasonido para descartar la presencia de grietas u otros defectos superficiales o volumétricos que pudieran alterar los resultados de los ensayos mecánicos.

2.1 Caracterización química

Se verificó la composición química de los MB y MA utilizando el método de espectrofotometría por absorción atómica (EAA).

2.2 Caracterización microestructural

Se cortaron muestras en sentidos axial y transversal de las láminas de MB1 y MB2 con dimensiones (10x10x 4,76) mm, como se muestra en la Figura 2, con el objeto de descartar diferencias microestructurales en relación al sentido de conformado de la lámina. De cada probeta soldada, se cortaron muestras representativas de la junta soldada (JS) conteniendo a los MB1, MB2, MS y la ZAC según se indica en la Figura 3.

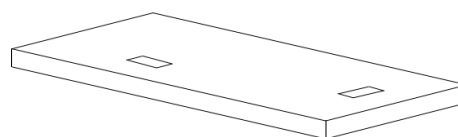


Figura 2. Toma de muestras en los sentidos axial y transversal a las láminas

Las muestras se prepararon metalográficamente siguiendo el método de pulido mecánico convencional de acuerdo con el estándar ASTM E3-2001 [14]. El pulido final se realizó con pasta de diamante de 1 μ m. Las muestras fueron atacadas con el reactivo Vilella (45 ml Glicerol, 15 ml Ácido Nítrico, 30 ml Ácido Clorhídrico) para el MB1 y con Nital al 3% (100 ml Alcohol Etilico al 96% + 10 ml de Ácido Nítrico) para el MB2, mientras que la unión soldada fue atacada con Nital al 3% para evidenciar la interfase entre el acero estructural y el acero inoxidable y posteriormente con el reactivo Vilella para conformar el perfil microestructural de la unión soldada. Todas las muestras se analizaron mediante MO utilizando un microscopio óptico metalográfico con platina invertida, con sistema digitalizador de imagen acoplado, marca NIKON, modelo EPIPHOT 200.

2.3 Caracterización mecánica

Se realizaron ensayos de microindentación Vickers (HV), tracción, Charpy, doblez guiado y fatiga. En relación a los ensayos de microindentación, se hizo un barrido de dureza para evaluar los MB1 y MB2, la ZAC y el cordón de soldadura. Para ello se utilizó un durómetro Vickers, marca MITUTOYO, modelo MVK-H1, previamente calibrado, aplicando una carga de 100 gf durante 15 s y en correspondencia con la norma ASTM E-92 [15]. Para los ensayos de tracción [16] y doblez [17] se seleccionaron las muestras como se indica y detalla en la Figura 3 y en la Tabla 1 respectivamente. Se eliminó el MS en exceso para garantizar un espesor uniforme en la

junta de 4,76 mm (3/16").

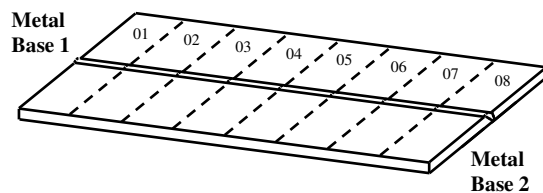


Figura 3. Distribución de las probetas en la JS

Tabla 1. Especificaciones de la JS y dimensiones de las probetas

Probeta	Ensayo	Dimensiones
01	Descartado	1 1/2" x 3/16"
02	Tracción	1" x 3/16"
03	Doble de cara	1 1/2" x 3/16"
04	Doble de raíz	1 1/2" x 3/16"
05	Doble de cara	1 1/2" x 3/16"
06	Doble de raíz	1 1/2" x 3/16"
07	Tracción	1" x 3/16"
08	Descartado	1 1/2" x 3/16"

Se descartaron los extremos de la junta (01 y 08) y se ensayaron dos probetas por cada MB y dos de la JS, de acuerdo al código ASME Sección IX [4, 12]. Las probetas para tensión, Charpy y doblez guiado fueron mecanizadas de forma convencional con el empleo de una máquina fresadora universal marca ELGOBIAR, modelo F2UE empleando líquido refrigerante para evitar que el calor generado durante las operaciones de maquinado afectara la microestructura de la muestras.

Los ensayos de tracción se realizaron en una Máquina Universal de Tracción, marca SERVOSIS, modelo PBI-20 de 20 Ton, con velocidad de avance del cabezal de 0,004 kN/s. Para los ensayos de doblez guiado, se prepararon cuatro probetas por cada sección soldada, dos de cara y dos de raíz; de acuerdo al código ASME Sección IX [4, 12]. Para observar el comportamiento dúctil del material sin que llegue a generar en la zona de mayor deformación de la probeta fallas mayores a 3,2 mm (1/8"), las probetas fueron dobladas 180° hasta alcanzar forma en "U", colocando la soldadura en la zona sometida a mayor deformación. Para tal fin, se utilizó una prensa hidráulica de 40 ton, dimensiones

acordes con AWS [3] en función de la resistencia a la fluencia de la unión por lo que previamente se realizaron las pruebas de tracción en las uniones. Para los ensayos de impacto Charpy, se prepararon cinco probetas por cada MB y cinco para la JS, según las especificaciones de la norma ASTM E-23 [18]. Los ensayos fueron realizados con un péndulo CHARPY/IZOD, marca HOYTOM, modelo J300, a temperatura ambiente (23°C). Para los ensayos de fatiga axial se prepararon diez probetas por cada MB y diez para la JS, en correspondencia con la norma ASTM E-606 [19, 20]. Dichos ensayos fueron realizados empleando la misma máquina universal de tracción, generando un ciclo de aplicación de carga axial con frecuencia de un pulso por segundo ($T=1s$) y diez diferentes cargas, empleando un coeficiente entre las tensiones mínima y máxima en un ciclo de carga ($R=S_{min}/S_{max}$) igual a cero, tomando como valor inicial la calculada empleando como factor de fatiga f de 0,4 [7] y la resistencia a la tracción ($0,4 S_u$) determinada mediante el ensayo de tracción.

2.4 Ensayos de doblez guiado

Tomando como referencia la resistencia a la fluencia de la JS y las especificaciones del código ASME Sección IX QW-463.1 [12] se utilizó la base para doblar tipo A (hasta 360 MPa), según la Tabla 2.

Tabla 2. Dimensiones AWS para el doblez guiado [16]

AWS TEST, Resistencia a la Fluencia, MPa (Ksi)			
Dimensión	HASTA	360 – 620	620 y más
	360 (55)	(55 – 90)	(90 y más)
Ra (macho)	19 mm	25 mm	32 mm
Rb (base)	30 mm	37 mm	43 mm

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización química

Se evaluó la JS en dos etapas; primero el MB1 con el MA (304L-308L), y luego, el MB2 con el MA (308L-A537), siguiendo el procedimiento que se describe en [21] y los parámetros de soldadura descritos en las Tablas 3 y 4. Los resultados de los análisis químicos se muestran en la Tabla 5. En la tabla 6 se muestra la composición del cordón y en la Tabla 7 se presentan los resultados correspondientes al Cr y Ni equivalente de acuerdo a los diagramas de Schaeffler, DeLong, WRC y Creq/Nieq [2, 3], para caracterizar el cordón de soldadura con la

composición obtenida en laboratorio.

$$[\% X_{weld}] = \frac{B}{B+D} \cdot [\% X_{BM}] + \frac{D}{B+D} \cdot [\% X_{FW}] \quad (1)$$

$$B = \frac{2a^2 \pi}{v^2} \left(\frac{\sigma_{3m}}{\sigma_{3m} + 1} \right) (1 + 2\sigma_{3m}) \quad (2) \quad D = \frac{k'}{\rho} \left(\frac{1}{v} \right) \quad (3)$$

$$\theta = \frac{(T - T_o)}{(T_c - T_o)} \quad (4) \quad \frac{\theta_p}{n_3} = \frac{1}{\sigma_{3m}} \exp \left(\frac{-\sigma_{3m}}{\sigma_{3m} + 1} \right) \quad (5)$$

$$n_3 = \frac{E.I.\eta.v}{4.\pi.a^2.(Hc - Ho)} \quad (6)$$

Donde;

$[\% X_{weld}]$	Elemento en la zona de fusión
$[\% X_{BM}]$	Elemento en el metal base
$[\% X_{FW}]$	Elemento en el electrodo
$[B]$	Área de material fundido (penetración)
$[D]$	Área de material depositado (cordón)
n_3	Factor adimensional de calor aportado
θ_p	Factor adimensional de temperatura pico
σ_3	Factor adimensional de posición
a	Difusividad térmica (mm ² /s)
v	Velocidad de la soldadura (mm/min)
σ_{3m}	Factor adimensional de posición local
k'/ρ	Tasa promedio de volumen depositado (0,7)
η	Eficiencia
$Hc - Ho$	Cambio de entalpía en el punto (J/mm ³)

Tabla 3. Parámetros adimensionales n_3 , θ_p , θ_p / n_3 , σ_3

Junta	n_3	θ_p	θ_p / n_3	σ_3
304L-308L	32,65	1,0	0,031	12,91
308L-A537	14,41	1,0	0,069	6,10

Tabla 4. Dimensiones del cordón de soldadura

Junta	$B(\text{mm}^2)$	$D(\text{mm}^2)$	$B/(B+D)$	$D/(B+D)$
304L-308L	32,39	20,67	0,6104	0,3896
308L-A537	30,77	20,67	0,5982	0,4018

Sin embargo, el Cr y Ni equivalente, con la composición real de los materiales, no presentó

variación significativa respecto a los diagramas de Schaeffler, DeLong, WRC y Creq/Nieq mostrados en las Figuras 4-7.

Tabla 5. Composición química (% en peso) de los MB y MA obtenidas en el laboratorio

Elemento	MB2: A537 (I)	MB1:304L	MA: ER308L
C	0,028	0,230	0,040
Cr	18,24	0,180	19,500
Ni	8,880	0,200	10,000
Mo	0,000	0,100	0,000
Mn	1,890	0,890	2,500
Si	0,660	0,280	0,900
N	0,100	0,120	0,140
P	0,035	0,030	0,040
S	0,028	0,035	0,030
Cu	0,006	0,310	0,000

Tabla 6. Composición química (% en peso) del cordón

Junta	304L-308L	308L-A537(I)	Promedios
C	0,033	0,154	0,093
Cr	18,731	7,943	13,337
Ni	9,316	4,138	6,727
Mo	0,000	0,060	0,030
Mn	2,128	1,537	1,832
Si	0,753	0,529	0,641
N	0,116	0,128	0,122
P	0,037	0,034	0,035
S	0,029	0,033	0,031
Cu	0,004	0,185	0,095

Del diagrama de Schaeffler se puede notar que la junta 304L-308L se encuentra dentro de la zona de austenita más ferrita (A+F), libre de riesgo de fisuración y 7% de ferrita; la junta 308L-A537(I) se encuentra dentro de la zona de martensita pura (de característica frágil), por lo que podría presentarse fisuración en frío; mientras que en el punto medio de la recta que pasa por los casos 1 y 2, se encuentra dentro de la zona de austenita más martensita (A+M), por lo que podría presentarse fisuración tanto en frío como en caliente (Figura 4).

Del diagrama de DeLong se puede notar que sólo la junta 304L-308L puede ser evaluada mediante su uso, ya que el Cr y Ni equivalente de los otros casos se encuentra fuera del intervalo de apreciación. En

este sentido; la junta 304L-308L se observa dentro de la zona de austenita más ferrita (A+F), libre de riesgo de fisuración y 1,98% de ferrita (Figura 5).

Igualmente, del diagrama WRC se puede notar que sólo la junta 304L-308L puede ser evaluada mediante su uso, ya que el Cr y Ni equivalente de los otros casos se encuentra fuera del intervalo de apreciación. En este sentido; la junta 304L-308L se observa dentro de la zona de austenita más ferrita (A+F), libre de riesgo de fisuración y 2,1% de ferrita (Figura 6).

Tabla 7. Determinación del Cr y Ni equivalente para cada diagrama. Schaeffler, DeLong, WRC y Creq/Nieq

Diagrama			
SCHAEFFLER			
Cr eq	19,861	8,797	14,329
Ni eq	11,360	9,516	10,438
DELONG			
Cr eq	19,861	8,797	14,329
Ni eq	14,828	13,357	14,092
WRC			
Cr eq	18,731	8,003	13,367
Ni eq	12,772	12,123	12,448
Creq/Nieq			
Cr _{eq} /Ni _{eq}	1,748	0,924	1,373
%P+%S	0,066	0,067	0,066

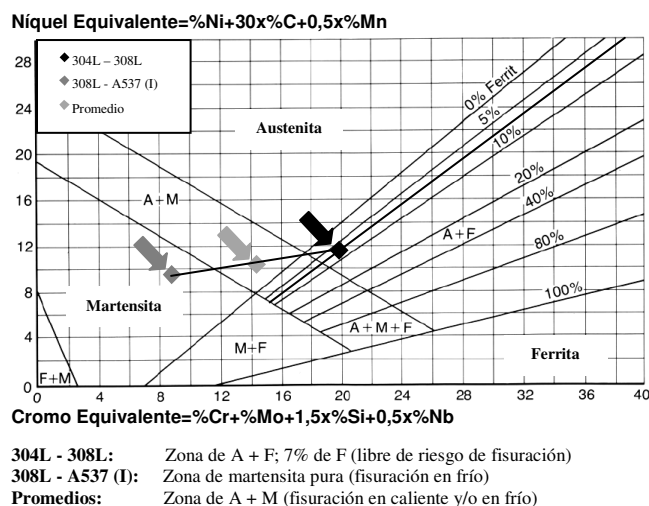


Figura 4. Diagrama de Schaeffler [3]

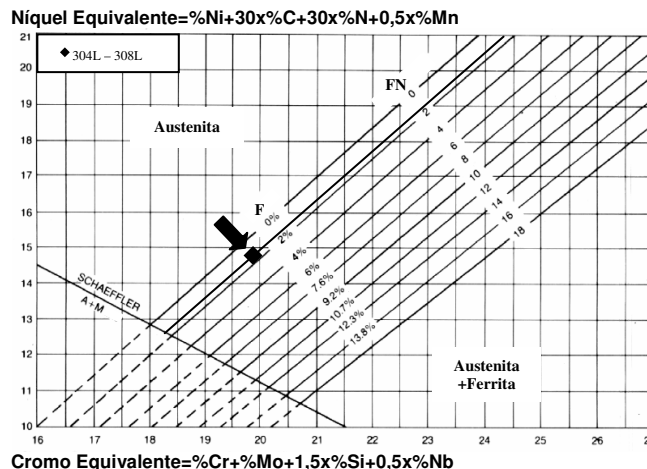


Figura 5. Diagrama de DeLong [22]

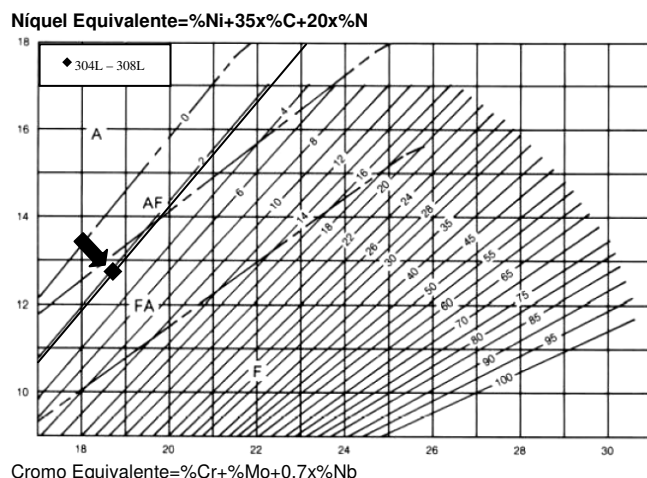
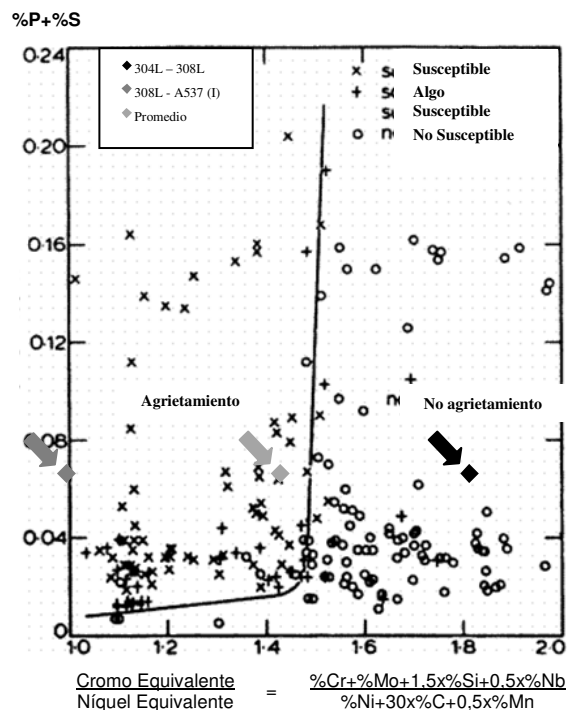


Figura 6. Diagrama WRC [23]

De la misma manera, a partir del diagrama Cr_{eq}/Ni_{eq} se puede notar que la junta 304L-308L y el promedio pueden ser evaluados mediante su uso, ya que el Cr y Ni equivalente para la junta 308L-A537 (I) se encuentra fuera del intervalo de apreciación. En este sentido; la junta 304L-308L se observa dentro de la zona de no agrietamiento en caliente, mientras que el promedio se visualiza dentro de la zona con riesgo de agrietamiento en caliente (Figura 7).



304L - 308L: Zona libre de riesgo de fisuración en caliente
 308L - A537 (I): Zona de riesgo de fisuración en caliente
 Promedios: Zona de menor riesgo de fisuración en caliente

Figura 7. Relación Creq/Nieq [24, 25]

3.2 Caracterización microestructural

En las Figuras 8 y 9 se muestran las MO del MB2, constituida principalmente por ferrita y perlita en proporción 20% y 80% respectivamente. El tamaño de grano ferrítico promedio, determinado por el método del intercepto según la norma ASTM E-112 [26], es de $15 \pm 2 \mu\text{m}$. Las características microestructurales observadas en el corte transversal son similares a las del corte longitudinal. Se observó alto nivel de inclusiones.

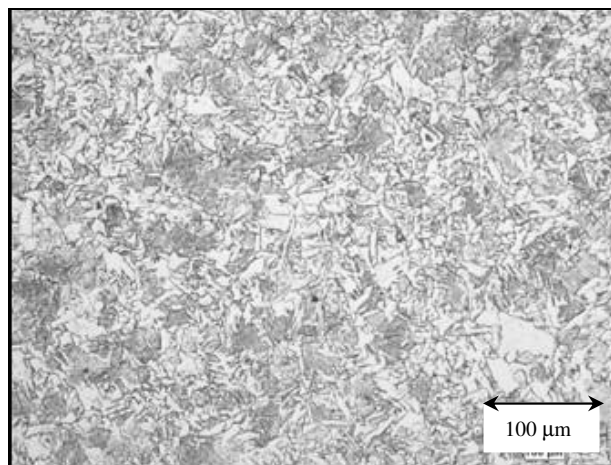


Figura 8. MO del MB2, 200x, longitudinal al laminado

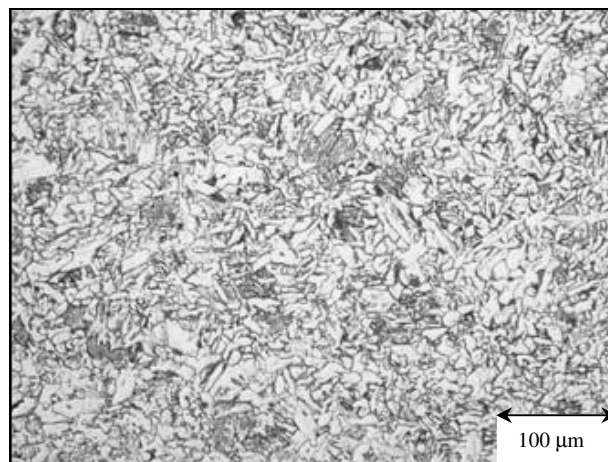


Figura 9. MO del MB2, 200x, transversal al laminado

En las Figuras 10 y 11 se muestran las MO del MB1. Las mismas corresponden a un acero inoxidable austenítico, observándose maclas de deformación. El tamaño de grano austenítico promedio determinado por el método del intercepto según la norma ASTM E-112 [25], es de $26 \pm 2 \mu\text{m}$. Las características microestructurales observadas en el corte transversal son similares a las del corte longitudinal. Se observó bajo nivel de inclusiones.

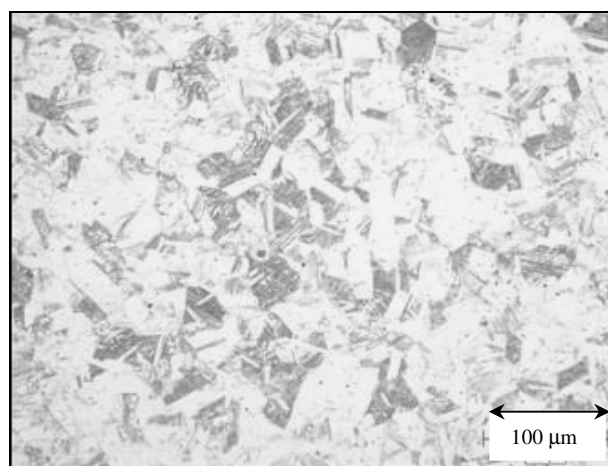


Figura 10. MO del MB1, 200x, longitudinal al laminado

La Figura 12 muestra la MO de la JS sin ataque químico, e ilustra la zona disímil entre el estructural y el inoxidable 308L. Se evidencia el bajo nivel de inclusiones para el inoxidable y el alto nivel de inclusiones para el estructural. Los contrastes permiten distinguir varias sub-regiones definidas por la microestructura en cada una de ellas, producto de las condiciones térmicas locales durante el proceso.

En la Figura 13 se muestra la superficie soldada una vez atacada químicamente (Nital 3%), se diferencian

ambos materiales, revelándose la microestructura del acero estructural, constituida por granos de perlita con ferrita acicular en los bordes de grano.

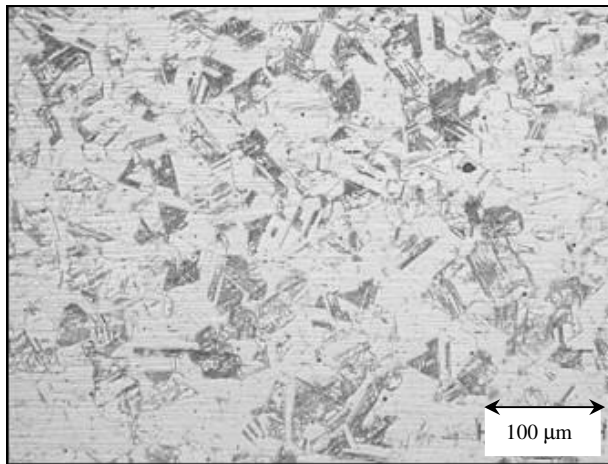


Figura 11. MO del MB1, 200x, transversal al laminado

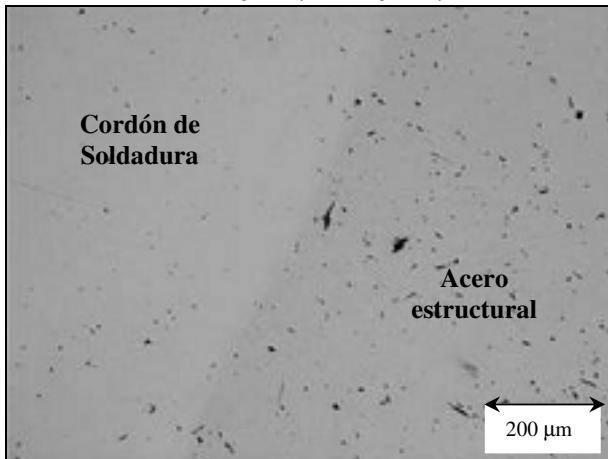
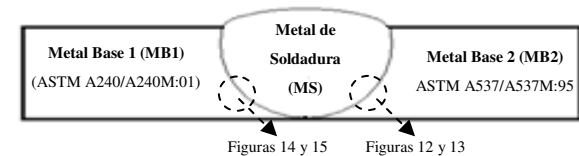


Figura 12. MO de la JS, 308L - A537 (I), sin ataque químico, 100x

Esta microestructura corresponde a la ZAC y se evidencia crecimiento en el tamaño de grano. Dicha fase es producto de la descomposición de la austenita a medida que se disminuye la temperatura y es considerablemente importante ya que la misma provee una microestructura relativamente tenaz y resistente. En la Figura 14 se muestra la interfase del acero inoxidable austenítico (304L) y el metal soldado (308L) sin ataque. En la Figura 15 se evidencia la estructura de ferrita con morfología celular dendrítica, además del MB1 con direccionalidad producto del laminado. En la Figura

16 se observa la matriz austenítica del acero inoxidable 304L.

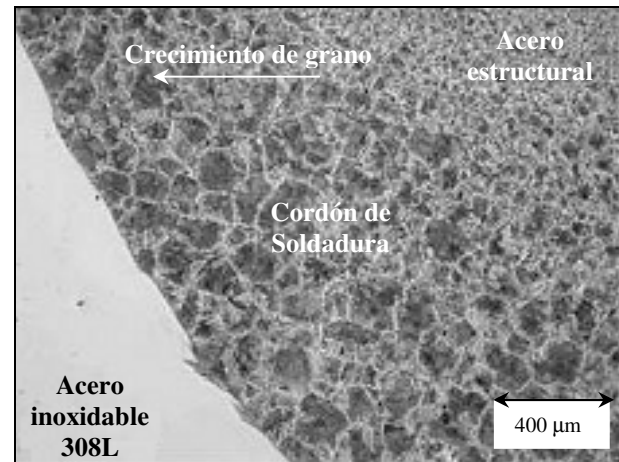


Figura 13. MO de la JS, 308L - A537 (I), con ataque químico, línea de fusión, 50x

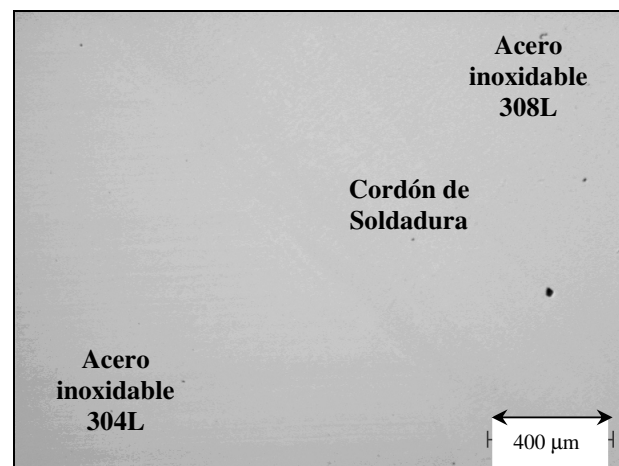


Figura 14. MO de la JS, 304L-308L, sin ataque químico, línea de fusión, 50x

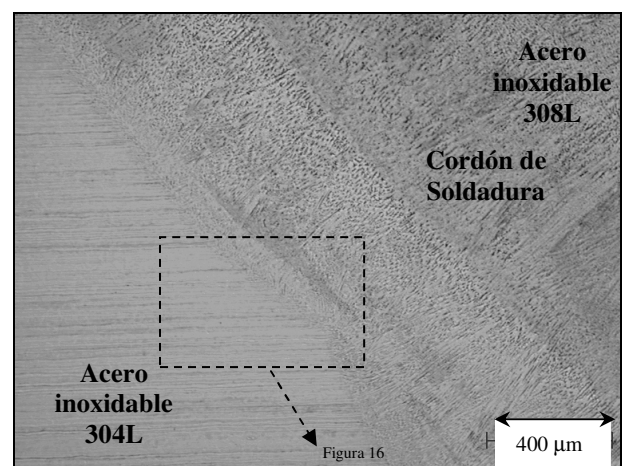


Figura 15. MO de la JS, 304L-308L, con ataque químico, línea de fusión, 50x

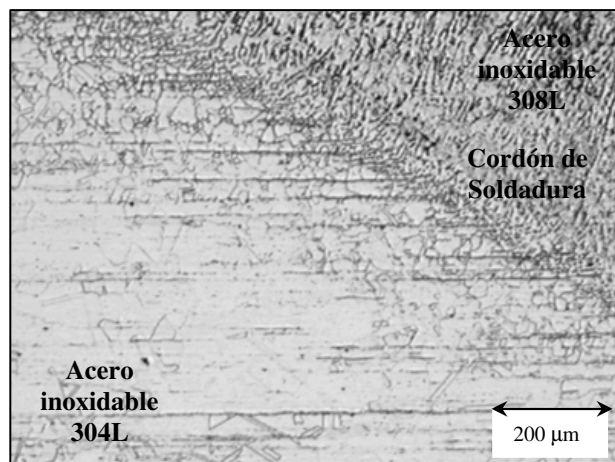


Figura 16. MO de la JS, 304L-308L, con ataque químico, línea de fusión, 100x

3.3 Caracterización mecánica

3.3.1 Microindentación Vickers (HV)

En la Figura 17 se muestra el barrido de dureza y en la Figura 18, el perfil de dureza de la muestra soldada, medido en el centro, un tercio superior y un tercio inferior, del cordón de soldadura, observándose una tendencia similar en las tres mediciones.

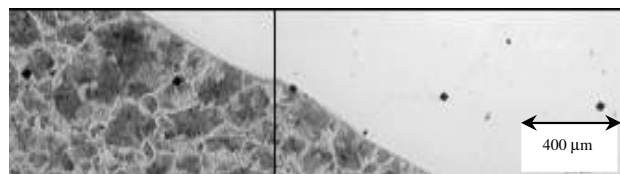


Figura 17. Barrido de dureza HV, 50x

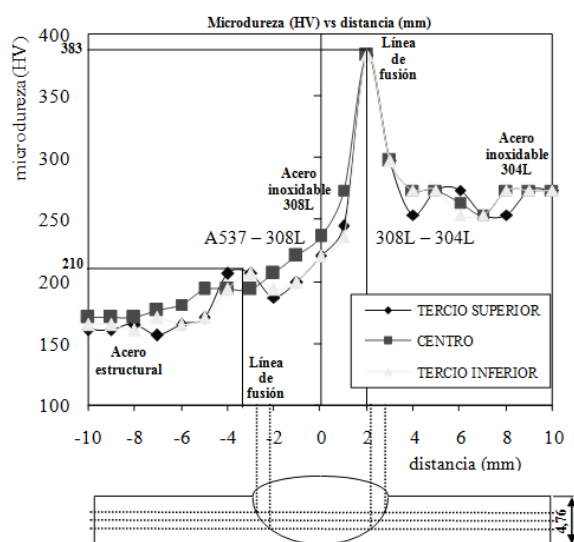


Figura 18. Distribución del perfil de dureza en la muestra soldada

Se puede apreciar que la ZAC presenta un incremento progresivo en los valores de dureza entre el acero estructural y el acero inoxidable, ubicándose en un intervalo entre 150 y 383 HV. De igual forma, se observa que próximo a la línea de fusión entre el cordón de soldadura y el acero inoxidable 304L se presenta el valor máximo de dureza de 383 HV que se atribuye a la existencia de una estructura dendrítica en la interfase al cordón de soldadura debido a la fusión del material de aporte; mientras que, próximo a la línea de fusión entre el cordón de soldadura y el acero estructural, se presenta un máximo relativo de 210 HV producto de la descomposición de la austenita a medida que se disminuye la temperatura.

3.3.2 Propiedades mecánicas a tensión

Las propiedades de los MB1, MB2, MA y la JS se reportan en la Tabla 8. La Figura 19 muestra la curva ingenieril esfuerzo vs. deformación, observando mayor resistencia y ductilidad en el inoxidable, resistencia similar entre el estructural y la JS, y menor ductilidad en la JS. La resistencia a la tracción (S_u) y el esfuerzo de fluencia (S_y) de las probetas evaluadas son superiores a los requeridos por la norma ASTM [8, 10]. Se puede notar que los resultados de la probeta soldada son similares a los valores del MB2 ASTM A537 (I). Las probetas soldadas experimentaron menor elongación, lo que corresponde con menos ductilidad, sin embargo se mantiene por encima del 20%, lo que aun puede ser clasificado como una unión dúctil [27].

Tabla 8. Propiedades mecánicas a tensión de las muestras bajo estudio (resultados obtenidos en el laboratorio)

Material	S_y (MPa)	S_u (MPa)	Elong (%)
MB1 A240 (304L)	388±3	648±2	48±1
MB2 A537 (I)	265±6	458±2	34±1
MA A240 (ER-308L)*	481±3	585±2	40±2
Junta soldada (JS)	283±3	456±2	25±2

(*) Muestras extraídas del propio alambre de soldadura (material de aporte; ANSI/AWS A5.9/A5.9M:2006)

Es importante mencionar que las probetas soldadas, ensayadas a tracción, fallaron fuera de la ZAC y el cordón de soldadura, específicamente en el MB2 A537 (I) (Figura 20). Los resultados se corresponden con la microestructura presentada. Las regiones con fases más duras que la ferrita modifican la respuesta del material cuando éste es

sometido a carga. Estas estructuras hacen el material más resistente a ser deformado conduciendo a un mayor esfuerzo para producir su deformación plástica. Al mismo tiempo tiende a aceptar un menor grado de alargamiento.

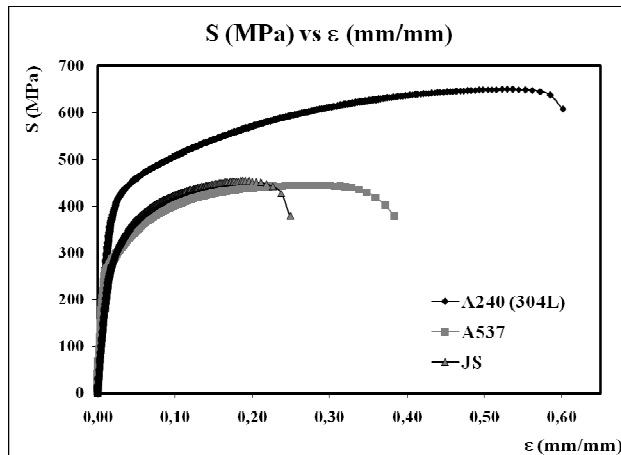


Figura 19. Curva ingenieril Esfuerzo – Deformación a) MB1 A240, b) MB2 A537 c) Junta soldada (JS)

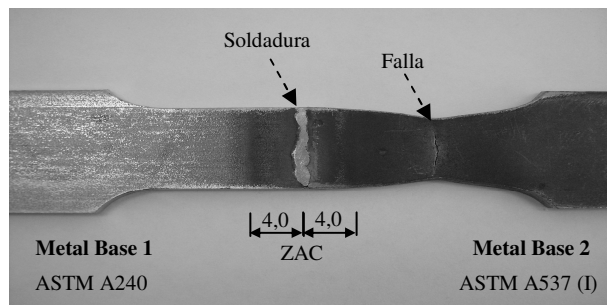


Figura 20. Probetas soldadas, ensayadas a tensión, las medidas de la ZAC están dadas en mm

3.3.3 Propiedades mecánicas a impacto

Las propiedades mecánicas a impacto (Charpy) de los MB1, MB2, y la JS se reportan en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades mecánicas a impacto de las muestras bajo estudio (especificaciones requeridas por la norma ASTM y resultados obtenidos en el laboratorio)

Material	Energía de impacto (J)	
	ASTM	Laboratorio
Metal base 1 A240 (304L)	86,8	80±2
Metal base 2 A537 (I)	68	60±2
Junta soldada (JS)	----	55±2

3.3.4 Ensayos de doblez guiado

La Figura 21 muestra las probetas sometidas al ensayo de doblez de cara y raíz para las JS. En todo caso, el doblez se pudo realizar 180° hasta alcanzar la forma en “U” colocando la soldadura en la zona sometida a mayor deformación sin presentar grieta.



a) Cara

b) Raíz

Figura 21. Macrofotografías de las muestras sometidas a doblez guiado. a) Cara, b) Raíz

3.3.5 Propiedades mecánicas a fatiga axial

Para determinar la resistencia a la fatiga al millón de ciclos, tanto para los MB, como para la JS, se tomó como referencia la relación de fatiga (0,4) respecto a la resistencia a la tracción (S_u) determinada previamente mediante el ensayo de tensión. Se construyó la curva de Wöhler para cada MB y JS, resultando la curva S vs N correspondiente a la junta soldada próxima superior a la del MB2 (Figura 22). Los valores determinados se reportan en la Tabla 10.

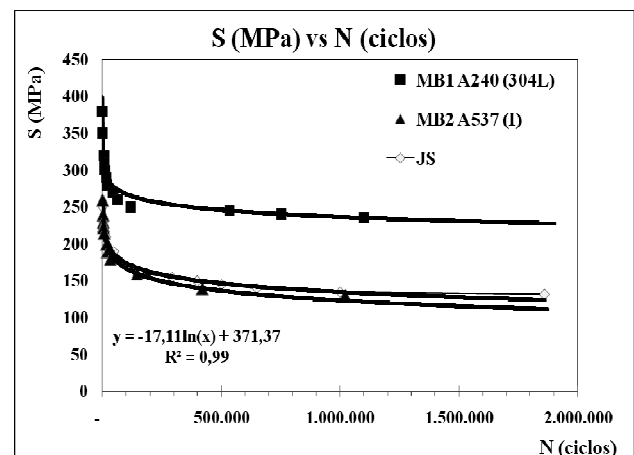


Figura 22. Curva de Wöhler. a) MB1, b) MB2 c) JS

Se puede apreciar de la curva que la resistencia a la fatiga, para el millón de ciclos, de la JS es superior en 8% a la determinada para el MB2, lo que refuerza la no existencia de fisuración interior que influiría de manera determinante en el inicio de la grieta y en consecuencia en la resistencia a la fatiga de la JS.

Es importante mencionar que en todas las probetas soldadas, ensayadas a fatiga, se inició la grieta en la línea de fusión, donde posteriormente se produjo la falla (Figura 23).

Tabla 10. Propiedades mecánicas a fatiga de las muestras bajo estudio

Material	$S_{fatiga} = 0,4$ S_u (MPa)	$S_{fatiga} 10^6$ (MPa)	f
MB 1 A240 (304L)	259±2	218±2	0,36
MB 2 A537 (I)	183±2	122±2	0,27
Junta Soldada (JS)	182±2	135±2	0,30

Es importante mencionar que en todas las probetas soldadas, ensayadas a fatiga, se inició la grieta en la línea de fusión, donde posteriormente se produjo la falla (Figura 23).

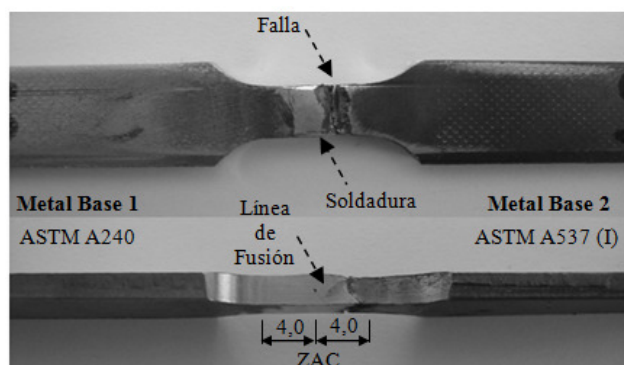


Figura 23. Probetas soldadas, ensayadas a fatiga axial, las medidas de la ZAC están dadas en mm

4. CONCLUSIONES

La unión de los aceros ASTM A240-A537, soldados con ASTM A240 (ER-308L) y proceso GMAW empleando argón como gas de protección, presenta propiedades mecánicas, tanto a carga monotónica como cíclica, que se pueden considerar adecuadas para soportar los requerimientos mecánicos en condiciones de servicio, a pesar de los altos valores de dureza en la ZAC, específicamente en la línea de fusión entre el cordón de soldadura y el acero inoxidable.

Mediante la evaluación utilizando los diagramas de

Schaeffler, DeLong, WRC y Creq/Nieq, se estimó libre fisuración de la unión entre los aceros inoxidables 304L y 308L, así como la posibilidad de fisuración entre el acero estructural A537 (I) soldado a tope con el acero inoxidable ER-308L.

Se obtuvo un modelo estadísticamente fundamentado que permite pronosticar la vida a fatiga en el campo de Wöhler para las juntas soldadas de aceros ASTM A240 (304L)-ASTM A537, soldados con material de aporte ASTM A240 (ER-308L) y proceso de soldadura GMAW, aplicable a recipientes y tuberías a presión, con historias de esfuerzos entre 130-260 MPa. Se encontró una resistencia a la fatiga de 135 MPa, para el millón de ciclos, y relación de fatiga de 0,30 (límite de resistencia a la fatiga / resistencia a la tensión) resultados que podrían ser generalizables a otras aleaciones, otros procesos y tipos de juntas; y vislumbra posibilidades de ampliar el horizonte de la investigación.

El trabajo representa un aporte a la sustentabilidad ecológica y al uso racional de los recursos naturales incorporados a las actividades productivas, ya que al aumentar la vida útil de los equipos se mejora la tasa de utilización de los recursos naturales renovables y no renovables y con esto aumentará el tiempo previsto para su agotamiento.

Al mismo tiempo se disminuyen los impactos negativos al medio ambiente por concepto de averías y fugas presentadas y se disminuyen pérdidas económicas que se derivan, y la mitigación de los consiguientes impactos ecológicos – ambientales negativos que se generan por los escapes de gases y la contaminación del subsuelo favoreciendo el desarrollo sustentable.

Se complementará la caracterización mecánica mediante los ensayos de fatiga a alto número de ciclos y fatiga con probeta fisurada, concentrando los esfuerzos en determinar la velocidad de propagación de las grietas, y desarrollar un modelo matemático que permita comparar con los resultados experimentales. De igual forma, se prevé profundizar en el estudio de crecimiento de grietas en uniones soldadas de materiales disímiles, pertenecientes a recipientes y tuberías a presión, ante carga cíclica para determinar la influencia que producen las cargas alternantes en el mecanismo de surgimiento y propagación de grietas en las uniones soldadas.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido posible por el esfuerzo conjunto entre investigadores del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Cuba; y el Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio”, Caracas, Venezuela, en el marco del Doctorado en Electromecánica, dentro del Convenio de Colaboración Cuba-Venezuela. Los autores quieren dejar constancia de agradecimiento a las personas, directivos e instituciones de ambos centros docentes por el financiamiento y facilidades para la realización de los ensayos, la revisión y correcciones sugeridas a los escritos.

6. REFERENCIAS

- [1]. Askeland, D. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 3ra edic. Universidad de Missouri-Rolla. EE.UU. 1998. Capítulo 6.
- [2]. ASM Handbook: *Metals, Properties and Performance Collection*. Ohio (EE.UU.): ASM International (American Society for Metal), 44073. 2005.
- [3]. Manual de Soldadura. *The Procedure Handbook of Arc Welding*. Vigésima Edición. AWS Handbook (American Welding Society) 2007. Capítulos 3, 5, 7, 11.
- [4]. Código ASME. Sección VIII. *Diseño de Recipientes a Presión*. (American Society of Mechanical Engineers), Divisiones I y II. 2007.
- [5]. ASM Handbook: *Boiler and Pressure Vessels Code*, Vol. IX. Ohio (EE.UU.): ASM (American Society for Metal), 44073. 1998.
- [6]. Dowling NE, *Mechanical Behavior of Materials. Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue*, Prentice Hall. 1998. Capítulo 3.
- [7]. Forrest PG, *Fatiga de los Metales*. Editorial Urmo, 1982. Capítulo 4.
- [8]. Norma ASTM A240/A240M-01. *Standard Specification for Heat-Resisting Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2001.
- [9]. Norma ASTM A537/A537M-95. *Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Heat-Treated, Carbon-Manganese-Silicon Steel*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2000.
- [10]. Norma ANSI/AWS A5.9/A5.9M-2006: *Corrosion - Resisting Chromium and Chromium - Nickel Steel Bare and Composite Metal Cored and Stranded Welding Electrodes and Welding Rods*. Miami (EE.UU.): American Welding Society, 2006.
- [11]. Dieter GE, *Mechanical Metallurgy*. New York. McGraw-Hill. Tercera Edición. 1986. Capítulo. 6.
- [12]. Código ASME. Sección IX. *Calificación de Soldaduras y Soldaduras Fuertes*. (American Society of Mechanical Engineers). 2007.
- [13]. Manual de Soldadura. *The welding handbook, Volume 1*. AWS Handbook (American Welding Society), Octava Edición. 2007.
- [14]. Norma ASTM E3-01 *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2001.
- [15]. Norma ASTM E92-82(1997) E3 *Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1997.
- [16]. Norma ASTM E8M-01e1 *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [M]*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2001.
- [17]. Norma ASTM E190-92 (1997) *Standard Test Method for Guided Bend Test for Ductility of Welds*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1997.
- [18]. Norma ASTM E23-02 *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2002.
- [19]. Norma ASTM E466-96 *Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1996.
- [20]. Norma ASTM E606-92 (1998) *Standard Practice for Strain-Controlled Fatigue Testing*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1998.
- [21]. Payares, MC, *Modelo Numérico para Predecir el Comportamiento Óptimo de la Microestructura de las Soldaduras de Acero Inoxidable Dúplex*. Trabajo de Ascenso. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2007.
- [22]. Delong WT, Spond DF, *Ferrite-fissuring relationships in austenitic stainless steel weld metals*. Weld. J. 54: 241–246. 1975.
- [23]. Masaki K, *Initiation and propagation behavior of fatigue cracks in hard-shot peened Type 316L steel in high cycle fatigue*. Department of Mechanical Engineering. University of Electro Communications, Tokyo, Japan. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures; Dic 2004.

- [24]. Martínez, R, *Obtención del valor de las variables del proceso de soldadura automática por arco sumergido (SAW) en la recuperación de árboles de molinos de caña de acero 302 (guijos) agrietados*. Tesis Ph.D. Santa Clara (Cuba): Universidad Central de las Villas, 2006.
- [25]. Sindo, K, *Welding Metallurgy*. Department of Materials Science and Engineering University of Wisconsin (EE.UU.): John Wiley & Sons, INC, Publication, 2002, segunda edición.
- [26]. Norma ASTM E112-96e1 *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1996.
- [27]. Rivas AL, Vidal E, D'Armas H, Faneyt S, Villamisa E, y Molina C, *Evaluación de uniones soldadas de acero ferrítico 5Cr-0,5Mo utilizando como electrodo un acero inoxidable austenítico 309Mo*. Facultad de Ingeniería de la UCV, Vol 18 Nro 02. pp 73-81 Abril 2003.

CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA ULTRASÓNICA DE UN ACERO DÚPLEX 2205 DURANTE LA DISOLUCIÓN DE LA FASE SIGMA

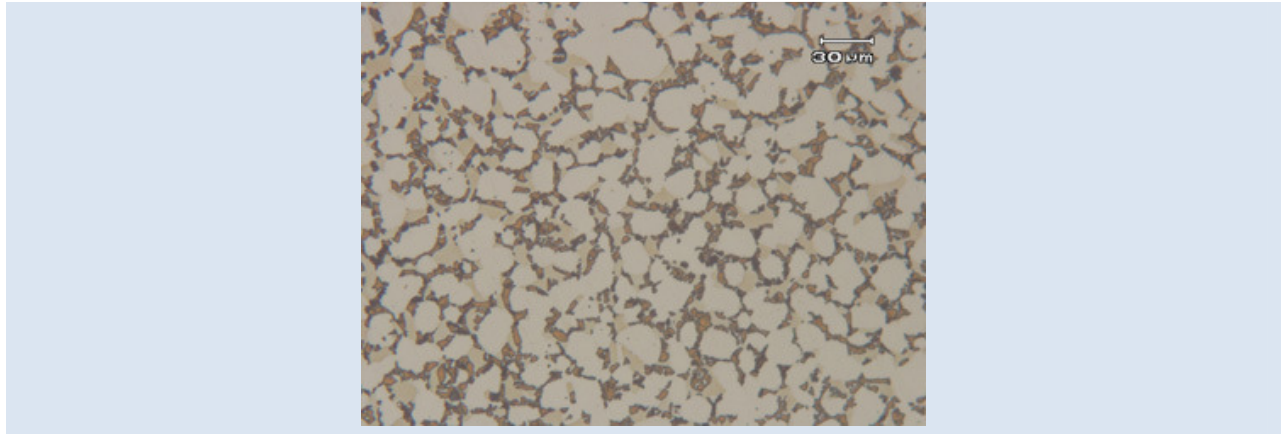
Edda Rodríguez P.^{1*}, Jorge Stella¹, Anton Kryzanowskyj¹, Luis Amorer², Antonio Mateo³

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

3: Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España

* e-mail: eprato@usb.ve



RESUMEN

En el presente estudio se evalúa el comportamiento de las variables ultrasónicas de velocidad y atenuación de la onda longitudinal, medidas en muestras de acero dúplex SAF 2205 que han sido tratadas térmicamente. El estudio incluye la evaluación de muestras tratadas a 875 °C y a 950 °C con el fin de promover la presencia de la fase sigma, así como su disolución durante diferentes lapsos de tiempo a 950 °C. Los resultados revelan un aumento de la velocidad de la onda longitudinal a medida que se promueve la formación de fase sigma, así como una tendencia a la disminución a medida que ésta se disuelve. Por otro lado, se reportan las mediciones del coeficiente de atenuación para cada una de las probetas evaluadas, mostrándose el efecto de los cambios microestructurales que tienen lugar como consecuencia de los tratamientos térmicos.

Palabras Claves: Acero inoxidable dúplex, Inspección ultrasónica, Velocidad longitudinal, Coeficiente de atenuación

CHARACTERIZATION OF THE ULTRASONIC RESPONSE OF A DUPLEX STAINLESS STEEL SAF 2205 DURING SIGMA PHASE DISSOLUTION

ABSTRACT

In the present study, the behavior of the ultrasonic variables of velocity and attenuation of longitudinal ultrasonic waves measured in specimens of duplex stainless steel SAF 2205 is evaluated. The study includes the evaluation of specimens that have been treated at 875 °C and 950 °C in order to promote the presence of sigma phase and its dissolution during different periods of time at 950 °C. The results reveal an increase of the velocity of longitudinal ultrasonic waves as sigma phase fraction is increased and a decreasing of this parameter when sigma dissolves. Furthermore, results of attenuation coefficient for each one of the specimens show the effect derived from microstructural changes produced by thermal treatments.

Keywords: Duplex stainless steel, Ultrasonic inspection, Velocity of longitudinal ultrasonic waves, Attenuation coefficient

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros dúplex son un tipo de acero inoxidable cuya composición ha sido ajustada para obtener una microestructura de aproximadamente iguales cantidades de ferrita y austenita. Estos aceros combinan Cr y Mo, con suficientes cantidades de estabilizadores de la austenita como lo son el Ni y el N, para lograr el balance entre estas dos fases. Numerosos cambios estructurales pueden ocurrir en los aceros dúplex durante los tratamientos isotérmicos y anisotérmicos. La mayoría de estas transformaciones conciernen a la ferrita, por el alto contenido de Cr y Mo, lo que promueve la formación de fases intermetálicas. Una gran variedad de fases secundarias no deseadas suelen formarse en el intervalo de temperaturas entre los 300 y los 1000 °C, principalmente como consecuencia de la inestabilidad de la ferrita [1]. La precipitación de la fase sigma merece particular atención por cuanto la presencia de pequeñas cantidades en el acero deteriora drásticamente tanto las propiedades mecánicas como la resistencia a la corrosión, características de estos aceros.

La precipitación de la fase sigma ocurre principalmente a través de la descomposición eutectoide de ferrita (α) en sigma (σ) y en austenita secundaria (γ_2). Esta reacción comienza en la interfase α/γ , donde el consumo de α ocurre por la alta difusión del cromo y molibdeno y motivada por la similitud de la estructura tetragonal de la fase σ y la estructura BCC de la α . La precipitación de la fase σ origina que la matriz resulte enriquecida en níquel, dando como resultado γ_2 con una composición química muy aproximada a la de la γ primaria [2,3].

La mayoría de los estudios realizados en este tipo de acero describen el efecto de la aparición de la fase σ en el intervalo de temperaturas entre los 650 y los 1000°C. Sin embargo pocos autores han estudiado su disolución, la cual ocurre a altas temperaturas durante períodos de tiempo muy cortos. No obstante, trabajos recientes han mostrado interés en el tema dado las implicaciones a nivel industrial que conlleva la disolución de la fase σ sobre las propiedades mecánicas del acero. Elmer *et al.* [4] y Wont *et al.* [5] evaluaron la formación, crecimiento y disolución de la fase σ en aceros dúplex por técnicas de difracción de rayos X, así como el efecto de la distribución y morfología de esta fase por

medio de análisis térmico diferencial. Por su parte, Garín *et al.* [6] evaluaron las características microestructurales de la formación y disolución de la fase σ en un acero dúplex del tipo UNS S31803, indicando los intervalos de temperatura en que procede significativamente el proceso de reversión de σ en α .

Cuando se lleva a cabo la evaluación ultrasónica de aceros por la técnica de contacto directo, las características microestructurales del material pueden afectar a la respuesta ultrasónica. La velocidad de la onda propagada y las pérdidas de energía producto de la interacción con la microestructura, son dos de los parámetros utilizados en la caracterización de materiales. Estos parámetros pueden ser utilizados para determinar las constantes elásticas del material y, por lo tanto, para la caracterización microestructural de la aleación [7-10].

Estudios previos han permitido evaluar la correlación entre la atenuación y la velocidad de la onda ultrasónica con el tamaño de grano y las fases en diversos aceros [7-16]. En dichos estudios se ha reportado que el tamaño de grano promedio, la distribución y su morfología afectan al comportamiento de las señales ultrasónicas, puesto que la velocidad de la onda ultrasónica en materiales policristalinos está controlado por el módulo de elasticidad del material y la densidad, así como también por la microestructura, la textura y la presencia de fases secundarias.

Pocos trabajos han reportado la variación de las variables ultrasónicas en aceros dúplex. Uno de ellos es el reportado por De Macedo *et al.* [16], quienes evaluaron muestras de aceros UNS S31803 tratadas térmicamente entre 425 y 475°C. Sus resultados permitieron evaluar la formación de α' , determinando que las variaciones de la velocidad ultrasónica están relacionadas con el incremento de la dureza del material, producto de las transformaciones de fase. Por su parte, Ruiz *et al.* [17], estudiaron el efecto de los cambios microestructurales en muestras laminadas de aceros dúplex por medio de mediciones ultrasónicas. Sus resultados mostraron la sensibilidad de estos parámetros ultrasónicos a los cambios que se presentan en el material por efecto del tratamiento térmico.

En el presente estudio se evalúa el comportamiento

de la velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación en muestras de aceros dúplex SAF 2205, que han sido tratadas térmicamente a 875 y 950°C con el fin de generar cambios microestructurales, particularmente relacionados con la precipitación y disolución de la fase σ .

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material utilizado es un acero comercial SAF 2205 (UNS S31803) en forma de barra, suministrado por la empresa SANDVIK de Venezuela. La composición química (% en peso) del acero está detallada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del acero SAF 2205 (% en peso)

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N
0,03	2,0	1,0	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2

Las muestras han sido previamente solubilizadas a 1050°C y tratadas térmicamente a 875 y a 950°C, de acuerdo a la información mostrada en la Tabla 2.

Las muestras de 20 mm de diámetro y 15 mm de espesor provienen de una barra cilíndrica, cuyo proceso de fabricación genera una microestructura con granos que no exhiben una orientación preferencial.

Las mismas fueron preparadas metalográficamente y caracterizadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, antes de ser evaluadas por ultrasonido. Para el ataque químico se utilizó una solución de NaOH al 20%. El mismo se realizó por vía electrolítica, utilizando un voltaje de 6 V por un tiempo de 20 segundos.

La evaluación ultrasónica por contacto directo se llevó a cabo considerando la cara frontal de las muestras en condición de pulido, haciendo incidir el haz ultrasónico en dirección paralela al eje de cada una de ellas. Por otra parte, se diseñó un sistema a fin de aplicar sobre el palpador una carga constante, para evitar las posibles variaciones en la amplitud de la señal. El estudio se realizó utilizando un detector de fallas Krautkramer USN-60 y transductores de ¼" de haz normal y frecuencias de 5, 10 y 17 MHz. El mismo permitió la determinación de la velocidad longitudinal y del coeficiente de atenuación.

La velocidad de propagación de la onda ultrasónica longitudinal fue determinada por medio de la

diferencia del tiempo de arribo de la señal registrada en el detector ultrasónico, considerando para ello dos ecos sucesivos en la evaluación de cada una de las muestras.

Tabla 2. Características de las muestras evaluadas de acero dúplex SAF 2205

Muestra	Tratamiento	Objetivo del tratamiento
M1	Previa solubilización	Solubilización total de σ
M2	875°C/0,5h/enfriamiento al horno	Promover significativamente la precipitación de σ (PSPS)
M3	875°C/2h/enfriamiento al horno	PSPS
M4	875°C/6h/enfriamiento al horno	PSPS
M5	875°C/10h/enfriamiento al horno	PSPS
M6	875°C/24h/enfriamiento al horno	PSPS
M7	875°C/10h/enfriamiento al horno/950°C/10 min/temple al agua	Disolución de σ (DS)
M8	875°C/10h/enfriamiento al horno/950°C/15 min/temple al agua	DS
M9	875°C/10h/enfriamiento al horno/950°C/30 min/temple al agua	DS
M10	875°C/10h/enfriamiento al horno/950°C/1h/temple al agua	DS
M11	950°C/10min/temple al agua	Promover escasamente la precipitación de σ (PEPS)
M12	950°C/15min/temple al agua	PEPS
M13	950°C/30min/temple al agua	PEPS
M14	950°C/1h/temple al agua	PEPS
M15	950°C/2h/temple al agua	PEPS

La atenuación en cada una de las muestras se determinó en base a la comparación de las amplitudes de los ecos de fondo, para ello se calculó el coeficiente de atenuación (α) mediante la ecuación 1, en la cual P_o y P son las presiones acústicas inicial y final, respectivamente, correspondientes en este caso a las amplitudes de A_o y A_l del primero y segundo pico, y L la longitud en mm equivalente a dos veces el espesor [18].

$$\alpha \left[\frac{dB}{mm} \right] = \frac{20}{L} \log \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (1)$$

El módulo de elasticidad del material se calculó en función de la velocidad longitudinal de la onda (V_L) por medio de la ecuación 2, donde E es el módulo de elasticidad, ν el cociente de Poisson y ρ la densidad del material. Para dicho cálculo se consideró una razón de Poisson igual a 0,3 tal y como ha sido reportado previamente por otros autores en el estudio de otros aceros [7-8].

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evaluación microestructural

En la Figura 1 se muestra la microestructura del material en estado de entrega, comprobándose unas proporciones casi equilibradas de las dos fases: la fase γ (gris clara) y la fase α (gris oscura).

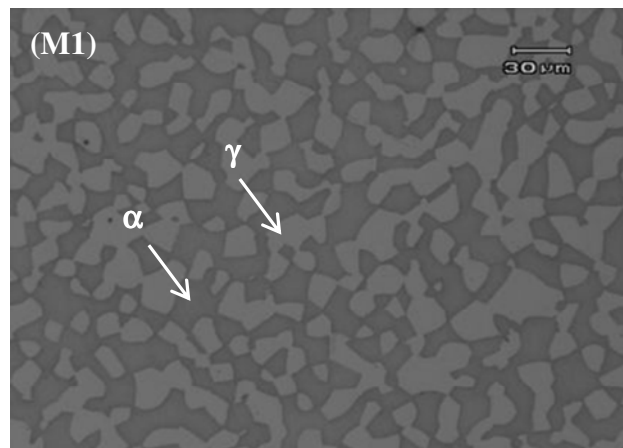


Figura 1. Aspecto microestructural del material en estado de entrega

La Figura 2 muestra la fracción de área, determinada mediante metalografía óptica cuantitativa, de cada una de las probetas tratadas a 875°C. En la misma se aprecia un incremento de la fase σ y de la fase γ

total a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, alcanzando a 24h un 14±2% y 70±4%, respectivamente. Por otra parte, se observa un descenso de la fase ferrítica hasta 16±2%. Esto corrobora el efecto del tratamiento térmico a 875°C, cuyo objetivo principal fue provocar una promoción significativa de la fase σ en cada una de las muestras.

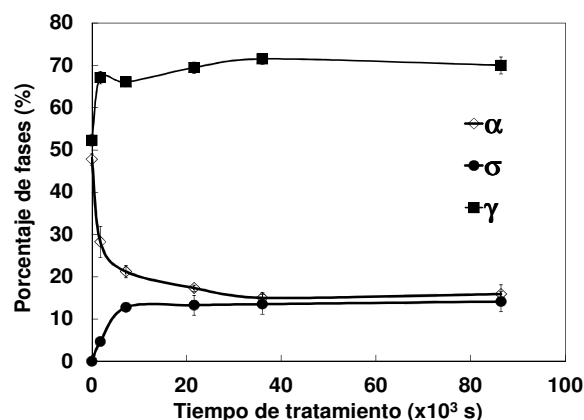


Figura 2. Evolución de las fases α , γ y σ en las muestras tratadas a 875°C.

La Figura 3 muestra la evolución microestructural de las muestras M3, M4 y M6 tratadas a 875°C por diferentes lapsos de tiempo, con el fin principal de promover una precipitación significativa de la fase σ .

En todos los casos, la fase σ (negra) ha nucleado preferencialmente en la interfase α/γ y su crecimiento se ha extendido a partir de la fase α , consumiéndola gradualmente. Asimismo, la formación de σ origina el agotamiento de Cr y Mo en la matriz ferrítica, lo que genera la inestabilidad de la fase α y por consiguiente su transformación en γ_2 .

A fin de evaluar la disolución de la fase σ , las muestras fueron tratadas inicialmente a 875°C por 36000 s y posteriormente llevadas a 950°C. En la Figura 4 se observa la microestructura de la probeta M5 previa a los tratamientos de disolución. En la misma se evidencia la presencia significativa de la fase σ a lo largo de la interfase α/γ .

En la Figura 5 se observa la evolución microestructural de las muestras M8, M9 y M10, apreciándose una disminución de la fracción de la fase σ inicial a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. La fracción de área determinada en cada una de las probetas, tal como se observa en la

Figura 6, revela a 3600 s una disminución de la fase σ hasta $9\pm 2\%$ y de la fase γ hasta $55\pm 4\%$, así como un incremento de la fase α hasta $36\pm 6\%$.

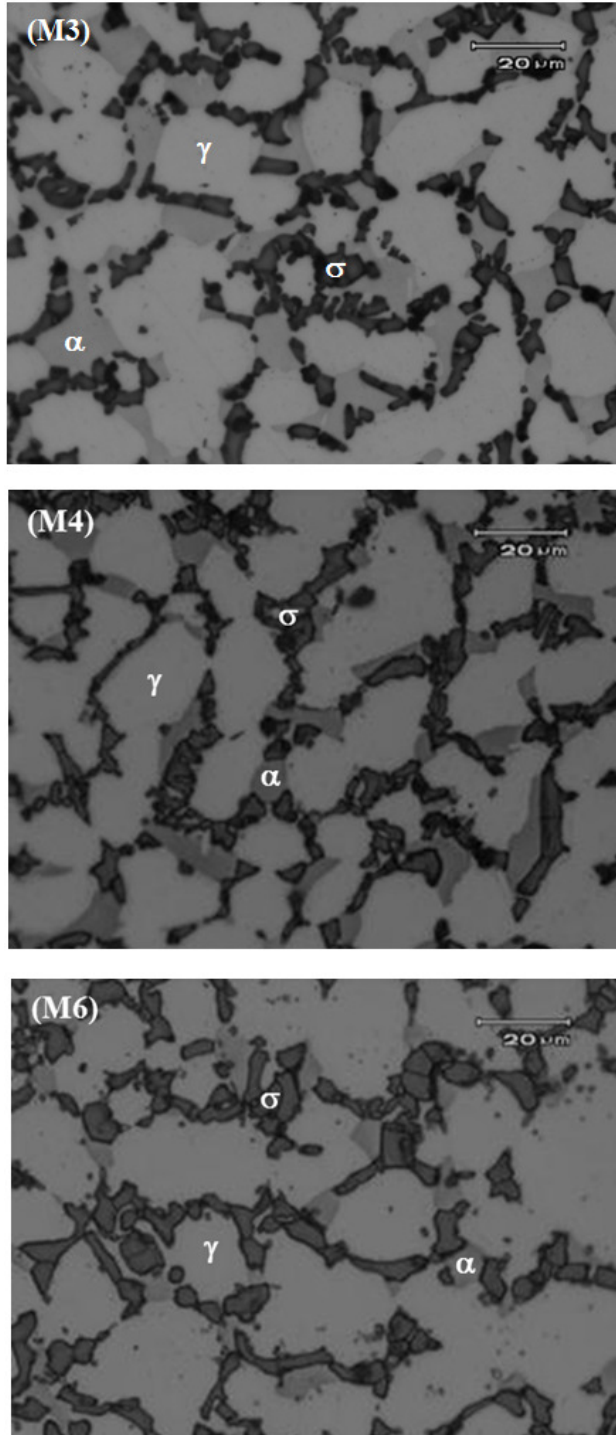


Figura 3. Evolución microestructural de las muestras durante los tratamientos a 875°C .

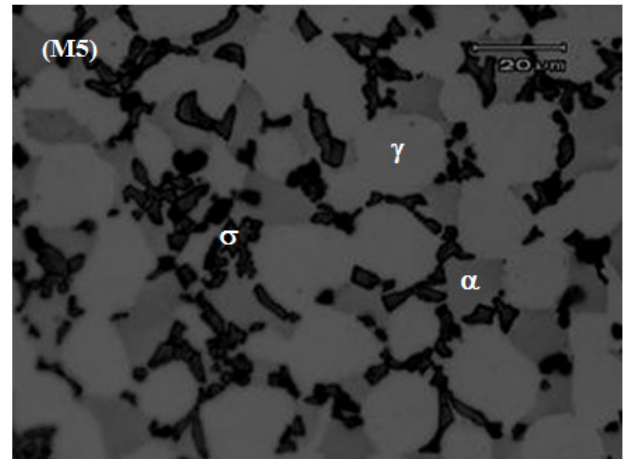


Figura 4. Microestructura de la muestra M5 donde se ha promovido significativamente la fase σ .

En la Figura 7 se aprecia la evolución microestructural de las muestras M12, M13 y M15 tratadas a 950°C por diferentes lapsos de tiempo. El objetivo de este tratamiento, es evaluar el efecto sobre las variables ultrasónicas en muestras donde la fracción de la fase σ disminuye significativamente en comparación con la observada a 875°C . Este tipo de comportamiento se debe principalmente a la cantidad de α presente a 950°C y a la partición de los elementos presentes en dicha fase. Un aumento en la fracción de α para un acero de composición dada, da como resultado una α menos enriquecida en elementos estabilizantes como el Cr, Mo y Si. Esto hace que este tipo de acero sea menos sensible a la precipitación de fases intermetálicas y, en consecuencia, se reduce la fracción de precipitación de la fase σ [19].

En la Figura 7 se corrobora la presencia de la fase α (gris oscuro) y de la fase γ (gris claro), principalmente hasta 3600 s de tratamiento. No obstante, transcurrido este período de tiempo se observa la aparición de pequeños precipitados, más o menos dispersos, localizados principalmente a lo largo de la interfase α/γ , que corresponden a la fase σ y que coinciden con los reportados por Pohl *et al.* [20]. Su morfología es el producto de una escasa formación de núcleos y una alta difusividad asociada a las elevadas temperaturas.

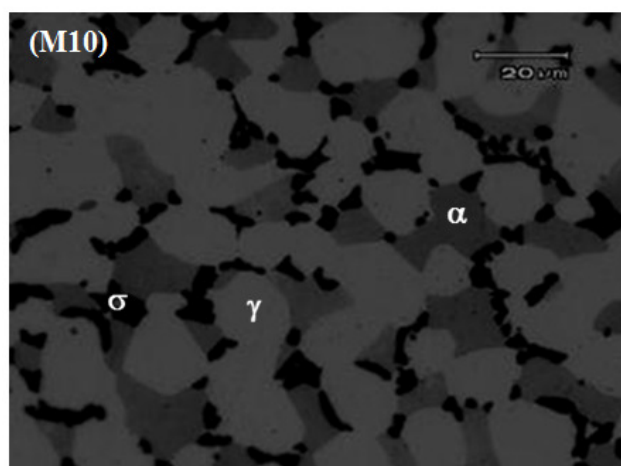
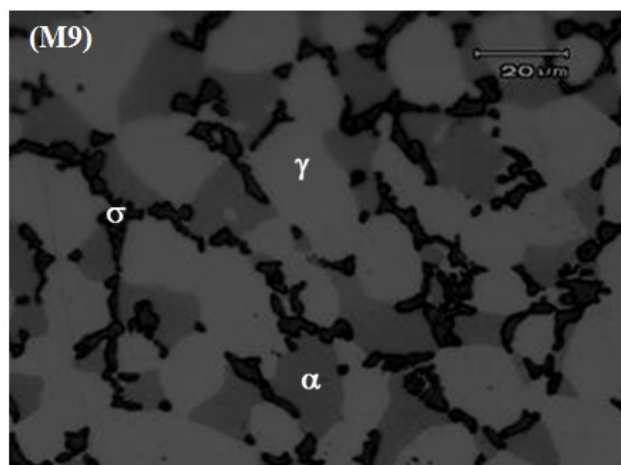
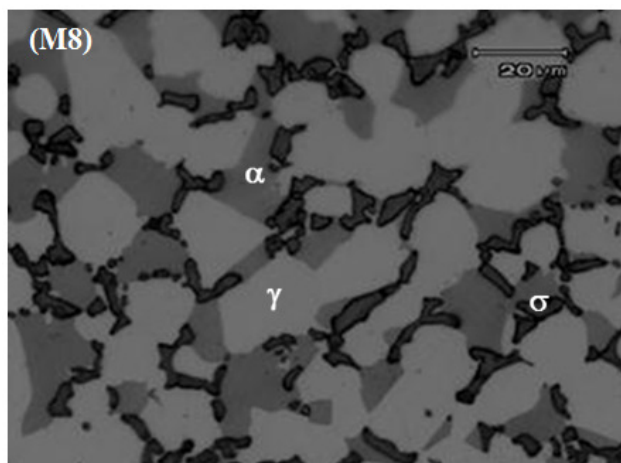


Figura 5. Evolución microestructural de las muestras durante la disolución de la fase sigma, entre 15 min y 1 h.

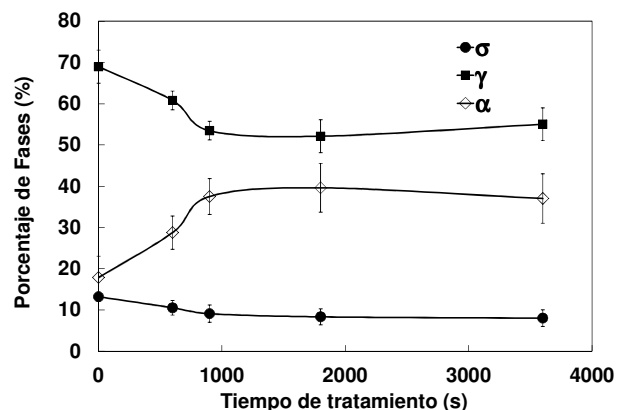


Figura 6. Evolución de las fases α , γ y σ en las muestras tratadas durante los tratamientos de disolución a 950°C.

La Figura 8 indica la fracción de área determinada mediante metalografía óptica de las fases α , γ y σ en las probetas M11, M12, M13, M14 y M15. Los resultados reportan una leve variación de las fases α y γ a esta temperatura y que ocurren particularmente a tiempos muy cortos de tratamiento. No obstante, transcurridos 3600 s se observa la aparición de la fase σ , alcanzando a 7200 s una fracción equivalente a $2\pm 1\%$. Esta poca variación de las fracciones de las fases α y γ es el resultado de una mayor estabilidad de estas fases a esta temperatura, producto de la disminución significativa de la tasa de precipitación de σ a medida que se aumenta la temperatura, en comparación a la que ocurre a 875°C.

La Figura 9 muestra la variación del tamaño de grano promedio austenítico para cada uno de los tratamientos. En general, se muestra un ligero aumento del tamaño de grano austenítico para las probetas tratadas a 875°C donde se promueve significativamente la precipitación de la fase σ . Este ligero crecimiento de grano está asociado al efecto del tiempo y la temperatura durante el tratamiento de recocido. No obstante este crecimiento se ve interferido por los productos de transformación que ocupan los espacios intergranulares y que ofrecen una barrera al libre crecimiento de los granos de austenita, de allí el comportamiento observado a los 21600 s, cuya caracterización microestructural en estudios previos ha reportado no solo la presencia de la fase σ sino también de la fase χ .

Por su parte, durante los tratamientos de disolución se observa una disminución significativa a cortos tiempos de tratamiento y muy poca variación a medida que aumenta el tiempo. Este comportamiento es muy similar a la evolución de la

fracción austenítica a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, cuya disminución se debe a la reformation de α por efecto del tratamiento de la disolución de la fase σ y que por consiguiente genera una disminución del tamaño de grano austenítico.

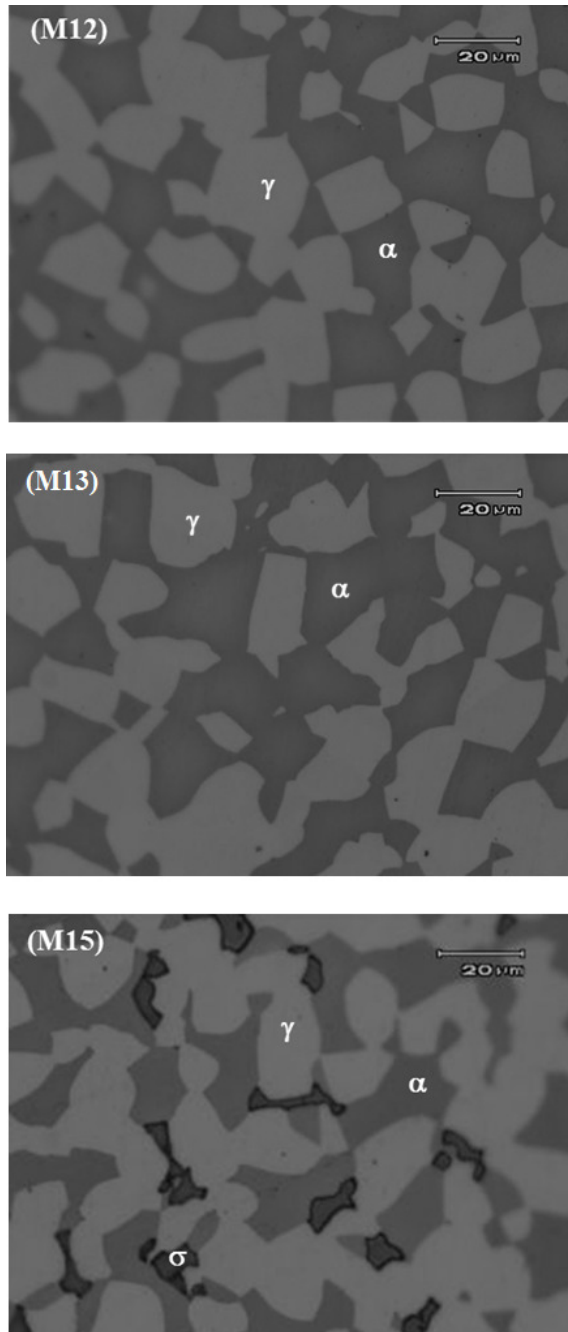


Figura 7. Evolución microestructural de las muestras M12, M13 y M15, tratadas a 950°C.

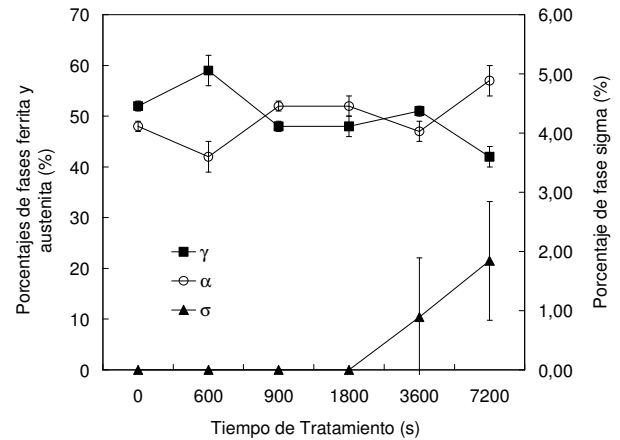


Figura 8. Evolución de las fases α , γ y σ en las muestras tratadas a 950°C, sin formación previa de fase sigma.

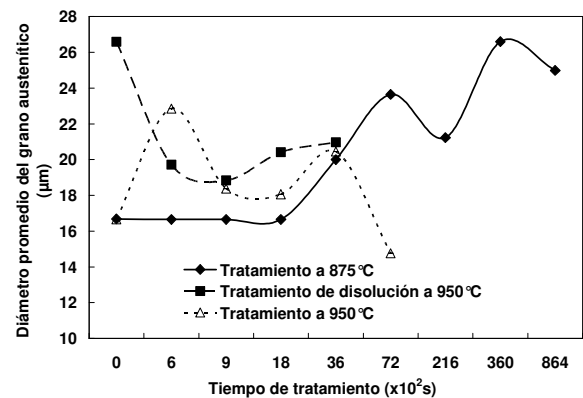


Figura 9. Variación del tamaño promedio del grano austenítico, durante los diferentes tratamientos térmicos.

En cuanto a los tratamientos a 950°C, donde se promueve en menor grado la precipitación de la fase σ , se observa un ligero incremento del tamaño de grano austenítico y un descenso a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Esta variación del tamaño promedio de grano austenítico coincide nuevamente con la fracción de esta fase en cada uno de los tiempos. No obstante, la tendencia que se observa finalmente también podría estar asociada a la inhibición en el libre crecimiento de los granos que genera la aparición de pequeñas fracciones de fase σ , así como también al rápido enfriamiento al que fueron sometidas estas muestras durante los tratamientos realizados a esta temperatura.

3.2 Evaluación Ultrasónica

3.2.1 Mediciones de velocidad y coeficiente de atenuación.

En la Figura 10 se muestran las medidas de la

velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación de las muestras M1-M6, en función del tiempo de tratamiento a 875°C.

Para cada una de las frecuencias utilizadas (5, 10 y 17 MHz) se observa en general un incremento de la velocidad de la onda longitudinal y una variación del coeficiente de atenuación a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. En general, los valores de velocidad muestran un incremento de la velocidad desde 5800 hasta 5880 m/s. Estudios previos indican un intervalo de velocidad de la onda longitudinal entre los 5900 y 6000 m/s para los aceros ferríticos y entre los 5690 y 5800 m/s para los del tipo austenítico [21]. Los resultados del presente estudio revelan que el incremento de la velocidad observado en cada una de las probetas tratadas podría estar asociado a la precipitación de la fase σ , originado por el alto módulo de Young de esta fase, en comparación a los exhibidos por las fases austenítica y ferrítica.

Por lo que se refiere a los valores del coeficiente de atenuación, los resultados muestran una variación que coincide con los cambios microestructurales que se dan por efecto del tratamiento térmico, particularmente con la precipitación de la fase σ y la formación de γ_2 , así como también con el pequeño incremento del tamaño de grano austenítico de 17 a 25 μm . No obstante, una vez que se alcanza un máximo de precipitación de la fase σ , éste muestra una leve variación que tiende a la disminución a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Este comportamiento se debe probablemente a la disminución de la cantidad de α y a la saturación de la precipitación de la fase σ , junto con una variación significativa del tamaño de grano que se produce a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

En la Figura 11 se muestra la velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación durante el tratamiento de disolución a 950°C de la fase σ en muestras que han sido previamente tratadas a 875°C por 36000 s. En la misma se observa que las medidas de velocidad muestran una variación que se traduce en una disminución significativa hasta 900 s y una tendencia al incremento hasta los 3600 s.

Este comportamiento sugiere que durante los tratamientos de disolución a 950°C se producen dos fenómenos simultáneos que afectan a las variables acústicas. El primero de ellos está asociado con la disminución del porcentaje de fase σ y la formación

de fase α producto de esta disolución, mientras que el segundo se asocia a la etapa de recuperación del material por el efecto del tiempo y la temperatura de tratamiento.

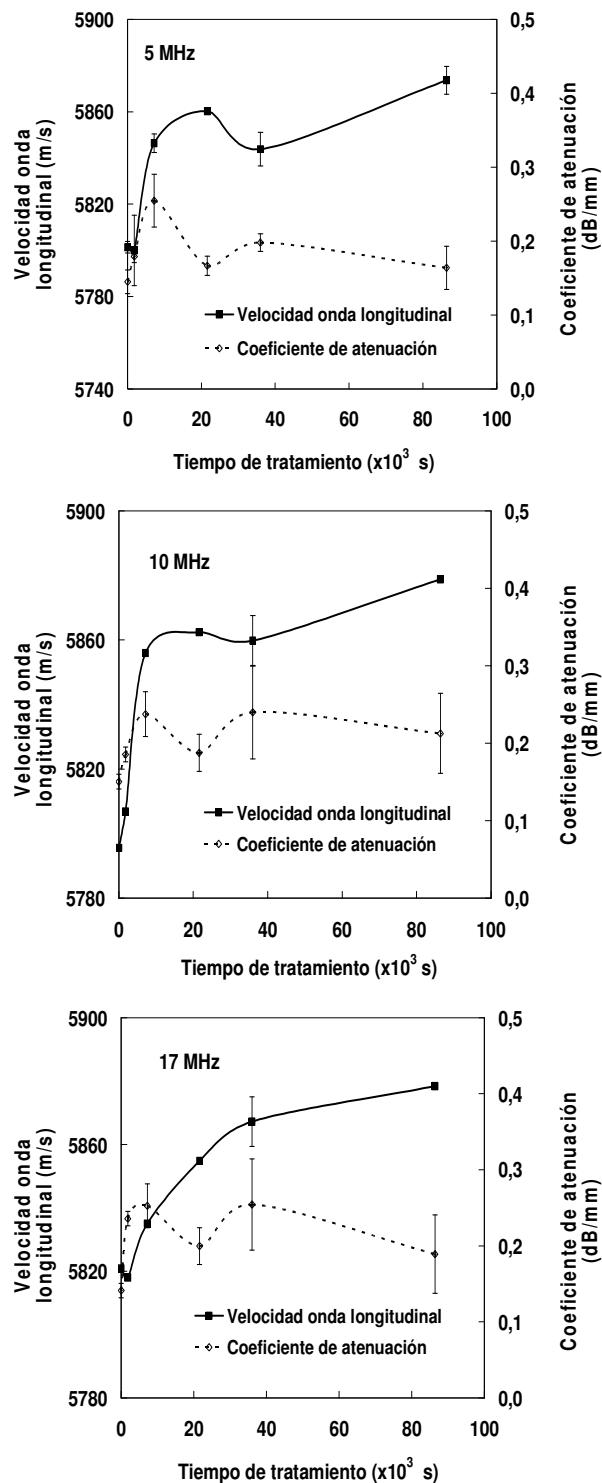


Figura 10. Velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación durante el tratamiento 875°C.

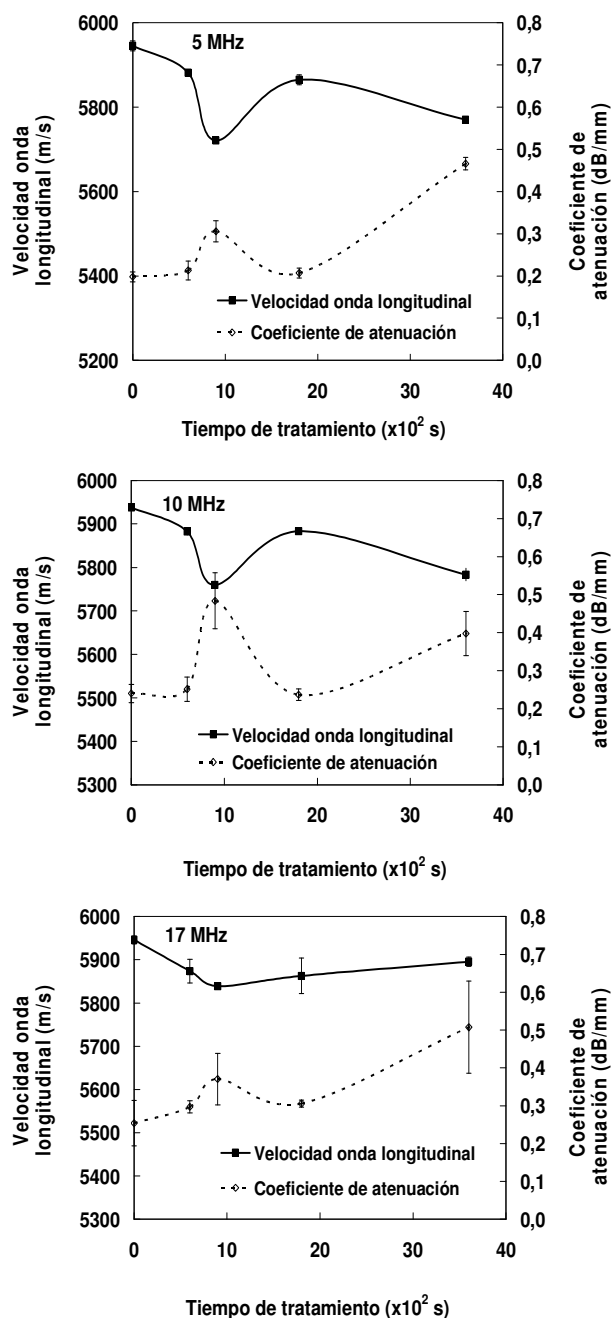


Figura 11. Velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación durante los tratamientos de disolución de la fase sigma a 950°C.

Esto confirma el efecto que tiene la presencia de la fase σ sobre la velocidad ultrasónica, principalmente a tiempos muy cortos de tratamiento, cuyo porcentaje disminuye significativamente desde un 14% a un 8%. Por su parte, el aumento de la fracción de la fase α , así como también de la disolución de la fase σ , podría estar relacionado con la variación observada en la velocidad de la onda a

partir de los 900 s, cuya tendencia es al leve incremento, principalmente si se evalúa con el palpador de 17 MHz.

Por otro lado, los resultados obtenidos del coeficiente de atenuación para los tres palpadores muestran poca variación transcurridos los 600 s, un aumento significativo hasta 900 s y una variación hasta los 3600 s. Los valores sugieren que el incremento de la atenuación entre 600 y 900 s podría estar relacionado con el decrecimiento de la fracción de la fase sigma, así como también con los fenómenos de recuperación que se producen en el acero por efecto del tratamiento térmico. Por otra parte, la tendencia que finalmente se aprecia podría estar relacionada con un leve incremento del tamaño de grano austenítico, así como también con las variaciones de las fracciones ferrítica y austenítica. Esto corrobora el efecto de la cantidad, tamaño y morfología de las fases presentes en la aleación, sobre las propiedades acústicas del material.

Asimismo, se destaca la poca variación de estos parámetros con el palpador de 17 MHz si se comparan con el de 5 y 10 MHz.

Puesto que los resultados anteriores reportan una dependencia de la velocidad de la onda longitudinal con la fracción de fase σ presente en cada una de las muestras evaluadas, se realizaron tratamientos térmicos a 950°C, por períodos de tiempo muy cortos. La finalidad de los mismos es minimizar la presencia de la fase σ . La Figura 12 presenta los resultados obtenidos en las muestras M11-M15, con ausencia de la fase σ , para cada una de los palpadores utilizados. En las mismas se observa un aumento significativo de la velocidad a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento, particularmente hasta 900 s, y una leve variación cuya tendencia también muestra un incremento a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Tales resultados podrían estar asociados inicialmente al efecto del enfriamiento rápido al que fueron sometidas cada una de estas probetas y que generan cambios en el módulo de rigidez del material, así como también en la orientación de los granos individuales (textura) [7]. Finalmente, el incremento observado entre los 1800 y 7200 s, podría ser el efecto tanto de la mínima variación en la fracción de fases α - γ como también de la aparición de pequeñas fracciones de la fase σ , la cual ocurre principalmente transcurridos 3600 s.

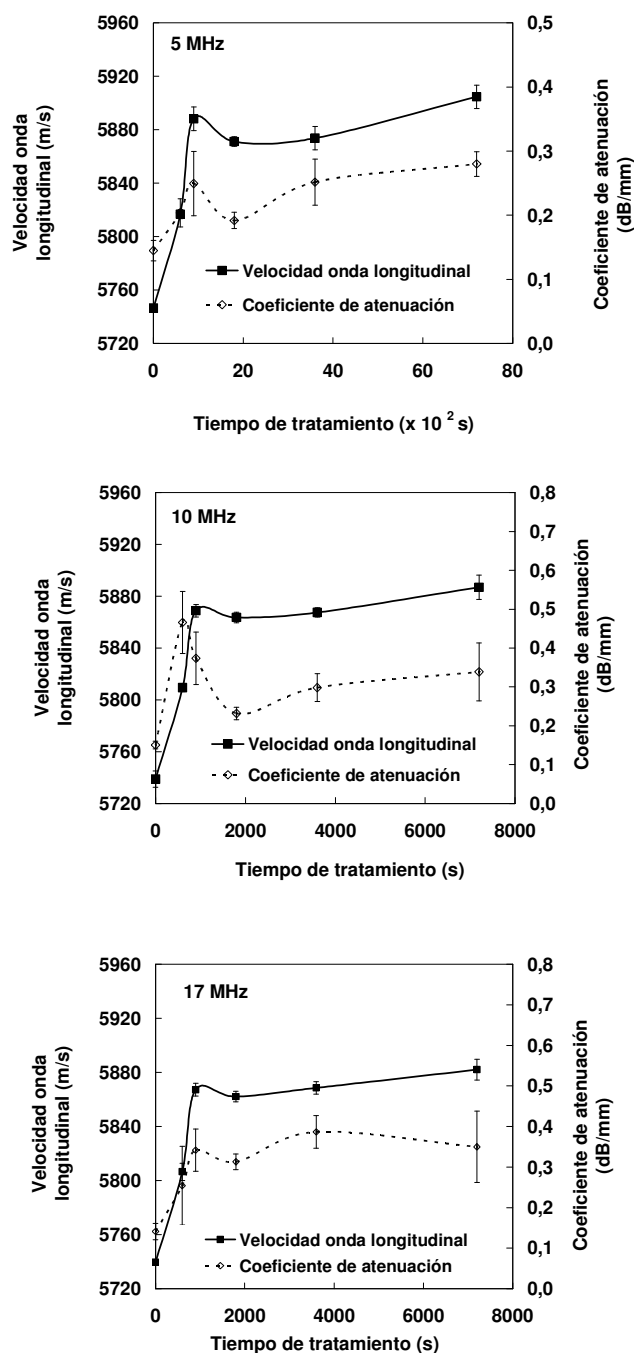


Figura 12. Velocidad de la onda longitudinal y del coeficiente de atenuación durante los tratamientos de las probetas M11, M12, M13, M14 y M15 a 950°C sin formación previa de σ .

En cuanto al coeficiente de atenuación, los resultados obtenidos exhiben un incremento a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, particularmente a tiempos muy cortos, hasta 600 s.

Posteriormente, cada uno de los palpadores muestran variaciones cuya tendencia es al aumento, sobre todo hasta 7200 s. No obstante, para cada una de las frecuencias se observa una leve disminución entre los 900 y 1800 s.

Este aumento del coeficiente de atenuación a tiempos muy cortos podría estar relacionado con las pérdidas de energía que se producen durante el incremento del tamaño de grano de la fase austenítica de 17 a 23 μm que se produce principalmente hasta 600 s. No obstante, dicha variación del tamaño de grano se hace menos perceptible entre 900 y 1800 s, lo que sugiere que tal disminución sea el producto de esta poca variación. Sin embargo, transcurridos 1800 s el incremento observado en cada una de las muestras podría estar relacionado principalmente a la presencia de pequeños precipitados de fase σ a lo largo de la interfase α - γ , corroborando así que la atenuación y decaimiento de la señal en estas muestras están determinados, entre otros, por los mecanismos de dispersión de la onda, que se generan por la presencia significativa de precipitados y fases secundarias, tal y como ha sido reportado en estudios anteriores de otros tipos de aceros [10-15].

3.2.2 Cálculos del módulo de elasticidad (E).

En la Figura 13 se aprecian los valores del módulo de elasticidad (E) calculados para cada una de las muestras evaluadas. Los mismos se determinaron en base a los valores promedios de la velocidad de la onda longitudinal para cada una de las muestras tratadas.

La Figura 13a muestra los valores calculados del módulo de elasticidad (E) en las probetas de acero dúplex 2205 tratadas a 875°C. En la misma se aprecia un incremento del módulo de elasticidad de 195 a 200 GPa a medida que se incrementa la fracción de fase σ y de fase γ hasta un 14% y un 70%, respectivamente.

Los valores obtenidos del módulo de elasticidad en las muestras de acero dúplex 2205 tratadas a 950°C durante el proceso de disolución de la fase sigma (Fig. 13b), muestran en general un leve descenso en el módulo de Young de 199 GPa hasta 196 GPa. No obstante, la tendencia general para cada una de las frecuencias es un descenso significativo hasta 1800 s y posteriormente un leve incremento hasta 3600 s.

Tal comportamiento inicial es producto de la

disminución del porcentaje de fase σ a medida que aumenta el tiempo de tratamiento y finalmente obedece a la formación de la fase ferrítica por efecto de la disolución de la fase σ . Esto corrobora el efecto que tiene la presencia de esta fase σ sobre las propiedades mecánicas del acero entre las que destaca la dureza y la rigidez.

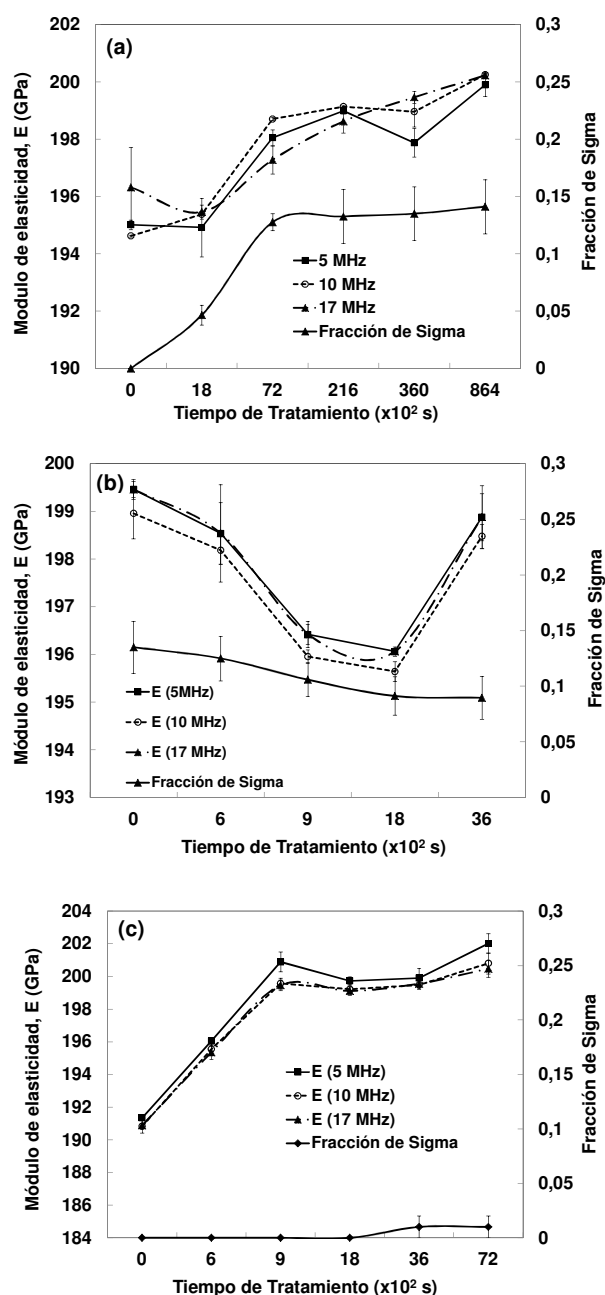


Figura 13. Variación del módulo de elasticidad durante (a) Tratamientos a 875°C, (b) Disolución de la fase σ a 950°C (c) Tratamientos a 950°C sin promoción previa de σ .

En cuanto a las probetas tratadas a 950°C (Fig.13c), los valores obtenidos del módulo de elasticidad muestran un incremento a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, particularmente hasta 1800 s, de 190 MPa hasta 200 MPa, y que continua transcurridos los 3600 s hasta 202 MPa. Este incremento podría estar relacionado con los cambios en la rigidez del material producto del tratamiento térmico y con la precipitación de pequeñas fracciones de fase σ .

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran una dependencia de las variables acústicas con los cambios microestructurales que se producen en este tipo de acero.

Las mediciones de velocidad de la onda longitudinal durante los tratamientos térmicos a 875° y 950°C reportan un incremento de la misma a medida que se incrementa la fracción de la fase sigma. En general, durante el tratamiento de disolución de la fase sigma se aprecia una disminución de dicha velocidad.

En cuanto a los valores reportados para el coeficiente de atenuación, éstos muestran una variación significativa durante los tratamientos a 875°C. No obstante, la tendencia es hacia una disminución a medida que se estabilizan los porcentajes de cada una de las fases y también el tamaño de grano austenítico. Por su parte, los valores obtenidos durante la disolución de la misma revelan un incremento que no pareciera estar relacionado con la variación del tamaño de grano austenítico, sino con la fracción de la fase ferrítica y austenítica. Asimismo, en las muestras tratadas a 950°C se evidencia un incremento que podría estar asociado a la variación del tamaño de grano y de las cantidades relativas de las fases α , γ y σ .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Decanato de Estudios de Postgrado de la Universidad Simón Bolívar, al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Investigación (FONACIT) de Venezuela y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través del proyecto MAT2009-14461, por el apoyo financiero.

A Sandvik de Venezuela por suministrar, en calidad de donación, el material bajo estudio.

6. REFERENCIAS

- [1]. Gunn R. *Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications*, Cambridge (Inglaterra) Woodhead Publishing Ltd., 1997. p. 35-47.
- [2]. Norström L, Pettersson S, Nordin S. *Z. Werkstofftech* 1981; **12**: 229-234.
- [3]. Pohl M, Storz O. *Zeitschrift für Metallkunde* 2004; **95**(7): 631-638.
- [4]. Elmer JW, Palmer TA, Specht ED. *Mater Sci Eng. A* 2007; **459**: 151-155.
- [5]. Wong KW, Shek CH, Zhang W, Lai JKL. *Mater Lett* 2008; **62**: 3991-3994.
- [6]. Garin J, Mannheim L, Camus M. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2010; **30**(1): 46-53.
- [7]. Papadakis EP. *International Metals Reviews* 1984; **29**(1): 1-23.
- [8]. Papadakis EP. *J Acoust. Soc. Am* 1965; **37**(4): 711-717.
- [9]. Papadakis EP. *Metallurgical Transactions* 1970; **1**: 1053-1057.
- [10]. Badidi A, Benchaala A, Alem K. *Ultrasonics* 2000; **38**: 224-227.
- [11]. Raj B, Palanichamy P, Jayahumar T, Kumar A, Vasuadevan M, Shankar P. *Review of progress in quantitative non-destructive* 2000; **509**: 1425-1431.
- [12]. Palanichamy P, Joseph A, Jayahumar T. *BINDT Insight* 1994; **36**: 874-878.
- [13]. Hakan C, Orkun T. *Mater Charact* 2005; **55**: 160-166.
- [14]. Berger H. *Mater Eval* 1992; **50**: 299-305.
- [15]. Rajkumar K, Kumar A, Jayakumar T, Raj B, Ray K. *Metall Mater Trans A* 2007; **38**: 236-242.
- [16]. De Macedo E, Costa V, Leite J, Gomes A, Pinho E, Tavares J. *Mater Sci. Eng A* 2009; **516**: 126-130.
- [17]. Ruiz A, Ortiz N, Carreón H, Rubio C. *J Nondestruct Eval* 2009; **28**: 131-139.
- [18]. Krautkramer J, Krautkramer H. *Ultrasonic Testing of Materials*, 4ta Ed. Springer-Verlag, 1990. p. 91-92.
- [19]. Karlsson L. *WRC Bulletin* 1999; **438**: 1-20.
- [20]. Pohl M, Storz O, Glogowski T. *Materials Characterization* 2007; **58**: 65-71.
- [21]. Rajkumar KV, Kumar A, Vaidyanathan S, Jayakumar T, Raj B, Ray K. "Nondestructive characterization of thermal ageing behavior at 753 K in M250 Maraging Steel". *International*

Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering, Chennai India, 2004, p. 20-22.

DURABILIDAD DE MORTEROS ADICIONADOS CON CENIZAS VOLANTES DE ALTO CONTENIDO DE CARBON

Diana M. Burgos *, Daniela E. Angulo *, Ruby Mejía de Gutiérrez

Escuela de Ingeniería de Materiales, GMC, Universidad del Valle, A.A 25360, Cali, Colombia

*email: dianamburgos@hotmail.com, daniandra@hotmail.com



RESUMEN

En este artículo se presenta un estudio de las propiedades de durabilidad y resistencia a la corrosión de morteros de cemento portland adicionado con ceniza volante (CV) de alto contenido de carbón (19%) en proporciones de hasta un 30% en peso como reemplazo parcial del cemento, utilizando como material de referencia un mortero sin adición. Las propiedades evaluadas en el material sin refuerzo incluyen la resistencia a compresión, absorción y porosidad, absorptividad, permeabilidad a cloruros y susceptibilidad a la carbonatación. Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión del acero de refuerzo de los morteros se utilizaron ensayos electroquímicos de Resistencia a la Polarización lineal (LPR); estos se llevaron a cabo sobre especímenes expuestos a tres diferentes medios: agua, NaCl 3,5%, para simular condición marina, y CO₂ bajo condiciones controladas (1% CO₂, 65 H.R. % y 25°C). Los resultados mostraron que a 28 días de curado los morteros con 10% de CV presentaron un incremento del 35% en la resistencia a la compresión comparado con el mortero sin adición, a su vez esta mezcla se destaca por su mejor desempeño frente a la corrosión de los aceros estructurales. En términos generales, todos los morteros adicionados presentaron baja permeabilidad a cloruros.

Palabras Claves: ceniza volante, morteros adicionados, durabilidad de morteros, corrosión

DURABILITY OF BLENDED MORTARS USING FLY ASH OF HIGH UNBURNED CARBON CONTENT

ABSTRACT

This paper presents a study of the durability properties and corrosion resistance of Blended Portland Cement Mortars using fly ash (FA) of high unburned carbon content (19%). The mortars were prepared with percentages up to 0-30% wt of FA as a partial replacement of cement. A mortar without addition was used as reference. The properties evaluated in the unreinforced mortars comprehend Compressive Strength, Absorption and Porosity, Absorptivity, Chloride - Ion Penetration and Susceptibility to Carbonation. The corrosion behavior of reinforcing steel in the mortars was evaluated using Linear Polarization Resistance test (LPR). The test was carried out in three different environment: Water, NaCl 3,5% in order to simulate a marine environment, and CO₂ (1% CO₂, 65 H.R. % y 25°C). The results showed that the mortars with 10% CV present a 35% increase in compressive strength at 28 days compared to the reference mortar, at the same time. This mix presented the best performance against corrosion of structural steels. Overall, all mortars showed low chloride permeability.

Keywords: fly ash, blended mortar, durability of mortars, corrosion

1. INTRODUCCIÓN

La pérdida de la integridad de las estructuras está asociada en alto grado con la corrosión de los aceros de refuerzo de los concretos, particularmente a consecuencia de la presencia de los iones cloruro y/o dióxido de carbono al interior de la estructura. La incorporación de materiales suplementarios, tales como las puzolanas, contribuye a la reducción de la permeabilidad y por ende al incremento de la durabilidad de los concretos; entre este tipo de materiales se encuentran las *cenizas volantes* (CV), subproducto industrial, generado durante los procesos de combustión y gasificación del carbón. Investigaciones previas han demostrado que la adición de CV como sustituto parcial del cemento en morteros y concretos contribuye adicionalmente en las propiedades mecánicas y la reología de las mezclas [1]. Otros efectos positivos son atribuibles a la generación de los productos de la reacción puzolánica que actúan densificando el material y reduciendo su permeabilidad por refinamiento del tamaño de poros e interferencia con la conectividad de los mismos, en razón de lo cual la matriz de concreto adicionado con ceniza volante disminuye el riesgo de corrosión en los aceros de refuerzo [2,3]. Por otra parte, genera beneficios económicos y ecológicos, tanto de ahorro de energía como de recursos provenientes de fuentes naturales.

Sin embargo, los resultados obtenidos en las propiedades de los morteros y/o concretos adicionados varían dependiendo de la calidad y porcentaje de adición de la CV. Al respecto, cabe anotar que la mayoría de las investigaciones realizadas hasta la fecha [4,5,6] hacen uso de cenizas volantes con niveles reducidos de carbón inquemado, que cumplen satisfactoriamente los límites establecidos en la Norma ASTM C618 del 6%.

La presente investigación se enfocó en el estudio de las propiedades mecánicas y de durabilidad de un mortero adicionado con una ceniza volante de alto contenido de carbón, proveniente de una caldera

industrial de la región (Valle, Colombia), la cual se incorporó en diferentes proporciones (0%, 10%, 20% y 30%) como reemplazo del cemento portland. Este material se caracterizó mediante técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX), análisis térmico diferencial (DT/TG), microscopia electrónica (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Los morteros se prepararon en relación 1 de cemento por 2,75 de arena en peso, utilizando cemento portland tipo III sin adición (OPC) y arena de Ottawa. La composición química de la ceniza volante y del cemento portland, determinadas por FRX, y el tamaño de partícula promedio, determinado por granulometría láser, se presentan en la Tabla 1. Las mezclas de OPC y CV se prepararon con relación agua/(cemento+adición) en un rango de 0,55 a 0,6, determinadas bajo la norma ASTM C230 para lo cual se requirió la incorporación de un aditivo superplastificante (*VISCOCRETE 5600*), tal como se puede apreciar en la Tabla 2.

2.2 Preparación de las Muestras y Ensayos

Los ensayos mecánicos, de durabilidad y electroquímicos fueron realizados después de los 28 días de curado en agua saturada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se utilizaron muestras cilíndricas de 3 cm de diámetro x 6 cm de altura para los ensayos de compresión (ASTM C109), Absorción y Porosidad (ASTM C642), y Succión Capilar (Estándar Europeo SIA 162/1). Para el ensayo de Permeabilidad a Cloruros (ASTM C1202) se utilizaron muestras de 3,81 cm de altura x 7,62 cm de diámetro, y de 5,08 cm de diámetro x 10,16 cm de altura. Para el ensayo de susceptibilidad a la carbonatación las muestras fueron mantenidas en una cámara bajo condiciones aceleradas (1% de CO_2 , 65 H.R.% y 25 °C); el avance del frente de carbonatación fue medido, cada 15 días, mediante el uso de un indicador ácido-base (fenolftaleína).

Para los morteros reforzados se prepararon especímenes de 5,08 cm de diámetro x 10,16 cm de altura y se utilizó como material de refuerzo una varilla central de acero corrugado de bajo contenido de carbono y diámetro de 6,35 mm. El acero fue sometido a una preparación previa superficial, consistente en un proceso de decapado para eliminar alguna capa de óxido existente y luego fueron recubiertas con una pintura anticorrosiva para delimitar la zona de exposición, tal como se muestra en la Figura 1(a). Una vez se cumplieron los 28 días de curado, las muestras fueron expuestas en agua

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para el presente estudio se utilizó una CV de alto contenido de carbón, proveniente de una caldera

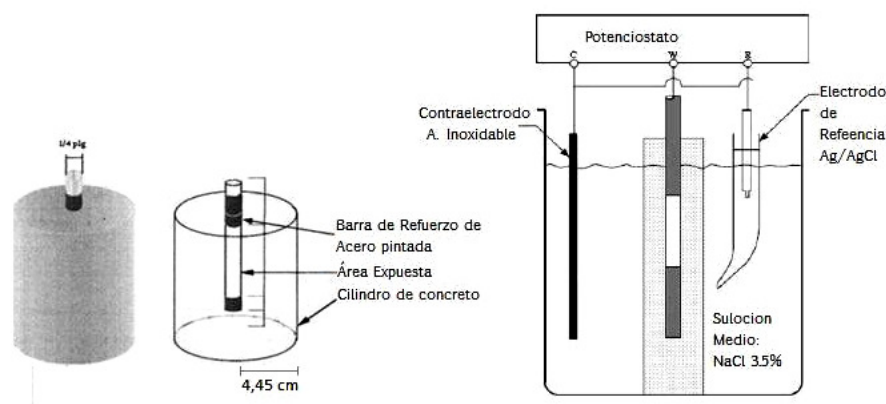


Figura 1. (a) Muestras de mortero Reforzado, (b) Esquema ensayo LPR

Tabla 1. Composición Química y características de la Ceniza Volante y Cemento Portland Tipo III

Material	Propiedades Físicas			Composición Química (%)					
	Gravedad Específica (g/cm ³)	Tamaño Part. Prom. (μm)	Índice Puzolanicidad (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Perdida al Fuego
Cemento	3,14	19,17	-	19,50	6,50	3,10	63,30	1,01	3,09
Ceniza Volante	2,00	120,02	77,95	42,40	19,10	9,00	1,80	0,35	19,75

Tabla 2. Relaciones a/c y proporciones de aditivo

Mezclas	Proporción CV (%)	Relación (a/c)	Superplastificante (%)
Patrón	0	0,55	0
Mezcla 1	10	0,56	0,1
Mezcla 2	20	0,58	0,15
Mezcla 3	30	0,6	0,3

Tabla 3. Criterio de probabilidad de Corrosión [7]

Ecorr vs Cu/CuSO ₄ (mV)	Ecorr vs Ag/AgCl (mV)	Probabilidad de Corrosión
>-200 mV	>-100 mV	10% que se presente
-200 a -350 mV	-100 a -250 mV	Zona incierta
<-350 mV	<-250 mV	90% que se presente

potable y NaCl 3,5% mediante inmersión parcial, y a carbonatación acelerada a las condiciones mencionadas anteriormente. La velocidad de corrosión de los aceros se evaluó con la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) (Figura 1(b)); complementariamente

se determinó el potencial de corrosión del acero de refuerzo mediante la norma ASTM C876, la cual establece los criterios que relacionan al potencial de corrosión y su condición de corrosión, como se muestra en la Tabla 3 [7] y en la Tabla 4 [8]. Una descripción más amplia de los criterios de valoración de potenciales para el acero embebido en concretos se presenta en el Manual DURAR [9]. Para la realización de la técnica LPR se utilizó el equipo Potenciostat/Galvanostat GAMRY PC14; y se aplicaron sobrepotenciales de ± 20 mV registrando la respuesta en corriente bajo la norma ASTM G 59. Para el cálculo de la corriente de corrosión se utilizó como valor de B 26 mV, que simula condición activa. Para estos ensayos se utilizó como electrodo de referencia Ag/AgCl.

Tabla 4. Rangos de valores de corrosión basados en términos de vida de servicio.[8]

Icorr (μA/cm ²)	Nivel de Corrosión
≤0,1	Despreciable
0,1 – 0,5	Bajo
0,5 – 1	Moderado
>1	Alto

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la Ceniza Volante

Según las especificaciones de la norma ASTM C618, la ceniza volante utilizada puede ser clasificada como tipo F, ya que como se observa en la Tabla 1, aproximadamente el 70% de la ceniza volante corresponde a SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 y contiene un porcentaje menor al 10% de MgO y CaO . Es de resaltar que la CV con la que se trabajó en este estudio posee un alto contenido de inquemados (19,75%), mayor al 6% especificado en la misma norma. Dado que el objetivo del estudio fue evaluar el efecto de este alto contenido de carbón en la durabilidad de los morteros en diversos ambientes, no se consideró efectuar tratamientos térmicos de adecuación a la ceniza; aunque se reconoce que la presencia excesiva de carbón puede

alterar la reactividad de CV ya que éstas son partículas no reactivas, porosas y de textura áspera que aumentan la demanda de agua de las mezclas.

La caracterización morfológica de la ceniza volante se realizó mediante la técnica de SEM (Figura 2). En la micrografía 2(a) se observan numerosas partículas esféricas de diversos tamaños denominadas comúnmente cenoesferas, observándose además la presencia de partículas irregulares. En la micrografía 2(b) se observa que algunas de las partículas de CV son compactas y otras son huecas; igualmente se evidencia la presencia de partículas porosas o esponjosas que corresponden a carbón inquemado. En la micrografía 2(c) se muestra un tipo de geometría característica de las CV llamadas pleuroesferas, las cuales son esferas rellenas de otras esferas de menor tamaño.

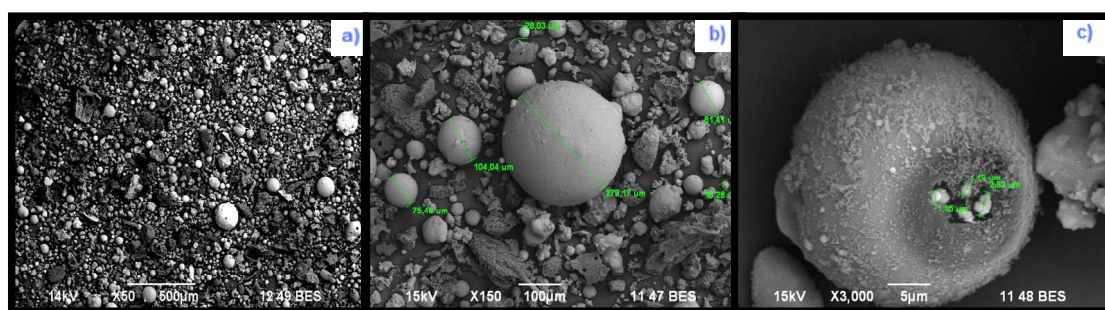


Figura 2. SEM, (a) vista general, (b) partículas esféricas y (c) pleuroesferas de la Ceniza Volante.

La caracterización mineralógica de la CV se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X. El espectro obtenido se presenta en la Figura 3 que indica que el material es parcialmente amorfo y presenta como componentes cristalinos cuarzo (Q) y mullita (M). En la Figura 4 se muestran las curvas de TGA, DTA y DTG obtenidas del análisis térmico diferencial realizado a la muestra de ceniza volante en presencia de oxígeno. La pérdida de peso, al incrementar la temperatura (TG), se atribuye a la pérdida de carbón inquemado en el material, lo cual ocurre en el intervalo de temperatura de 430 a 800 °C; a partir de esta temperatura la ceniza volante permanece estable, es decir no sufre transformaciones microestructurales. La curva DTG indica que esta pérdida de masa, producida por la combustión del carbón, se da en dos etapas y se ubica en 552,68 °C y 727,55 °C, el análisis de la curva DTA corrobora que los picos son de índole exotérmica. La pérdida de peso coincide con el

porcentaje de inquemados determinado en el análisis químico.

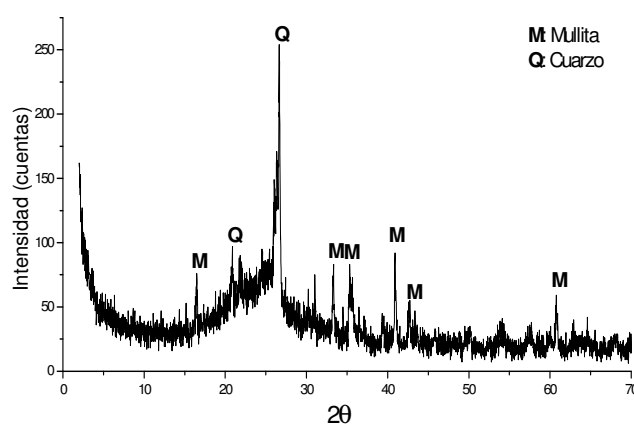


Figura 3. Difracción de Rayos X Ceniza Volante

La actividad puzolánica de la CV se comprobó al comparar la resistencia a la compresión de un

mortero adicionado con 20% de CV y la del mortero de referencia (0% CV) obteniéndose un valor de 78% (Tabla 1), lo cual supera el valor mínimo de 75% especificado en la norma ASTM C311.

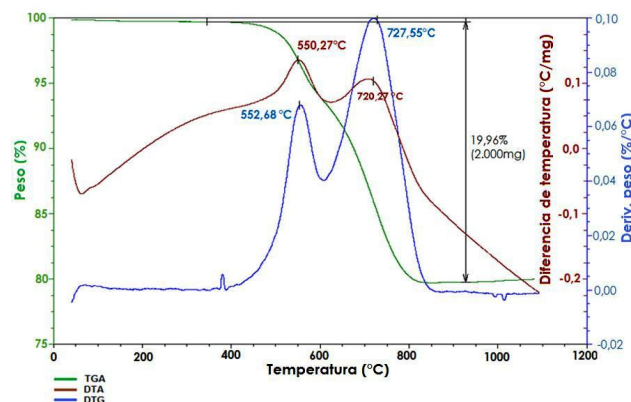


Figura 4. Análisis Térmico Ceniza Volante en Atmosfera de Oxígeno

3.2 Ensayos Mecánicos

Los resultados del ensayo de resistencia a la compresión presentados en la Tabla 5 demuestran que a 28 días de curado el mortero adicionado parcialmente con 10% de CV presenta un incremento del 35% en la resistencia comparado con los morteros sin adición; por el contrario, los morteros adicionados con 20% y 30% de CV presentan una disminución de hasta un 31%. Es posible, según afirman Amahjour et al [2], que este comportamiento se invierta al incrementarse el tiempo de curado cuando las reacciones puzolánicas avancen en mayor grado. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la reactividad y resistencia de las mezclas con ceniza volante depende especialmente del tamaño de partícula [10,11,12], parámetro que en la presente investigación podría actuar negativamente, ya que la CV empleada presenta un elevado tamaño de partícula (5 veces la del cemento).

Tabla 5. Resistencia a la Compresión Morteros con y sin adición de CV a los 28 Días de Curado

Adición de CV (%)	0	10	20	30
Resistencia a Compresión (MPa)	23,59	31,91	18,39	16,14

3.3 Estudio de Durabilidad

3.3.1 Ensayos de Permeación

En la Tabla 6 se presentan los resultados del ensayo de porosidad y absorción, los cuales indican un aumento en el porcentaje total de poros para las muestras adicionadas con CV, lo que concuerda con lo reportado por Mejía y Rodríguez. [13] quienes exponen que la porosidad total podría llegar a ser mayor en mezclas adicionadas con puzolanas comparadas con mezclas sin adición puzolánica. No obstante, la distribución y tamaño de los poros es diferente. Esto último puede verificarse en los resultados de succión capilar mostrados en la Tabla 6, particularmente para los morteros adicionados con un 10% de ceniza volante, que presentaron un mayor coeficiente de resistencia a la penetración de agua (m), menor coeficiente de absorción capilar (K) y porosidad efectiva (ϵ_e) con respecto a las demás mezclas. Lo anterior, indica que la adición de CV en un porcentaje del 10% fue efectiva en la modificación de la microestructura del material, a pesar de las características de la ceniza volante empleada. Caso contrario se aprecia al incrementar el porcentaje de adición, lo cual se explica por el mayor contenido de partículas carbonosas en la mezcla que conducen a una mayor porosidad efectiva. Es factible que un mayor tiempo de curado, contribuya a reducir la porosidad efectiva, una vez se desarrollen los productos de la reacción puzolánica.

3.3.2 Desempeño frente a Cloruros

Los resultados de permeabilidad a cloruros (ASTM C1202) se presentan en la Tabla 7, donde se observa que en general, los morteros adicionados con CV presentan un comportamiento similar entre ellos, ya que todos se encuentran en un rango de carga transmitida entre 1000-2000 coulombios, lo que los clasifica como de baja permeabilidad al ion cloruro; cabe anotar que la adición de CV reduce de manera significativa la permeabilidad del mortero en órdenes superiores al 80%, interfiriendo en la difusión de agentes agresivos. Los resultados, aparentemente contradictorios, de los valores de porosidad efectiva y los correspondientes a permeabilidad a cloruros, pueden atribuirse a la proporción de alúmina en la mezcla que incrementa con el porcentaje de adición; esto contribuye a la

formación de la sal de Friedel mediante la cual se enlazan cloruros. Este comportamiento concuerda con los resultados reportados en investigaciones anteriores [5,14,15,16].

En cuanto a los resultados de resistividad presentados en la Tabla 7, se puede observar que los

morteros adicionados con CV exhiben mayor resistividad en comparación a los morteros sin adición. Esto indica que el mortero adicionado puede actuar como una barrera protectora frente a la corrosión de la armadura.

Tabla 6. Resultados Ensayos de Permeación

		Adición de CV (%)	0	10	20	30
Resultados Succión Capilar	K (kg/m ² seg ^{1/2})		0,015	0,013	0,021	0,024
	m (10 ⁷ s/m ²)		4,16	4,29	4,17	3,75
	Porosidad efectiva ε_o (%)		9,7	8,6	13,6	14,7
Resultados de Porosidad y absorción	Porosidad total (%)		16,68	19,40	21,51	23,26

Tabla 7. Resultados de Permeabilidad a Cloruros y Resistividad.

		Adición de CV (%)	0	10	20	30
Resultados Permeabilidad a Cloruros	Carga Transmitida (Coulombios)		9170,36	1521,91	1236,06	1366,30
Resultados de Resistividad	Resistividad (Ω .m)		22,97	138,02	147,22	136,65

3.3.3 Susceptibilidad a la Carbonatación

En la Tabla 8 se observa el coeficiente de carbonatación de las muestras para 62 días de exposición en la cámara de carbonatación. Se puede apreciar que los morteros con 10% de CV presentan el menor coeficiente de carbonatación respecto al resto de los morteros adicionados y al de referencia. Este último presentó carbonatación completa a los 62 días de exposición, mientras los morteros adicionados con 30% de CV presentaron carbonatación completa en un periodo corto de exposición (15 días), por lo que no fue posible registrar su coeficiente de carbonatación. Estos resultados presentan concordancia con los resultados del ensayo de absorción capilar.

Tabla 8. Resultados de Carbonatación

Adición de CV (%)	0	10	20	30
Coeficiente de Carbonatación global (K) (mm/día ^{1/2})	3,069	0,549	3,626	---

Con base en estos resultados, se puede deducir que la adición óptima es del 10% de ceniza volante, lo cual concuerda con la mayor resistencia mecánica y menor permeabilidad reportada en el ensayo de succión capilar.

3.4 Resultados Ensayos Electroquímicos

3.4.1 Medio Carbonatación

En la figura 5(a) se puede observar que hasta un tiempo de exposición de 103 días, los morteros reforzados adicionados parcialmente con CV presentan un buen comportamiento comparado al correspondiente del mortero de referencia (0% de CV), con potenciales ubicados en la zona de menor probabilidad de corrosión. Los morteros adicionados con un 10% de ceniza volante presentan una tendencia ascendente en el potencial hacia valores más positivos, a diferencia de los de 20 y 30%. Éstos resultados coinciden con lo observado en el ensayo de LPR, tal como se puede apreciar en los valores de corriente de corrosión (I_{corr}), presentados en la Figura 5(b).

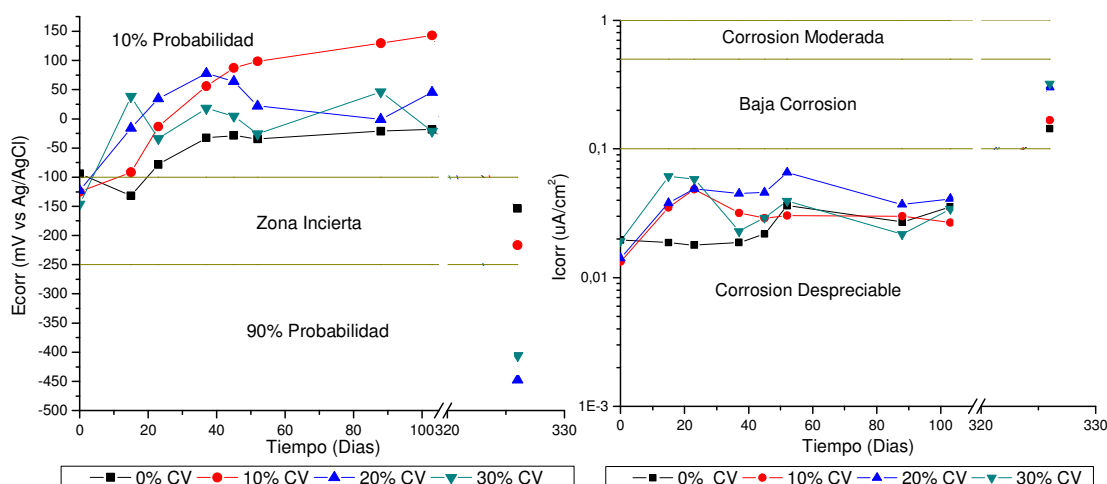


Figura 5. (a) Potencial de Corrosión promedio vs Días de Exposición en el Medio de Carbonatación (b) Corriente de Corrosión promedio vs Días de Exposición en el Medio de Carbonatación.

En general, todos los especímenes evaluados reportan valores menores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que ubica las mezclas evaluadas en un nivel de corrosión despreciable. Los resultados de ensayos de varias investigaciones citadas por Khunthongkeaw *et al.* [17] reportan que al adicionar CV como reemplazo al cemento la velocidad de carbonatación se reduce.

En términos generales las muestras a los 62 días de exposición, se encontraban completamente carbonatadas como se mencionó anteriormente en la prueba de susceptibilidad a la carbonatación, excepto las del 10% de CV. Para los ensayos electroquímicos, las probetas se retiraban de la cámara y se ensayaban con el montaje mostrado en la Figura 1 utilizando agua como medio de ensayo. Una vez carbonatadas las probetas, estas permanecieron expuestas a condiciones naturales

(ambiente laboratorio) y solo se sometieron a inmersión parcial en agua horas antes de realizar el ensayo. Relacionando los resultados obtenidos de los ensayos de durabilidad y electroquímicos, se encuentra que aunque los morteros adicionados con el 20 y 30% de ceniza volante están completamente carbonatados, sus aceros de refuerzo no presentan señales de corrosión, pues hasta los 140 días de exposición éstos trabajan con potenciales de corrosión positivos y corrientes de corrosión menores a $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

El comportamiento general anteriormente descrito cambia en la última medida (326 días de exposición) en el cual los potenciales de corrosión, en general, disminuyen drásticamente a potenciales más

negativos ubicándolos entre la zona incierta y de 90% de probabilidad de corrosión, aumentando los valores de corriente de corrosión a ordenes de $0,1$ y $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Autores como Tae-Hyun Ha *et al.* [18] y M.F. Montemor *et al.* [19], sugieren tener un control del contenido de carbón inquemado en las cenizas volantes para incrementar la resistencia a la corrosión del acero de refuerzo de los morteros o concretos adicionados al estar expuestos a carbonatación y sugieren niveles menores al 8% de pérdidas por ignición. El aumento en la velocidad de la corrosión como consecuencia de altos contenidos de carbón, lo atribuyen a la activación del carbón en los morteros que forma CO_2 y este a su vez reacciona con el hidróxido de calcio presente, formando CaCO_3 que conlleva a una adicional y rápida despasivación de los aceros de refuerzo. Como se muestra en la Figura 6, a los 326 días de exposición las muestras fueron cortadas transversalmente para corroborar las condiciones de los aceros de refuerzo. Se pudo observar que el acero embebido en las muestras del 0 y 10% de adición de CV se encuentra libre de óxidos, a diferencia del acero de las muestras con 20 y 30% de adición de CV.

3.4.2 Medio Agua Potable:

En la Figura 7(a) se observa que el potencial de corrosión (E_{corr}) de todas las muestras, hasta los 30 días de inmersión en agua potable se encuentra entre -100 y -250 mV, ubicándolos de esta forma en una zona incierta de corrosión. A los 45 días de inmersión se observa una caída significativa de los

valores de potencial para las muestras con y sin adición de CV, a este tiempo de exposición todos los morteros trabajan de forma similar presentando un potencial más negativo, ubicándose en la zona de 90% de probabilidad de que ocurra el proceso corrosivo; este comportamiento se puede atribuir al periodo de formación de la película pasiva. Cabe mencionar que la inmersión de las probetas fue parcial, por lo que se genera un diferencial de oxígeno en la barra de refuerzo que llega a generar el proceso corrosivo aun encontrándose sumergidas en agua potable. A los 75 días de inmersión se inicia un ascenso del potencial hacia valores más positivos que continua hasta los 140 días de inmersión; este comportamiento coincide con lo obtenido en el

ensayo de corriente de corrosión, tal como se puede apreciar en la Figura 7(b).



Figura 6. Aceros de Refuerzo de las diferentes muestras sometidas a Carbonatación.

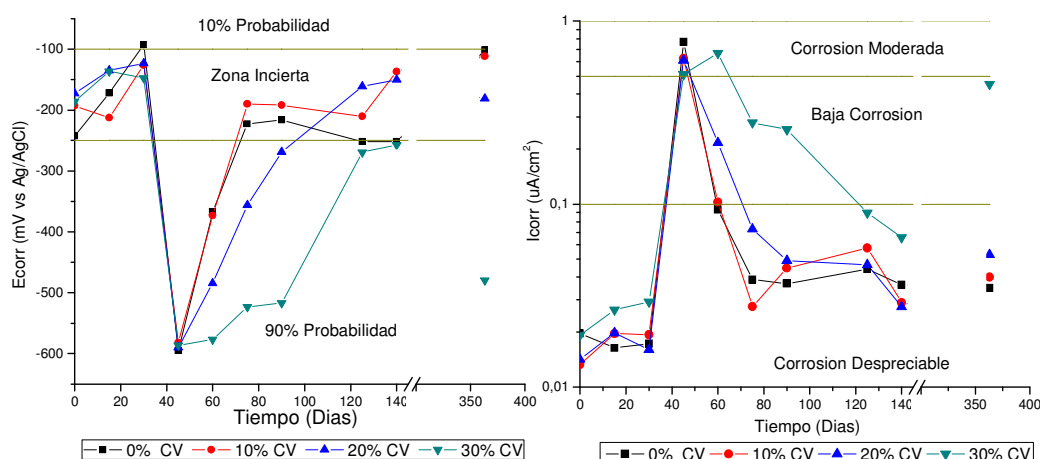


Figura 7. (a) Potencial de Corrosión promedio vs Días de Inmersión en el Medio Agua Potable, (b) Corriente de Corrosión promedio vs Días de Inmersión en el Medio Agua Potable.

A partir de los 60 días de inmersión la corriente de corrosión de todos los morteros disminuye, para el caso de las muestras con CV del 0 al 20% el valor de la corriente de corrosión es inferior a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que corresponde, según la Tabla 4, a un nivel de corrosión despreciable, este comportamiento se mantiene aún a los 363 días de inmersión en agua. Por el contrario, los morteros adicionados con 30% CV, se ubican en la zona de corrosión baja al final del ensayo con una corriente de corrosión del orden de $0.45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Como se muestra en la Figura 8, a los 363 días de inmersión en el medio Agua, el acero de los diferentes especímenes evaluados se encuentra en buen estado, sin presencia de óxidos, incluidos el acero de refuerzo del mortero adicionado con 30% de CV.



Figura 8. Aceros de Refuerzo de las diferentes muestras inmersas en Agua Potable

3.4.3 Medio NaCl 3,5%:

La Figura 9(a) presenta el comportamiento de los morteros reforzados con y sin adición de ceniza volante en presencia de NaCl 3,5%. Se observa, en general, a tiempos cortos de inmersión un

decaimiento del potencial hacia valores más negativos de todos los morteros reforzados estudiados ubicándolos en la zona de 90% de probabilidad de que ocurra corrosión, asociado con una corriente de corrosión que alcanza valores superiores a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ como se observa en la Figura 9(b). Este comportamiento coincide con lo observado en agua potable (Figura 7). Sin embargo, a diferencia de los especímenes con inmersión parcial en agua, los expuestos a NaCl 3.5% a partir de los 45 días los potenciales se incrementan hacia valores positivos y la corriente se ubica en el rango de $0,1$ a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ como consecuencia de un alto contenido de cloruros al interior del mortero que afectan la película pasiva del acero. A los 363 días de inmersión en NaCl 3,5% no se muestra un

cambio significativo en los potenciales de corrosión del acero, pero si en las corrientes de corrosión, indicando un avance significativo del proceso. En la Figura 10 se observa la apariencia de los aceros de refuerzo al final del ensayo (363 días de inmersión).

En general para los dos medios presentados anteriormente (Agua, NaCl 3.5%) los morteros reforzados que contienen un 30% de adición de CV presentaron el peor comportamiento, esto es atribuido según Montemor M. *et al.* [6] y Kayali y Zhu 2005 [20] a las características fisicoquímicas de la adición, particularmente su tamaño de partícula elevado y su alto contenido de material inerte o carbón inquemado, parámetros que afectan la reactividad óptima de la ceniza en la mezcla.

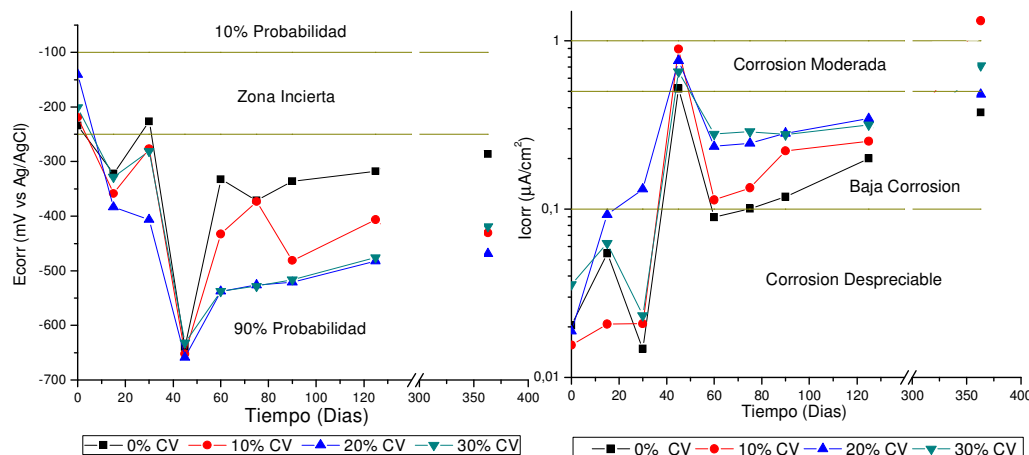


Figura 9. (a) Grafico de Potencial de Corrosión promedio vs Días de Inmersión en el Medio NaCl 3.5%, (b) Grafico de Corriente de Corrosión promedio vs Días de Inmersión en el Medio NaCl 3.5%.

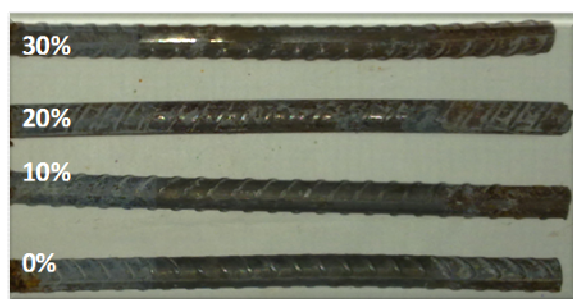


Figura 10. Aceros de Refuerzo de las diferentes muestras inmersas en NaCl al 3,5%

4. CONCLUSIONES

La ceniza volante, utilizada en la presente investigación, con un contenido de carbón del 19% no afecta significativamente las propiedades del mortero y puede ser potencialmente utilizada como

puzolana en porcentajes bajos como reemplazo parcial del cemento en las mezclas. La adición del 10% de CV se considera el porcentaje óptimo de adición ya que incrementa la resistencia mecánica del mortero en un 35% a edades de 28 días de curado y genera efectos positivos en las propiedades

de durabilidad. Adicionalmente los morteros reforzados y adicionados con 10% CV se comportan adecuadamente frente a la corrosión de los aceros embebidos en los diferentes medios de exposición evaluados. En cementantes no reforzados es posible incorporar porcentajes hasta de un 20% de CV, ya que éstos incluso presentan niveles de permeabilidad reducidos, particularmente en presencia de cloruros. Es apropiado evaluar las características de desempeño físico-mecánico en mezclas con porcentajes de adición de CV superiores a los aquí considerados y a edades mayores de curado, para definir sus potenciales aplicaciones en el sector de la construcción.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente artículo agradecen a la Universidad del Valle, al Centro de Excelencia de Nuevos Materiales, y al “Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas” contrato RC-No. 275-2011

6. REFERENCIAS

- [1]. Hui-sheng Shi, Bi-wan Xu, Tao Shi, Xiao-chen Zhou. *Mater. Struct.* 2008; 41 (6): 1051–1056.
- [2]. Amahjour F, Payá J, Pardo P, Borrachero M.V, “*Propiedades de Lechadas de cementos fabricados con cemento Tipo I y mezclas con cenizas volantes (CV) y humo de sílice (HS)*”. En: Actas del VIII Congreso Nacional de propiedades mecánicas de sólidos. Gandia (España), 2002, p. 729-737.
- [3]. HEADWATER RESUORCES. “Fly Ash: The Modern Pozzolan Improving Concrete Performance Enhancing Our Environment” [On-Line] 2009. Disponible a través de: www.flyash.com, South Jordan (Utah, EE.UU.)
- [4]. Garcés P., Andión L.G., Zornoza E., Bonilla M., Payá J. *Cement Concrete Comp.* 2010; 32 (3): 204–210,
- [5]. Yoon-Seok Choi a, Jung-Gu Kim a, Kwang-Myong Lee. *Corros Sci* 2006; 48 (7): 1733–1745.
- [6]. Montemor M, Simões A, Salta M. *Cement Concrete Comp.* 2000, 22 (3): 175-185.
- [7]. Norma ASTM C876, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Pennsylvania (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2011.
- [8]. Del Valle A; Perez,T; Maerinez, M. Instituto Mexicano del Transporte. 2001 [On-Line]; 182, ISSN 0188-7297.
- [9]. Trocónis de Rincón y Miembros de la Red DURAR. *Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado*. 2da. ed. CYTED, 1998. p:128-135
- [10]. Papadakis V. *Cement Concrete Res.* 1999, 29 (11): 1727-1736.
- [11]. Bouzoubaa N, Zhang M.H, Bilodeau A, Malhotra V.M. *Cement Concrete Res.*1998; 28(11): 1555-1569.
- [12]. Fernández A, Palomo A. *Fuel.* 2003; 82(18): 2259-2265.
- [13]. Mejía R, Rodríguez P, “Durabilidad y corrosión en materiales cementicios: fundamentos, componentes, fenómenos de deterioro, mecanismos de transporte, métodos de control, prevención y evaluación de la corrosión”. CYTED, San José, C.R, 1999.
- [14]. Papadakis V, y Tsimas, S. *Cement Concrete Res.* 2002; 32(10): 1525-1532.
- [15]. Bouzoubaa N, Zhang M.H, Malhotra V.M. *Cement Concrete Res.* 2000; 30(7):1037-1046.
- [16]. Bouzoubaa N, Zhang M.H, Malhotra V.M. *Cement Concrete Res.* 2001; 31(10): 1393-1402.
- [17]. Khunthongkeaw J, Tangtermsirikul S. Leelawat T. *Constr Build Mater.* 2006; 20(9): 744–753.
- [18]. Tae- Hyun Ha, Srinivasan Muralidharan, Jeong-Hyo Bae, Yoon-Cheol Ha, Hyun-Goo Lee, Kyung Wha Park, Dae-Kyeong Kim. *Constr Build Mater.* 2005; 19(7): 509–515.
- [19]. Montemor M.F, Cunha M.P, Ferreira M.G, Simões A.M. *Cement Concrete Comp.* 2002; 24(1): 45–53.
- [20]. Kayali O, Zhu B. *Constr Build Mater.* 2005; 19(4): 327-336.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y LA FATIGA DE UNIONES SOLDADAS POR FRICCIÓN AGITACIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31B

Julian A. Ávila^{1, 3*}, Fernando Franco^{3, 4}, Hector E. Jaramillo^{1, 2}

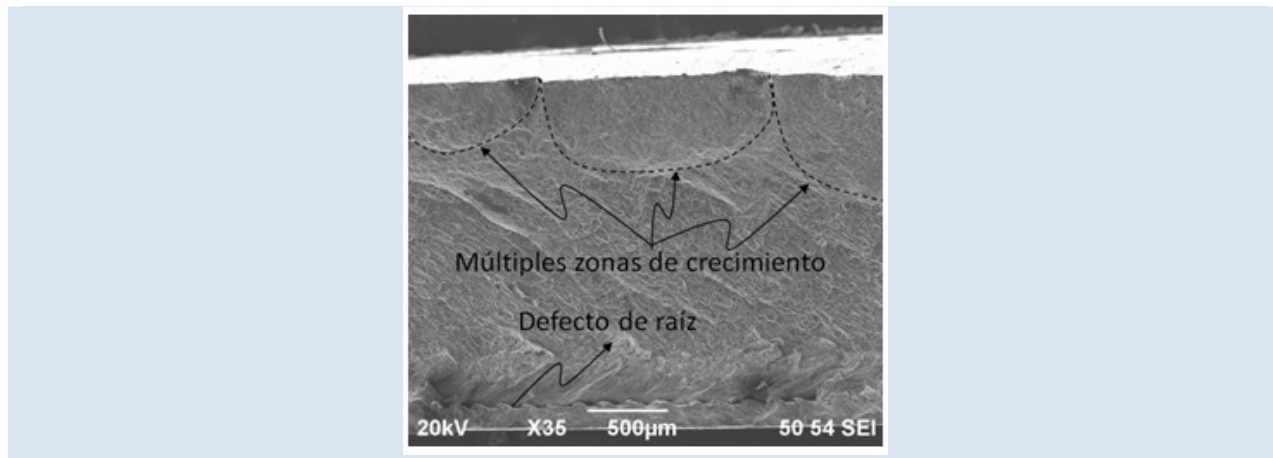
1: Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales. Cali, Colombia

2: Departamento de Energética y Mecánica, Universidad Autónoma de Occidente. Cali, Colombia

3: Escuela de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia

4: Grupo de Materiales Compuestos, Universidad del Valle. Cali, Colombia

* email: julianarnaldoavila@hotmail.com



RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del estudio realizado sobre el efecto de las variables del proceso de soldadura por fricción agitación (SFA), velocidad de rotación y de soldadura sobre la microestructura, la resistencia a tensión y el comportamiento a fatiga de las uniones por SFA de la aleación de magnesio AZ31B producidas en una máquina fresadora convencional adaptada para el proceso. Las pruebas de fatiga de las uniones soldadas se hicieron determinando inicialmente la vida a fatiga para un rango de esfuerzos de 81 MPa, teniendo en cuenta el mejor resultado para luego construir la curva S-N. El mejor comportamiento ante cargas variables para las uniones de SFA se encontró para el tratamiento realizado con la relación de velocidades (V_R/V_A) más alta las cuales no presentaron defectos de raíz relevantes. Sin embargo, la resistencia a la fatiga se redujo en un 30% con respecto al metal base.

Palabras Claves: Aleación de magnesio AZ31B, comportamiento a fatiga, resistencia a tensión, soldadura por fricción agitación

TENSILE AND FATIGUE EVALUATION OF FRICTION STIR WELDS OF AZ31B MAGNESIUM ALLOY

ABSTRACT

This paper presents the results of an experimental study aimed at assessing the tensile strength and fatigue behaviour of friction stir welded (FSW) AZ31B magnesium alloy. The effect of rotational and linear welding velocities on the weld microstructure and performance are discussed. The FSW joints were made in a conventional milling machine adapted for the process. The fatigue tests of the welded joints were carried out under pulsating tension conditions to develop a S-N curve. The salient result from the tests was that the specimens welded with higher rotational to linear velocity ratio, (V_R/V_A), exhibited the best fatigue behaviour due to the absence of root defects. However, the fatigue strength was reduced by 30% with respect to the base metal.

Keywords: Friction stir welding, Magnesium alloy AZ31B, fatigue behaviour, tensile strength

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones ligeras, especialmente el magnesio presenta bajo peso específico, alta relación resistencia-peso, buena maquinabilidad y es fácil para reciclar [1]. Estas aleaciones tienen el potencial de aplicarse en estructuras metálicas donde actualmente las aleaciones de aluminio son utilizadas, pero para ello se requiere determinar su soldabilidad y el comportamiento mecánico de las mismas sometidas a similares condiciones de servicio [2,3]. Las aleaciones de magnesio son producidas actualmente para diferentes aplicaciones industriales, especialmente utilizadas en la construcción de partes para vehículos automotores [4]. Independientemente del método de producción de las piezas, éstas pueden ser unidas por diversos métodos de soldadura, donde los procesos de fusión por arco, tal como GTAW y GMAW son los más utilizados. Estos procesos de soldadura por arco eléctrico pueden producir defectos tales como porosidades, impurezas y hasta fisuras dentro de la unión soldada [5], lo cual redundaría en el detrimento de las propiedades mecánicas de la unión soldada. Como un método alternativo de soldadura existe desde hace aproximadamente dos décadas el método de SFA, el cual es realizado en estado sólido, presentando ventajas tecnológicas sobre los métodos convencionales de soldadura, tales como propiedades mecánicas similares ó superiores, bajo consumo energético debido a que solo se consume energía por parte del motor (4 HP) que impulsa el husillo y el motor del desplazamiento de la bancada (1/5 HP), no se requiere utilizar material de aporte ni atmósferas de protección [6].

Padmanaban et al. [7] investigaron la resistencia a la fatiga de uniones soldadas por fricción agitación sobre placas de la aleación de magnesio AZ31B, salvo esa referencia, la gran mayoría de estudios consultados se enfocan en la determinación de la resistencia a tensión, microestructura en la zona soldada, determinación de defectos de la aleación AZ31B, sin evaluar la resistencia a la fatiga [5,8,9]. Por lo tanto, uno de los principales objetivos de esta investigación es establecer el comportamiento a fatiga en uniones soldadas por SFA de la aleación de magnesio AZ31B.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las unidades experimentales (UE) corresponden a placas de la aleación de Mg AZ31B cortadas de

perfiles extruidos con dimensiones de 90 x 120 mm macizos y espesor de 3,2 mm, soldadas a tope por fricción agitación en dirección perpendicular a la dirección de extrusión de las placas. Se realizaron 3 UE para determinar los resultados de tensión, fatiga, perfil de microindentación Vickers, y microestructura para todos los tratamientos de SFA, mientras que para el metal base se utilizaron 8 placas con las dimensiones de las UE. En la Tabla 1 se presenta la composición química de la aleación de Mg AZ31B, obtenida por espectrometría de fluorescencia de Rayos X. Se utilizó una máquina fresadora corriente marca Nangtong X6125A, para dos niveles de las variables velocidad de rotación (VR) y la velocidad de avance (VA), como se muestra en la Tabla 2. Se conservaron constantes parámetros como la inclinación de la herramienta a 1° con respecto a la vertical, la rotación en sentido dextrógiro y la profundidad del pin a 3,1 mm de la superficie. Las dimensiones de la herramienta cilíndrica con rosca ordinaria, fueron 2,9; 4 y 12 mm para la altura de pin, diámetro de pin y diámetro del hombro respectivamente.

El análisis macro y microestructural se realizó sobre la sección transversal de la unión soldada de muestras ubicadas en las posición 2 de las unidades experimentales (Figura 1), preparada por técnicas de metalografía, atacada con el reactivo compuesto por 10 mL de ácido acético (99%); 4,2 g ácido pícrico, 10mL H₂O, 70mL de etanol (95%) [10,11], y observada utilizando un microscopio óptico Olympus PMEU. La medición de tamaño de grano se realizó bajo la norma ASTM E112-96 usando el método de intercepción para todos los casos. El perfil de microindentación sobre la línea media de la misma sección transversal se realizó en un durómetro Wilson 401MVD, usando una carga de 100 gf con tiempo de aplicación de 10 s, con indentaciones separadas entre sí 0,5 mm. La prueba a tensión fue realizada en una máquina Instron 3366, con una tasa de deformación constante de 0,02 s⁻¹ sobre muestras normalizadas por la ASTM E8. La prueba a fatiga se trabajó en modo de carga axial, en una máquina servo hidráulica Instron 8872, se utilizó una razón de esfuerzos de $R=0,1$ ($R=S_{min}/S_{max}$), con frecuencia de 10 Hz, temperatura ambiente de 23 °C y aire como medio circundante; se utilizaron probetas normalizadas de acuerdo con la ASTM E 466. Inicialmente se realizó la prueba de fatiga bajo un esfuerzo máximo de 90 MPa y un rango de esfuerzos de 81 MPa, para obtener la vida

útil de todos los tratamientos experimentales y así seleccionar el tratamiento con el mejor comportamiento a fatiga para realizar la curva (S_R-N) a la falla completa, para lo cual se realizaron 5 unidades experimentales más bajo las condiciones de este tratamiento experimental. Tanto el análisis metalográfico de la unión soldada como de las superficies de fractura se realizó en un microscopio electrónico SEM JEOL JSM 6490LV.

En la Figura 1 se muestra el esquema de corte de las probetas, el efecto de los extremos de la unión soldada se descartó mediante el corte de 12.5 mm del extremo final e inicial del cordón de soldadura.

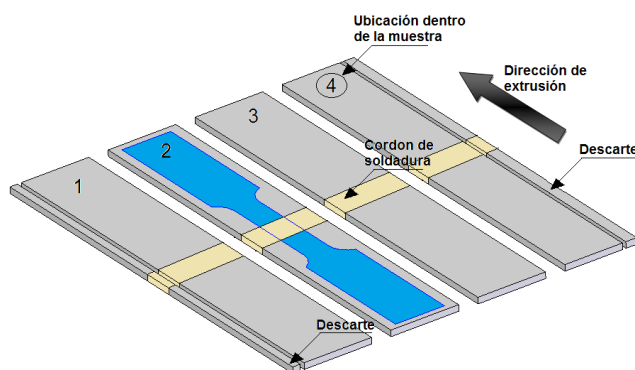


Figura 1. Esquema de la Unidad Experimental y el corte de las probetas

Tabla 1. Composición química (% peso) del metal base, aleación de Mg AZ31B.

Aleación	Al	Mg	Fe	Mn	Si	Zn
AZ31B	2,8	Bal	0,007	0,52	0,09	1,0

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

La forma trapezoidal del cordón por SFA en un corte transversal se presenta en la Figura 2.a) donde se muestra también, las tres zonas microestructurales diferentes: zona agitada (ZA), zona termo-mecánicamente afectada (ZTMA) y una zona afectada térmicamente (ZTA). La microestructura del metal base (MB) está compuesta por granos heterogéneos ligeramente alargados y orientados, además de las partículas intermetálicas del tipo Al_xMn_y dispersas y orientadas, como se muestra en la Figura 2.b). La microestructura en la ZA está compuesta por granos refinados y homogéneos debido a la recrystalización dinámica [6], como se observa en la Figura 2.c). La ZTMA a

los lados de la ZA presenta una mezcla de granos grandes y finos debido a fenómenos de recrystalización parcial de los granos, como lo muestra la Figura 2.d), también se observan en los límites con la ZTA evidencias de “bandas de deformación” hacia las paredes del cordón de soldadura. La ZTA es muy pequeña y difícil de determinar sobre la aleación de magnesio AZ31B.

De acuerdo con la norma ASTM E112-96 y con ayuda de micrografías tomadas a 100 aumentos se determinó el tamaño de grano para el MB y la ZA de las uniones soldadas, como se muestra en la Tabla 2. Con referencia al metal base con un tamaño de grano promedio de 50 μm , la ZA mostró un fuerte refinamiento de grano, con tamaños entre 5 y 7 μm . Las soldaduras hechas con menor velocidad de rotación y las menores relaciones de velocidad (V_R/V_A) presentaron el menor tamaño de grano.

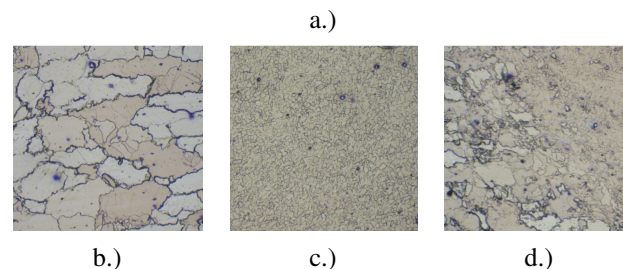
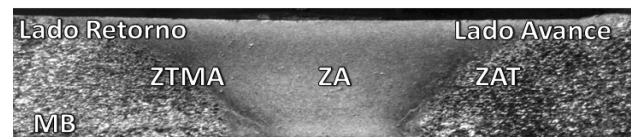
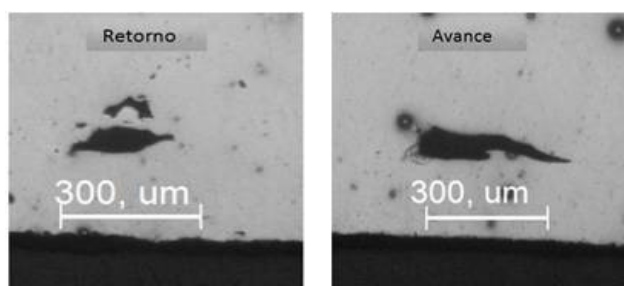


Figura 2. Detalle de la microestructura de la zona soldada, 100X. a.) Macrografía del corte transversal. b.) Metal Base. c.) Zona Fundida. d.) Zona Térmicamente Afectada.

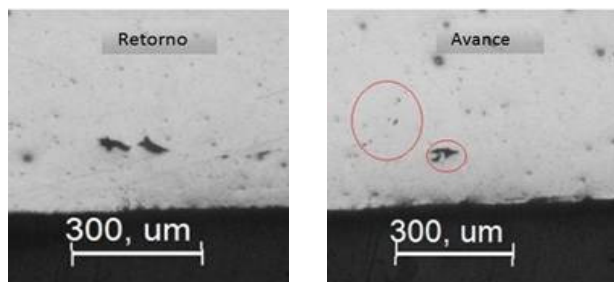
Tabla 2. Tamaño de grano del metal base y la ZA en las diferentes uniones por SFA.

Muestra	V_R rev/min	V_A mm/min	V_R/V_A	Tamaño Grano ASTM	Diámetro grano μm
1615	1600	159	10,0	11,3	7,0
1621	1600	217	7,4	11,6	6,5
1115	1120	159	7,1	12,3	5,0
1121	1120	217	5,2	12,1	5,5
MB	---	---	---	5,7	50,0

Las soldaduras 1121, hechas con la menor relación de velocidades, ($V_R/V_A = 5,2$), correspondiente al menor aporte de calor, presentaron defectos del tipo no-unión de aproximadamente $300\ \mu\text{m}$ con vacíos en las esquinas de la raíz del cordón y orientados paralelamente a la superficie de la muestra (Figura 3). Las muestras 1115 y 1621, con relación V_R/V_A aproximada a 7 mostraron defectos tipo túnel de hasta $50\ \mu\text{m}$. Mientras que la muestra 1615, con la mayor relación de velocidad ($V_R/V_A=10$) y mayor aporte de calor, no presentó defectos relevantes.



a.)



b.)

Figura 3. Defectos típicos en las uniones soldadas por SFA. Muestras a.) 1121 ($V_R/V_A = 5,2$) y (b.) 1621 ($V_R/V_A = 7,4$)

3.2 Microindentación

Los valores de dureza obtenidos no presentaron diferencias mayores entre las diferentes muestras, obteniendo un promedio general de 50 HV, igual al metal base, como lo reportado por Betancourt *et al.* [1]. Se presentó una menor dispersión de dureza en la ZA comparada con las otras zonas de la región soldada por SFA, debido especialmente a la microestructura más homogénea de granos equiaxiales refinados. En la Figura 4, se observan valores ligeramente superiores para la muestras 1121 ($V_R/V_A=5,2$); mientras que para la muestra 1615 ($V_R/V_A=10,0$) se observan valores apenas inferiores respecto al MB. Lo anterior indica que la dureza en la ZA tiende a aumentar con la

disminución de la relación de velocidad y del aporte de calor de soldadura.

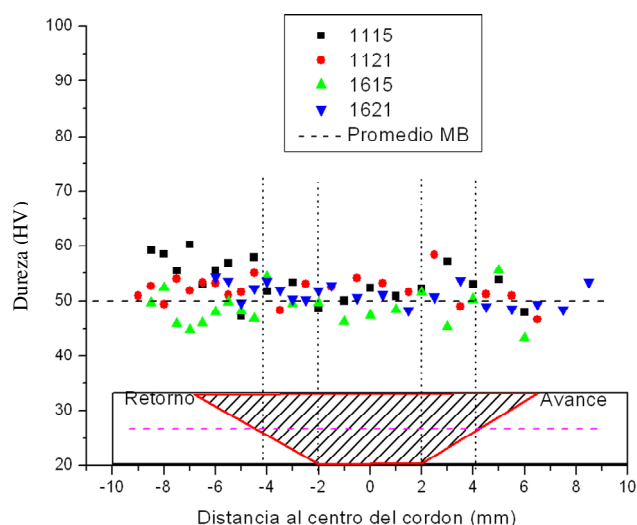


Figura 4. Perfiles de dureza obtenidos en las uniones por SFA.

3.3 Resistencia a la tensión

La resistencia a la tracción (S_u) promedio obtenida para el MB fue de 215 MPa y el porcentaje de elongación fue de 13%. Mientras que las muestras 1621 con $V_R/V_A=7,4$ presentaron los mejores resultados de tensión, con una eficiencia mecánica del 96%, como se observa en la Tabla 4. La deformación plástica total de las uniones soldadas fue muy inferior a la del metal base y la zona de falla estuvo ubicada por la zona de transición de la ZA a la ZTMA, por los lados avance y retorno.

Tabla 4. Propiedades mecánicas obtenidas de las uniones por SFA y el MB.

Muestra	V_R/V_A	ε (%)	S_u (MPa)	η (%)	N (ciclos) $S_R=81$ MPa
1615	10,0	3,2	194	90	1.164.79 2
1621	7,4	2,8	206	96	425.460
1115	7,1	3,0	196	91	77.300
1121	5,2	2,6	194	90	1.019.70 3
MB	---	13,0	215	10 0	N/A

3.4 Resistencia a Fatiga

En la Tabla 4 se presentan los resultados de la vida a fatiga evaluada en un rango de esfuerzos de 81 MPa para todos los tratamientos experimentales, encontrándose el peor comportamiento en las muestras 1115, debido a los defectos tipo *Kissin Bond* o líneas de no unión en la raíz del cordón, transversales a la aplicación de la carga, los cuales favorecen el rápido crecimiento de la grieta, como lo planteó Zhou *et al.* [12]. De la Tabla 4 se puede resaltar que los tratamientos 1121 y 1615 presentaron resultados a fatiga similares, con relaciones V_R/V_A de 5,2 y 10,0 respectivamente. El tratamiento experimental 1121 se diferencia del 1615 en que presentó defectos de raíz paralelos a la aplicación de la carga, y pese a inhibir el efecto de la fatiga terminan favoreciendo el inicio de la falla y un comportamiento a fatiga menor. Mientras las muestras 1615 no presentaron defectos relevantes; razón por la cual se seleccionó para realizar la curva S-N completa.

Las uniones por SFA presentaron dos sitios de inicio de falla en fatiga. La Figura 5 muestra que el sitio de inicio 1 se encuentra en la zona donde se presentan los defectos de tipo túnel de la soldadura, producidos por deficiencias de flujo plástico y llenado en el borde inferior del pin, no por falta de penetración en la raíz del cordón [11]; mientras que el crecimiento posterior de la falla ocurre sobre la ZA. El sitio de inicio 2, se encuentra en la superficie del cordón entre la ZTMA y la ZTA y su crecimiento de falla se produce sobre el MB. Las probetas de fatiga fueron completamente pulidas hasta eliminar la rebaba. En esta zona de transición se presentan características microestructurales como la orientación cristalográfica preferencial y altos niveles de tensiones residuales que favorecen el inicio y la propagación de la grieta.

Respecto del lado de falla a fatiga, se encontró una mayor frecuencia de ocurrencia de la falla por el lado avance que por el lado retorno. De acuerdo con la Tabla 5 se puede decir que la mayoría de las muestras soldadas con 1120 rpm presentaron inicios de falla a fatiga por la zona 1, debido al mayor porcentaje de poros y defectos de no-unión en la raíz del cordón. Mientras que la mayor parte de las muestras soldadas con velocidad de rotación de 1600 rpm fallaron a fatiga por la zona 2. Esto parece indicar que al tener mejores condiciones de flujo plástico en el cordón y mejor calidad de las juntas,

como resultado del mayor aporte de calor de fricción, el sitio de la falla de las uniones soldadas se traslada a la zona de transición de la ZTMA-ZTA.

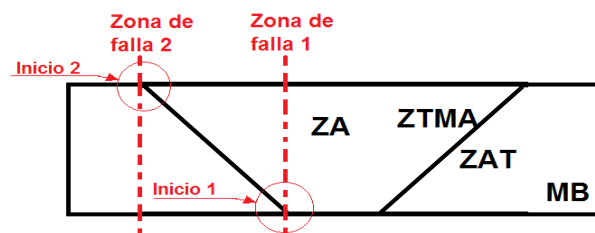


Figura 5. Ubicación de las fallas a fatiga en las uniones por SFA.

Tabla 5. Porcentajes de fallas a fatiga en las uniones por SFA.

Muestra	Lado de la falla (%)		Zona de falla (%)	
	Avance	Retorno	1	2
1115	88	12	75	25
1121	66	33	67	33
1615	57	43	36	64
1621	75	25	33	67

La resistencia a la fatiga de muestras por SFA se evaluaron desde un rango de esfuerzos de 81 a 129 MPa, y para el MB se evaluó desde 97 a 155 MPa. La Figura 6 muestra las gráficas S-N para el MB y la muestra 1615, las cuales presentan pendientes similares. La resistencia a la fatiga evaluada en 2×10^6 ciclos a la falla ocurrió en 81 MPa para el MB y en 60 MPa para la muestra 1615. Esto indica que la resistencia a la fatiga de las uniones por SFA disminuyó un 26% con respecto al material base; una tendencia similar presentó Padmanaban *et al.* [7]. Las flechas en la Figura 6 representan muestras que no fallaron y se detuvo la prueba debido al tiempo excesivo de éstas.

Dado que las curvas S-N se realizaron en escala log-log, el ajuste de los datos se realizó por mínimos cuadrados, siguiendo la norma ASTM E739-91 [13], donde se relaciona la ecuación $\log(N) = \log(A) + m \times \log(S_R)$ con la forma $N = C(S_R)^m$ correspondiente a la ecuación de Basquin. Donde S_R corresponde al rango de esfuerzos, N es el número de ciclos a la falla. Morgado *et al.* [14] y Lee *et al.* [15] plantearon un método sencillo para el cálculo de las constantes A , C y m .

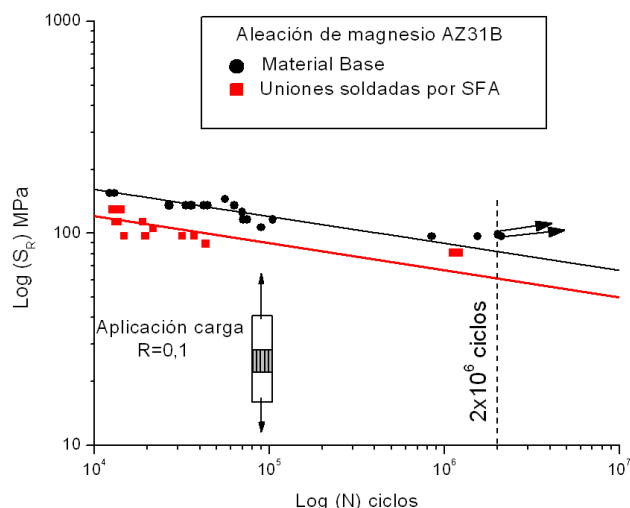


Figura 6. Curva S-N de la muestra 1615 y MB.

En la Tabla 6 se presenta el resumen de los resultados obtenidos en la prueba a fatiga, se puede destacar que los resultados de las uniones soldadas son más dispersos, presentando por mayor valor de varianza (6%) que el material base, el cual influyó la generación de una región de confianza mucho menor, dado que el cálculo de la resistencia a la fatiga de una curva de diseño con probabilidad de falla de 2,5% ($P=2,5$), se desplaza más hacia la parte izquierda respecto al MB, de acuerdo al código BS 7608 [16].

Tabla 6. Resistencia a la fatiga del material base, uniones por SFA y GTAW

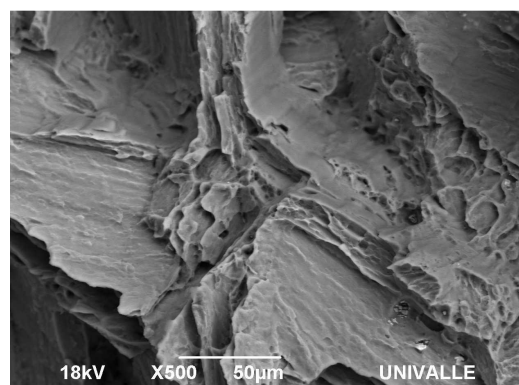
Estado		MB	Uniones por SFA
M		-7,830	-7,790
Valores medios ($P=50\%$)	Resistencia a fatiga (MPa)	81	60
Valores de diseño ($P=2,5\%$)	2×10^6 ciclos	61	43
Pruebas con falla		19	14
Pruebas sin falla		2	0
Varianza		0,266	0,321
Desviación estándar		0,516	0,567

3.5 Superficies de fractura

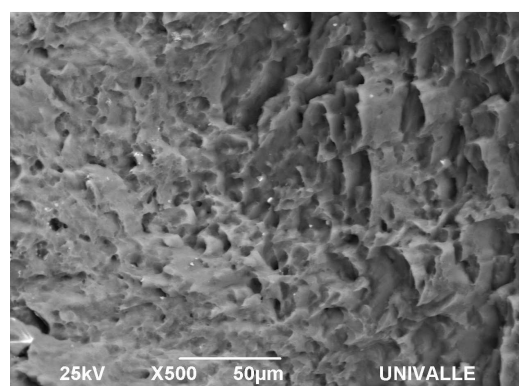
Las muestras de metal base presentaron una ligera estricción antes de la falla en la prueba a tensión, con característica dúctil. Como lo presenta la Figura

7.a), se presentó una falla de tipo transcristalina, con pequeños hoyuelos en las fronteras de granos característica de los metales con estructura cristalina HCP.

Las fallas a tensión para las uniones por SFA se presentaron fuera del cordón de soldadura, con ligera estricción antes de la falla. La superficie de fractura presentó hoyuelos de tamaños menores de $10 \mu\text{m}$, como lo presenta la Figura 7.b), confirmando que la falla ocurrió sobre la ZTMA, puesto que la inclinación de la falla coincide con el ángulo de inclinación ($\sim 45^\circ$) de la pared del cordón de soldadura. Superficies de fractura similares las han reportado Ren *et al.* [9], Chowdhury *et al.* [10] y Pérez *et al.* [17].



a.)



b.)

Figura 7. Micrografía SEM de la superficie de fractura en la prueba a tensión. a.) MB y b.) Uniones por SFA.

Las superficies de fractura de las muestras evaluadas a fatiga en general presentan una zona de inicio, una zona de crecimiento de falla y una zona de falla final. Para el MB la falla inicia a partir de partículas intermetálicas (Al_xMn_y) y/o marcas del acabado superficial, como se observa en la Figura 8.a). La

zona de propagación revela las estrías características del fenómeno de fatiga, con orientaciones diferentes para granos vecinos y que la fractura creció de forma transcrystalina, orientada sobre los planos cristalográficos [18] (Figura 8.b)).

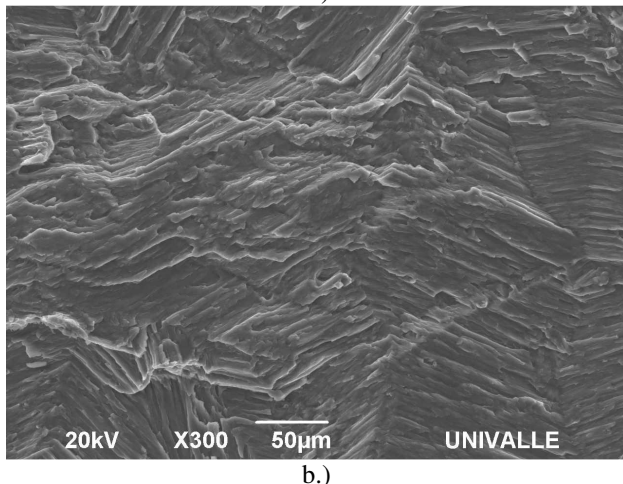
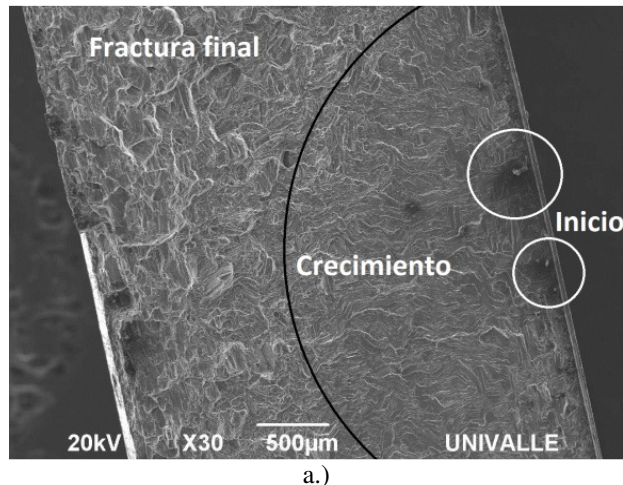


Figura 8. Micrografía SEM del MB, de la falla a fatiga: a.) 30X y b.) 300X

La Figura 9.a.) muestra el inicio 1 de falla en un defecto de raíz continuo y paralelo a la superficie inferior de la soldadura. En la Figura 9.b.) se presenta un detalle de la zona de propagación de la falla dentro de la ZA, con estrías paralelas y espaciadas cada 10 µm, valor que se relaciona directamente con el tamaño de los granos correspondientes a la ZA.

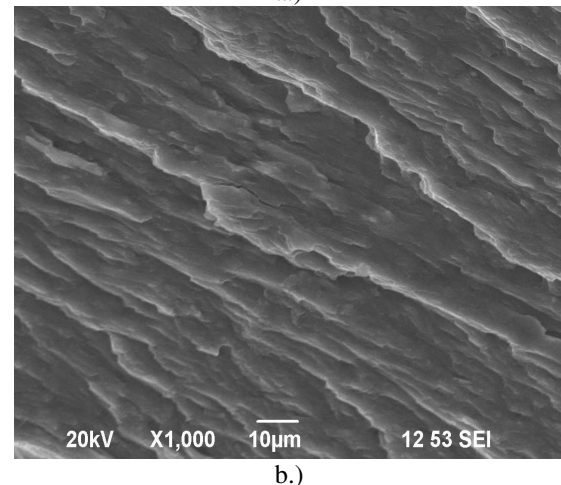
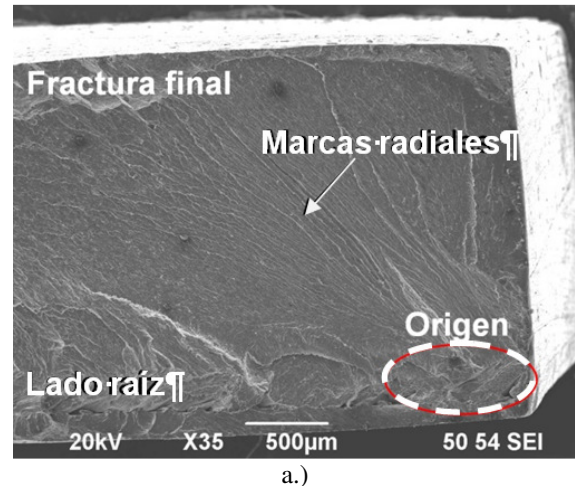


Figura 9. Micrografías SEM típica de superficies de fractura a fatiga de uniones por SFA con zona de falla 1. Muestra 1121. a.) Inicio de grieta a partir de un defecto de raíz; b.) Detalle de estrías paralelas en la zona de crecimiento debidas a fatiga

4. CONCLUSIONES

1. La eficiencia mecánica a tensión obtenida en las uniones por SFA fue del 90 al 96 % con referencia al material base.
2. La zona agitada de las uniones por SFA presentó una microestructura compuesta por granos equiaxiales homogéneos refinados por recrystalización dinámica con una reducción hasta del 90% con respecto al material base.
3. En las muestras realizadas con velocidad de rotación de 1600 rpm se logró la suficiente coalescencia de los granos para producir una junta sin defectos.
4. Las uniones soldadas por SFA presentaron una reducción del ~30% de la resistencia a la fatiga evaluada en 2×10^6 ciclos con referencia al MB.

Sin embargo, la pendiente de la curva S-N fue similar a la del metal base.

5. Los resultados de la resistencia a fatiga de las uniones por SFA fueron dependientes de las propiedades mecánicas de la ZTMA y de la forma y ubicación de los defectos de raíz.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Autónoma de Occidente. A la Escuelas de Ingeniería de Materiales y Mecánica de la Universidad del Valle. A la empresa Forsa por donar el material objeto de estudio. Al ingeniero Jaime Buitrago por el entendimiento propio del fenómeno de fatiga.

6. REFERENCIAS

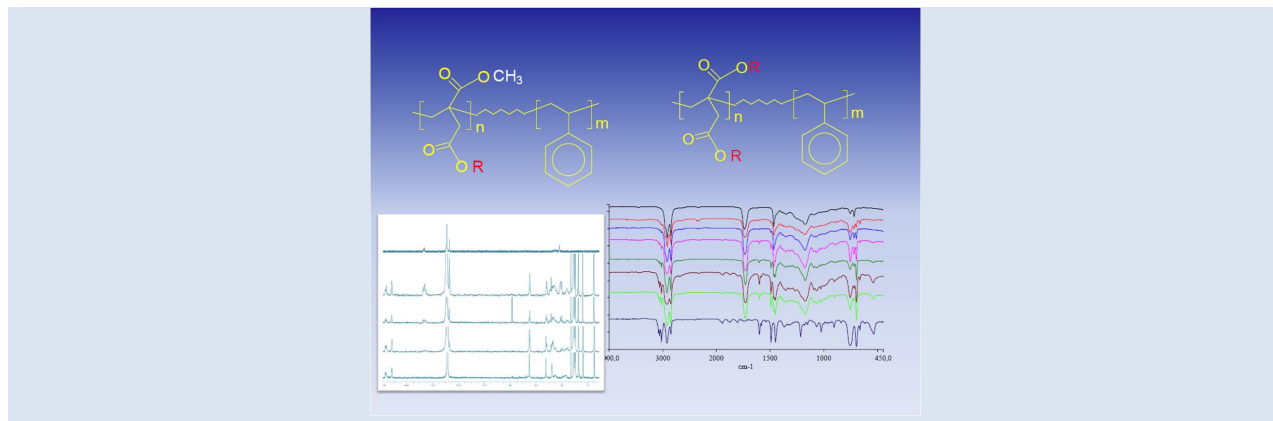
- [1]. Franco F, Sánchez H, Betancourt D, Murillo O. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009; S1: 1369-1375.
- [2]. Kainer KU. Magnesium Alloys and Technology. Geesthacht (Alemania): WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, 2003, p. 9-22.
- [3]. Amú M, Franco F. Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales. 2009; S1 (2): 767-772.
- [4]. Friedrich H, Mordike B. Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data Applications. Berlin (Alemania) : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, p. 1-10.
- [5]. Afrin N, Chen DL, Cao X, Jahazi M. Materials Science and Engineering A. 2008; 472: 179-186.
- [6]. Mishraa RS, Mab ZY. Mater. Sci. Eng. 2005, R 50: 1-78.
- [7]. Padmanaban G, Balasubramanian V. Materials and Design. 2010, 31, p. 3724-3732
- [8]. Pareek M, Polar A, Rumiche F, Indacochea J. JMEPEG. 2007, 16: 655-662
- [9]. Ren SR, Ma ZY, Chen LQ, Scripta Materialia. 2007; 56: 69-72.
- [10]. Chowdhury SM, Chen DL, Bhole SD, Cao X, Powidajko E, Weckman DC, Zhou Y. Materials Science and Engineering A. 2010; 527: 6054-6075.
- [11]. Ávila JA, Jaramillo HE, Franco F. El hombre y la máquina. 2010; 35: 166-171.
- [12]. Zhou C, Yang X, Luane G. J Mater SCI. 2006; 41: 2771-2777.
- [13]. Norma ASTM E739-91, Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (E-N) Fatigue Data, West Conshohocken (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2004.
- [14]. Morgado T, Branco M, Infante V. Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões, Mecânica Experimental. 2007; 14: 35-43.
- [15]. Lee Y, Pan J, Hathaway R, Barkey M. Fatigue Testing and Analysis. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 414 p.
- [16]. Norma BS 7608, Fatigue Design and Assessment of Steel Structures, London (Reino Unido): British Standards Institution, 1993.
- [17]. Pérez CR, Moglioni A, Vedia LA. CONAMET / SAM-Simposio Materia. 2002; 1-5.
- [18]. Engel L, Klingele H, An atlas of metal damage: surface examination by SEM. London (Reino Unido): Wolf Science Books, 1981, p. 86-87.

COPOLYMERIZATIONS OF LONG SIDE CHAIN DI-N-ALKYL ITACONATES AND METHYL N-ALKYL ITACONATES WITH STYRENE: DETERMINATION OF MONOMERS REACTIVITY RATIOS BY NMR

Elizabeth Rangel-Rangel¹, Carlos Torres¹, Luís Rincón², Sonia Koteich-Khatib³,
Francisco López-Carrasquero^{1*}.

1: Grupo de Polímeros; 2: Grupo de Procesos Dinámicos en Química; 3: Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. 5101, Mérida, Venezuela.

* email: flopezc@ula.ve



ABSTRACT

Low yields copolymerization of styrene (S) with di-n-alkylitaconates (DI-n) and methyl n-alkylitaconates (MeI-n) with alkyl side chain of 12, 14, 16, 18 and 22 carbon atoms were carried out in bulk via radical at 60°C with AIBN as initiator. The copolymers chemical structure was characterized by FTIR and ¹H and ¹³C-NMR, and the composition was determined by ¹H-NMR. The NMR studies indicate that the copolymers are random, but with some tendency to alternation. The monomers reactivity ratios between the styrene and itaconates in the copolymerization (*r_i*) were calculated by the Fineman-Ross (FR), Kelen Tüdös (KT) methods and a modification of the last one. The obtained values of *r₁*(DI) and *r₂*(S) in the copolymerization among DI-n with *n* = 12, 14 and 16 with S were in the range of 0.22 to 0.28 for DI-n and 0.19 to 0.39 for S. Whereas for DI-n with *n* = 18 and 22 the values are in the order of 0.42-0.50 and 0.37-0.47 respectively. For the copolymer series derivatives of MeI-n the values were between 0.01-0.41 for the itaconate and 0.44-0.97 for S.

Keywords: *n*-alkylitaconate, styrene, copolymerization, reactivity ratios

COPOLIMERIZACIÓN DE DIITACONATOS Y METIL ITACONATOS DE N-ALQUILO DE CADENAS LATERALES LARGAS CON ESTIRENO: DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS POR RMN.

RESUMEN

La copolimerización a bajos grados de conversión de estireno (S) con di-n-alkylitaconatos (DI-n) y de metil-n-alkyl itaconatos (MeI-n) con cadenas laterales de 12, 14, 16, 18 y 22 átomos de carbono se llevó a cabo por vía radical, en masa a 60°C y empleando AIBN como iniciador. La estructura química de los copolímeros se caracterizó por FTIR y RMN-¹H y ¹³C y la composición se determinó por RMN-¹H. Los estudios de RMN indican que los copolímeros son estadísticos pero con cierta tendencia a la alternancia. Las relaciones de reactividad (*r_i*) entre el estireno e itaconatos se calcularon mediante los métodos de Fineman-Ross (FR), Kelen Tüdös (KT) y una modificación esta última. Los valores obtenidos de *r₁*(DI) y *r₂*(S) en la copolimerización entre los DI-n con *n* = 12, 14 y 16 con S estuvieron en el rango de 0.22 a 0.28 para DI-n y 0.19 a 0.39 para S, mientras que los valores encontrados para los DI-n con *n* = 18 y 22 son del orden de 0.42-0.50 y 0.37-0.47 para el itaconato y estireno respectivamente. Para la serie de MeI-n, los valores oscilaron entre 0.01 hasta 0.41 para los itaconatos y 0.44 a 0.97 para el S.

Palabras Claves: *n*-alkylitaconatos, estireno, copolimerización, relaciones de reactividad

1. INTRODUCTION

Polyitaconates have been widely studied for decades possibly due to its structural similarity with the polyacrylates and polymethacrylates and by the low cost of the itaconic acid, substance from which the itaconates are obtained [1]. Many of these researches have been oriented to the study of the amorphous state and properties in dissolution [1-4], while others have focused in the study of their thermal degradation [5-9]. A more recent studies carried out with a series of poly(mono *n*-alkyl itaconate)s, poly(methyl *n*-alkyl itaconate)s and poly(di-*n*-alkyl itaconate)s with *n* = 12, 14, 16, 18 and 22 showed that from certain size, the *n*-alkyl side-chains are able to crystallize [10, 11].

The copolymerization of itaconates with vinyl monomers had also received some attention, for example, the copolymerization of methyl and butyl diitaconates with vinyl monomers as styrene and methyl methacrylate had been studied [12-19]. On the other hand, a long side chain series of mono *n*-alkyl itaconates [20] and the *n*-hexadecyl diitaconate [21] were copolymerized with styrene. For these copolymers the *n*-alkyl side chains were able to crystallize depending on both the copolymer composition and their length. Even though, there have been a considerable number of studies on the copolymerization of itaconate with vinyl monomers, only very few of them report on the reactivity ratios between monomers. So for example, the reactivity ratios in the copolymerization of styrene with mono *n*-alkyl itaconates with *n* = 6-12 [22, 23] and 1-methyl itaconate derivatives [24, 25] were described. The possibility of copolymerized itaconates with vinyl monomers would improve the properties of these materials and the formation of gels would also enhance the application of these materials making them good candidates to be used in the manufacture of purification devices such as filters and membranes or as filler for analytical columns [26].

Since the little knowledge about the reactivity ratios of the copolymerization between styrene and *n*-alkyl itaconates, the possible influence of proportion and how the monomers are distributed in the copolymer chain on the final properties of the copolymers, in the present work we propose to carry out a NMR study with the main aim of determining the values of reactivity ratios in the copolymerization of styrene with a series of di *n*-alkyl and methyl *n*-alkyl

itaconates containing an even number of carbon atoms from 12 up to 22 in the alkyl chain. They were copolymerized at low conversions (<10%) and the reactivity ratios were determined using the Finemann-Ross and Kelen-Tüdös methods [27, 28]. A new treatment which involves the modification of some Kelen-Tüdös parameters was also tried and the results were compared with those obtained by Finemann-Ross and Kelen-Tüdös methods, which are widely used in the determination of the reactivity ratios for great quantity of systems.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Materials

Styrene (99.9 %) was dried over CaH₂ and distilled under reduced pressure.

Itaconic acid (Aldrich 99.9 + %) and other chemicals (analytical grade or better) were used without further purification.

2.2 Monomer synthesis

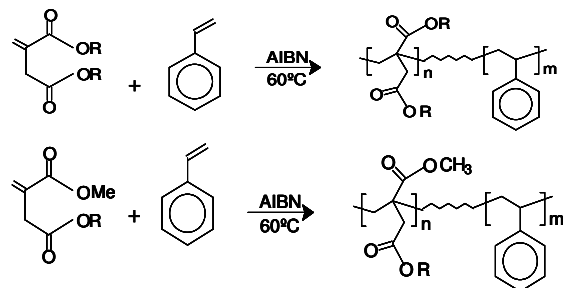
Di-*n*-alkyl-itaconates (DI-*n*) were synthesized by esterification of itaconic acid with the corresponding alcohol using *p*-toluenesulfonic acid as catalyst. MeI-*n* were synthesized by methylation of the corresponding mono-*n*-alkyl-itaconates (MI-*n*) with diazomethane following methods previously reported [10, 11].

MI-*n* were prepared essentially in the same way described for DI-*n* using acetyl chloride instead of *p*-toluenesulfonic acid as catalyst [10, 11].

2.3 Polymerization

Polymerizations of both series were carried out in bulk at 60°C under nitrogen atmosphere using AIBN (1% molar) during 1 hour, the time required to reach about 5-10% yields. The molar ratio itaconate/styrene in the feed was varied between 4:1 and 1:4. The obtained copolymers were purified by dissolving in chloroform and precipitating with methanol. The purification method was repeated several times. In some cases it was necessary to boil the copolymers with methanol to eliminate the unreacted itaconate. Yields were determined gravimetrically based on the weight of the starting monomers. The nomenclature used for these copolymers is DI-*n*-co-S and MeI-*n*-co-S (X:Y) where *n* is the carbon number of the itaconate side chain and X represents the molar proportion of the itaconate and Y of styrene used in the feed.

In the Figure 1 is shown a scheme of the copolymerization reaction between the diitaconates and methyl itaconates with styrene.



R: C₁₂H₂₅ - C₂₂H₄₅

Figure 1. Copolymerization reactions between the itaconates and styrene.

2.4 Characterization

Infrared spectra were registered on a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) Perkin-Elmer System 2000. The samples were prepared on NaCl discs by casting from CHCl₃ solutions.

NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE DRX 400 spectrometer at room temperature from samples dissolved in CDCl₃ using tetramethylsilane (TMS) as internal reference.

2.5 Reactivity ratios determination

Reactivity ratios between DI and MeI with styrene in the copolymerization were determined using both the Fineman-Ross (FR) [13] and the Kelen Tüdös (KT) [14] methods. Furthermore, a third new strategy is used for the first time in this paper. The Fineman-Ross equation is:

$$\frac{f(F-1)}{F} = \left(\frac{f^2}{F} \right) r_1 - r_2 \quad (1)$$

Where, f is the molar ratio of the monomers in the feed and F in the copolymer. Then from the representation of $f(F-1)/F$ vs f^2/F it can be obtained r_1 and r_2 from the slope and the origin.

The Kelen Tüdös equation introduces an arbitrary constant α with the aim to separate the data uniformly and at the same time allows that all the points have the same statistical weight, and is expressed as:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2)$$

Where: $\eta = G/(\alpha + H)$, $\alpha = \sqrt{H_{\min} \cdot H_{\max}}$, $\xi = H/(\alpha + H)$, $G = f(F-1)/F$, $H = f^2/F$. As in the former case if is plotted η vs. ξ the values of r_1 and r_2 can be obtained from the origin and the slope.

A modification of the KT equation was also used for the determination of the reactivity ratios and was realized by a rearrangement of the copolymer composition equation:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3)$$

to obtain a new expression where r_1 and r_2 have the same weight in the equation:

$$(F_1 - F_2) = \frac{f_1}{f_2} F_2 r_1 - \frac{f_2}{f_1} F_1 r_2 \quad (4)$$

Then we define:

$$(F_1 - F_2) = \beta(r_2 + r_1) + \delta(r_2 - r_1) \quad (5)$$

Where, β and δ are two arbitrary constants.

Equaling (4) to (5) we obtain,

$$\beta = 1/2(f_1/f_2)F_2 - 1/2(f_2/f_1)F_1 \quad \text{and}$$

$$\delta = -1/2(f_1/f_2)F_2 - 1/2(f_2/f_1)F_1 \quad (6)$$

If equation (5) is used and $(F_1 - F_2)$ is plotted vs. β , the slope value is $(r_2 + r_1)$ and the origin will be $\delta(r_2 - r_1)$.

Due to the sensibility of r_1 and r_2 to the mathematical manipulation, the new methodology proposed here, in conjunction with the most classical treatments of FR and KT, provides an additional verification and a statistical support for the values of reactivity ratios reported. The equation works very well as long as the origin $\delta(r_2 - r_1)$ is small.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Copolymer characterization and compositions determination

Using the reaction conditions described above, both series of copolymers were obtained free of monomer

with yields of about 10% or less. In Tables 1 and 2 are shown the composition of the monomers in the feed and in the copolymer as well as their yields.

The physical appearance of copolymers varies depending on the composition and the length of the side chain of the itaconate units. Then, copolymers constituted by any of the itaconates with 12, 14 or 16 carbon atoms in the side chain and a small quantity of S, were sticky and transparent, but when the amount of S is increased the copolymers become white and gummy. On the other hand, those copolymers composed by itaconates of 18 or 22 carbon atoms in the side chain are white powders and become more rigid as the amount of styrene increase.

FTIR spectra of all of copolymers were similar and exhibit the characteristic bands of both moieties. In Figure 2 are shown as example, the spectra of the series of DI-*n*-co-S compared with the Poly(di-*n*-octadecyl itaconate) (PDI-18) and polystyrene (PS).

There it can be seen qualitatively that the most important bands of the styrene moiety, in the region 3100-3000 cm⁻¹ (stretching =C-H of the aromatic ring), 1602 cm⁻¹ (symmetric ring stretch), 1500 cm⁻¹ (ring stretch), 1450 cm⁻¹ ("sideways" ring stretch) and 760 and 700 cm⁻¹ (symmetric and no symmetric out-of-plane ring bending), diminish their intensities in comparison with those of the itaconate, as the itaconate ratio increases.

Table 1. Monomers molar ratios in the feed, composition of the DI-*n*-co-S copolymers and yields obtained in the copolymerization.

f_1/f_2 (I/S) ^a	F_1/F_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)
DI-12-co-S			DI-14-co-S		DI-16-co-S		DI-18-co-S		DI-22-co-S	
4:1	0.63/0.37	8.4	0.62/0.38	8.4	0.67/0.33	3.4	0.72/0.28	9.4	0.73/0.27	7.9
3:1	0.62/0.38	7.5	0.59/0.41	7.5	0.58/0.42	4.6	0.71/0.29	8.7	0.66/0.34	6.7
2:1	0.61/0.39	6.4	0.57/0.43	6.4	0.56/0.44	6.7	0.60/0.40	6.9	0.61/0.39	9.3
1:1	0.47/0.53	9.0	0.56/0.44	3.0	0.47/0.53	5.5	0.48/0.52	9.8	0.47/0.53	8.6
1:2	0.39/0.61	10.1	0.43/0.57	5.0	0.43/0.57	3.0	0.39/0.61	8.0	0.41/0.59	7.7
1:3	0.34/0.66	8.6	0.36/0.64	9.5	0.37/0.63	6.5	0.33/0.67	10.0	0.38/0.62	10.2
1:4	0.29/0.71	9.5	0.31/0.69	7.2	0.30/0.70	7.6	0.29/0.71	10.1	0.29/0.71	9.1

I: Itaconate, S: Styrene. ^a f_1/f_2 (I/S): Molar fraction of the monomers in the feed. ^b F_1/F_2 (I/S): Copolymers composition measured by ¹H-NMR (expressed in molar ratios).

Table 2. Monomers molar ratios in the feed, composition of the MeI-*n*-co-S copolymers and yields obtained in the copolymerization.

f_1/f_2 (I/S) ^a	F_1/F_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)	f_1/f_2 (I/S) ^b	Yield (%)
MeI-12-co-S			MeI-14-co-S		MeI-16-co-S		MeI-18-co-S	
4:1	0.47/0.53	5.4	0.57/0.43	5.6	-	-	0.63/0.37	6.6
3:1	-	-	0.50/0.50	8.2	0.61/0.39	6.9	0.62/0.38	7.8
2:1	0.41/0.59	6.2	-	-	0.59/0.41	7.8	0.60/0.39	8.5
1:1	-	-	0.44/0.56	7.5	-	-	0.47/0.53	6.5
1:2	0.26/0.74	4.0	0.34/0.66	4.6	0.28/0.72	8.0	-	-
1:3	-	-	0.28/0.72	5.9	0.23/0.77	8.5	0.34/0.66	8.9
1:4	-	-	0.24/0.76	8.2	0.21/0.79	5.4	0.29/0.71	7.7

I: Itaconate, S: Styrene. ^a f_1/f_2 (I/S): Molar fraction of the monomers in the feed. ^b F_1/F_2 (I/S): Copolymers composition measured by ¹H-NMR (expressed in molar ratios).

The NMR spectra obtained from the series of DI-*n*-co-S or MeI-*n*-co-S were similar to each other, and like the FTIR spectra, the intensity of the signals of itaconate and styrene changes as the composition does. Figure 3 shows the ^1H -NMR spectra of MeI-18 (A) and MeI-18-co-S (1:1) (B) with the respective assignments. In the figure it can be appreciated the spectrum of DI-18-co-S (1:1) (C) for comparison. The signal assignments were confirmed by bidimensional NMR techniques [29].

The composition of the copolymers reported in Table 1 was determined by ^1H -NMR, comparing the integral of the signals of the $-\text{CH}_3$ at 0.9 ppm of the side chains of the itaconate (e for MeI-18-co-S and e and e', for DI-18-co-S) with the aromatic protons of the styrene (*o*, *m*, *p*) (6.30-7.25 ppm). The absence in the copolymers spectra of the two signals

between 5.7 and 6.4 ppm and the triplet at approximately 4.2 ppm corresponding to the $=\text{CH}_2$ protons and to the OCH_2 of the side chain of the monomer also indicate that the copolymers were free of monomers. On the other hand, in the spectrum of the MeI-18-co-S (Figure 3B) it may be observed that the signal of OCH_3 and the OCH_2 , (b') and (b) respectively, are not only shifted in comparison with the corresponding signal of the homopolymer (Figure 3A) [10, 11] but also are highly split in broad signals. This was also observed, although with less intensity for DI-18-co-S (Figure 3C). This fact not only indicates that the copolymerization was successfully carried out, but also suggests that the units of styrene and itaconate are randomly distributed in the copolymer chain.

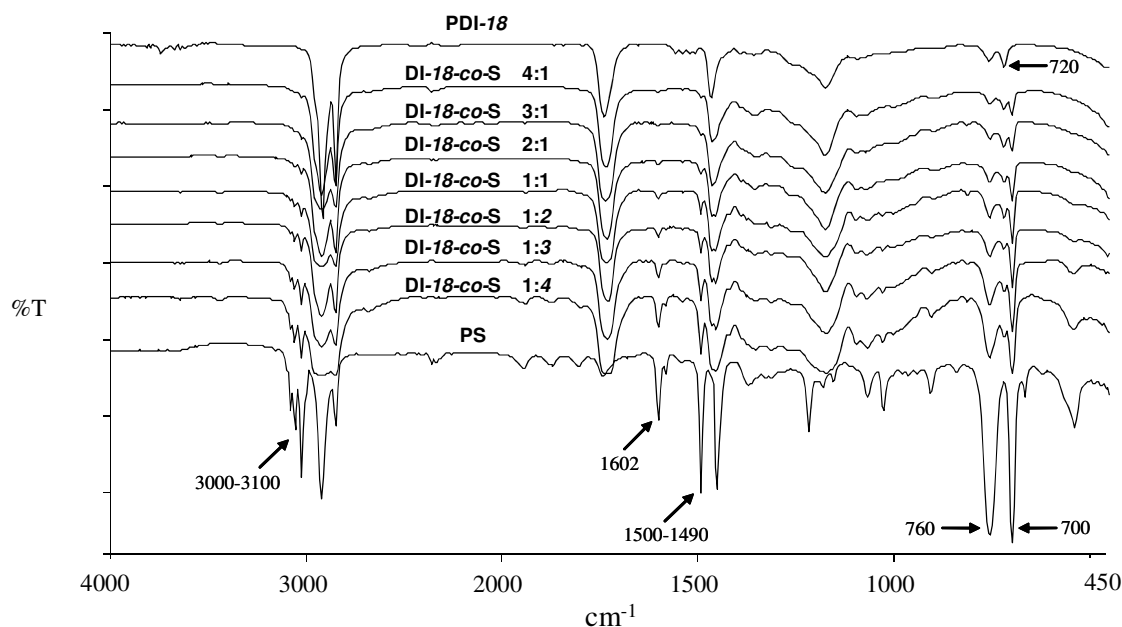


Figure 2. FTIR spectra of the series of DI-18-co-S copolymers compared with both homopolymers. Arrows indicate the bands where are observed the most notable changes (see text).

The ^{13}C -NMR studies confirm the results described above. In Figure 4 The DEPT 135 spectrum of MeI-18-co-S(1:1), which is considered representative of all the series, is compared with polystyrene, and PMeI-18 spectra.

In the copolymer spectrum the signals of the carbons directly attached to the carbonyl groups (OCH_3 and OCH_2) of the itaconate units (a and e) are split in several signals and shifted to higher field respect to the signals of the homopolymer. The splitting is due to a change of the chemical

environment produced when an itaconate unit is adjacent to a styrene one, and the shift to upper field is due to the OCH_3 or OCH_2 groups of itaconate are located inside of the protection cone of the styrene unit [21, 29]. The methyne carbon of the styrene unit (γ) also undergo splitting in two signals with a small shifting to higher field, indicating that this signal is also influenced by the itaconate units. The ^{13}C -NMR of DI-16-co-S exhibits a similar behavior to that described above for MeI-*n*-co-S, although in that case neither the shift nor splits are so noticeable

[21]. The NMR results indicate without any doubt that the structure of these copolymers has mainly random structures. If the obtained products were

alternating or block copolymers the splitting and the shifting of the signals would not be observed.

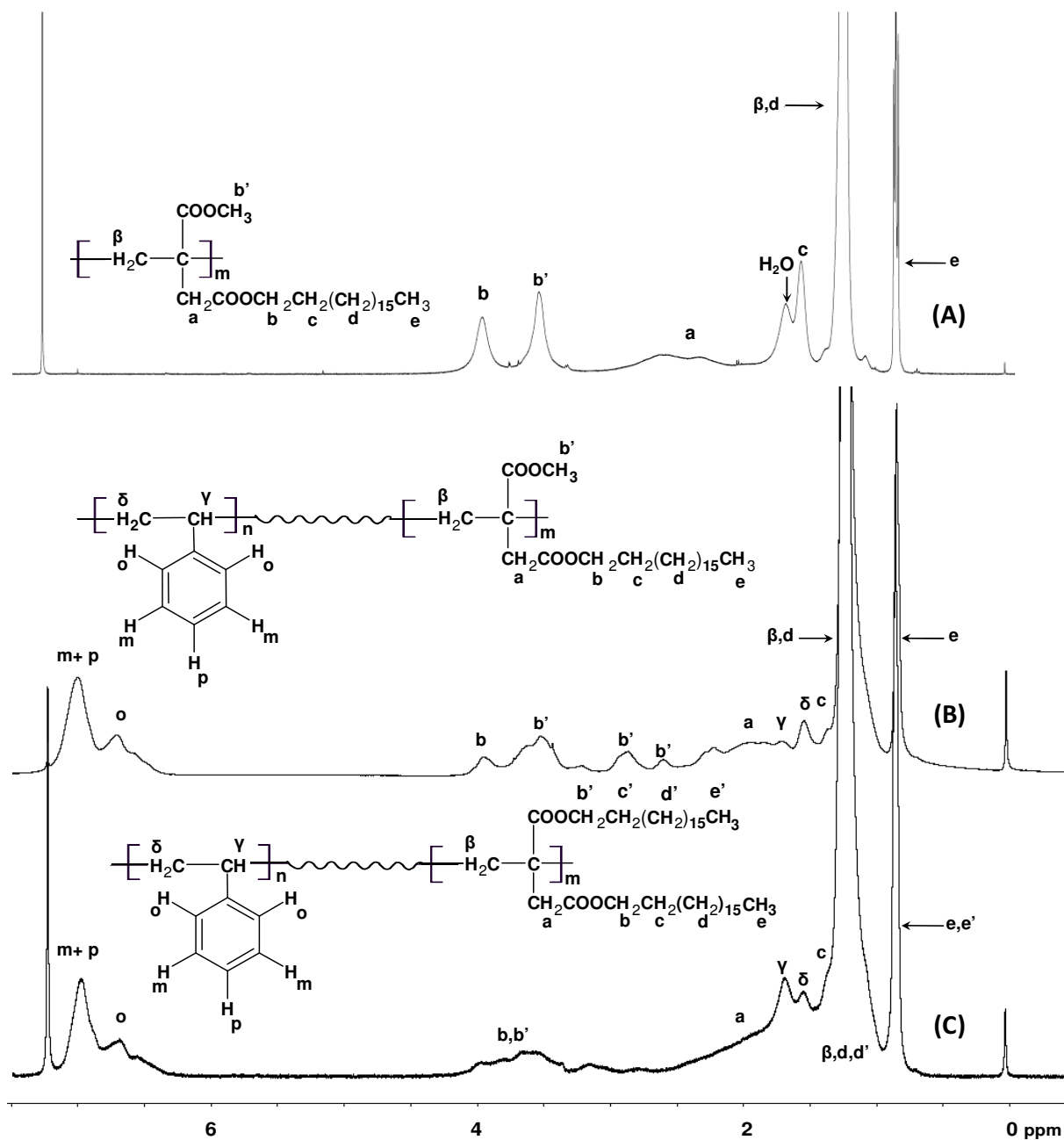


Figure 3. ^1H -NMR spectra in deuterated chloroform of PMeI-18 (A), PMeI-18-co-S (1:1) (B), and PDI 18-co-S (1:1) (C).

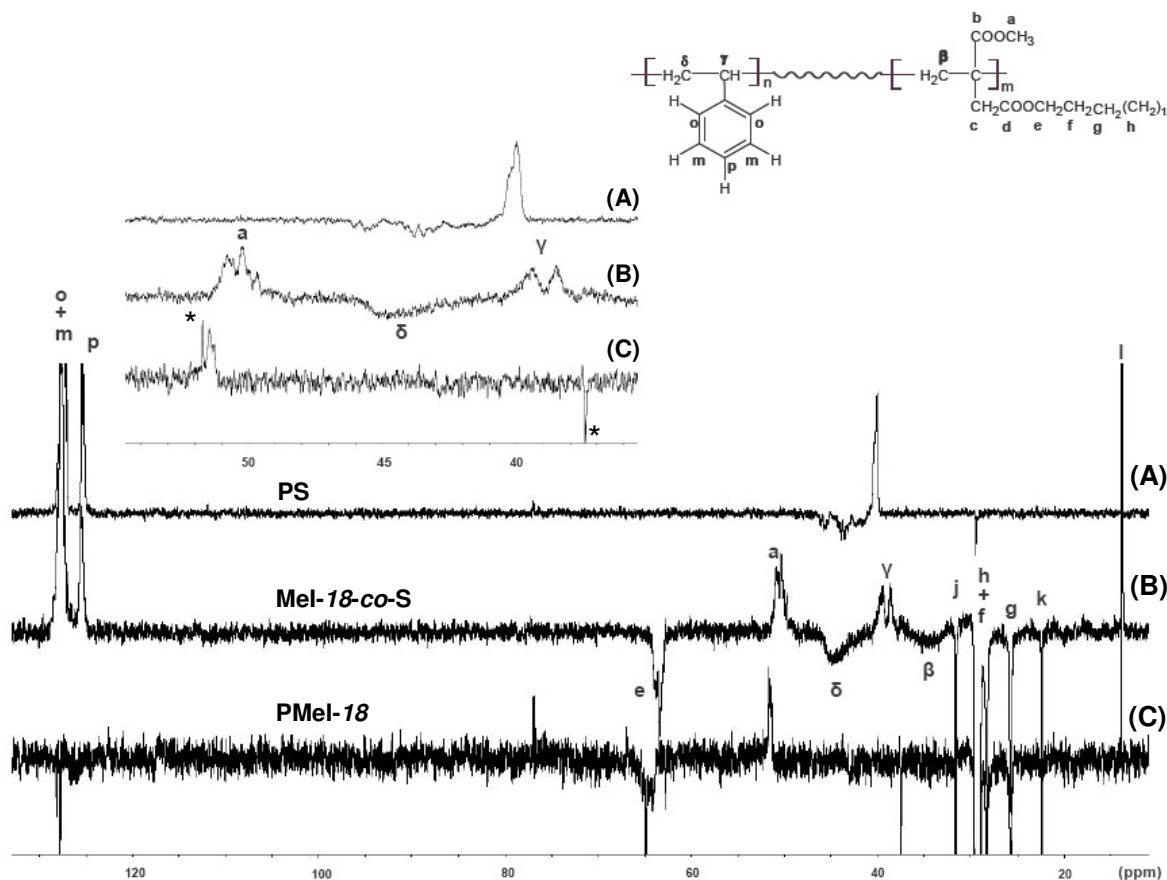


Figure 4. DEPT 135 in CDCl_3 of A) PS, B) MeI-18-co-S(1;1) and C) PMeI-18. The signals labeled with asterisk in C) are small remainder monomer in the homopolymer.

3.2 Reactivity ratios determination

The reactivity ratios were determined from the monomer proportion in the feed and the copolymers composition. As mentioned before, $^1\text{H-NMR}$ was used to quantify the copolymer composition and the FR, KT methods and a modification of the last one were used to determine the reactivity ratios. Reaction times of one hour allow to obtain yields of about 10% or less, which according to the previous report is necessary to apply in these methods [30, 31].

As an example in Figure 5 are shown the plots obtained for the calculated parameters for DI-18-co-S copolymers and in Table 3 the values of r_1 and r_2 for the whole series obtained by the three methods.

As it may be appreciated in Table 3, the obtained values for r_1 and r_2 for each one of the members of DI- n -co-S series were similar for the three methods.

Even more, in all cases is observed that r_1 and r_2 are less than unity and $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$, indicating that this systems, as in many cases, generate random copolymers but with some tendency to alternation. In the case of the copolymers derivatives from DI-12, 14 and 16, r_2 was slightly higher than r_1 , indicating that styrene units are easier incorporated into the copolymer chain than those of itaconate. While the values for r_1 and r_2 in DI-18 and 22 are closer but with r_1 slightly higher than r_2 .

In the four series of MeI- n -co-S studied here, the values of r_2 were higher than r_1 regardless of the side chain of the itaconate and the difference between r_2 and r_1 for MeI- n -co-S with $n=12$, 14 and 16 was much more pronounced than in the previous cases.

These facts indicate that longest chains in the itaconate, 18 and 22, promote the incorporation of both monomers almost in the same form to the polymer chain, but the shorter ones promote the

preferential incorporation of the styrene. This behavior is more pronounced in the MeI-*n* family as may see in Table 3. At the moment we do not have a satisfactory explanation to this behavior, since nor electronic or steric factor appear to be involved here. More studies must be carried out with others itaconates in order to obtain more conclusive results. Equation (5) could be applied in most cases and the obtained values were similar to those observed with the FR or KT methods, as may be observed in Table

3. However, for the copolymers MeI-12-*co*-S and MeI-14-*co*-S, where there is a markedly difference between the values of r_1 and r_2 , linearity was not observed when this equation is used. This indicates that this equation is only valid when the values of r_1 and r_2 are close and the intercept is small, since this treatment gives equal weight to the variables of the equation. If these values are very different, this treatment is no longer applicable.

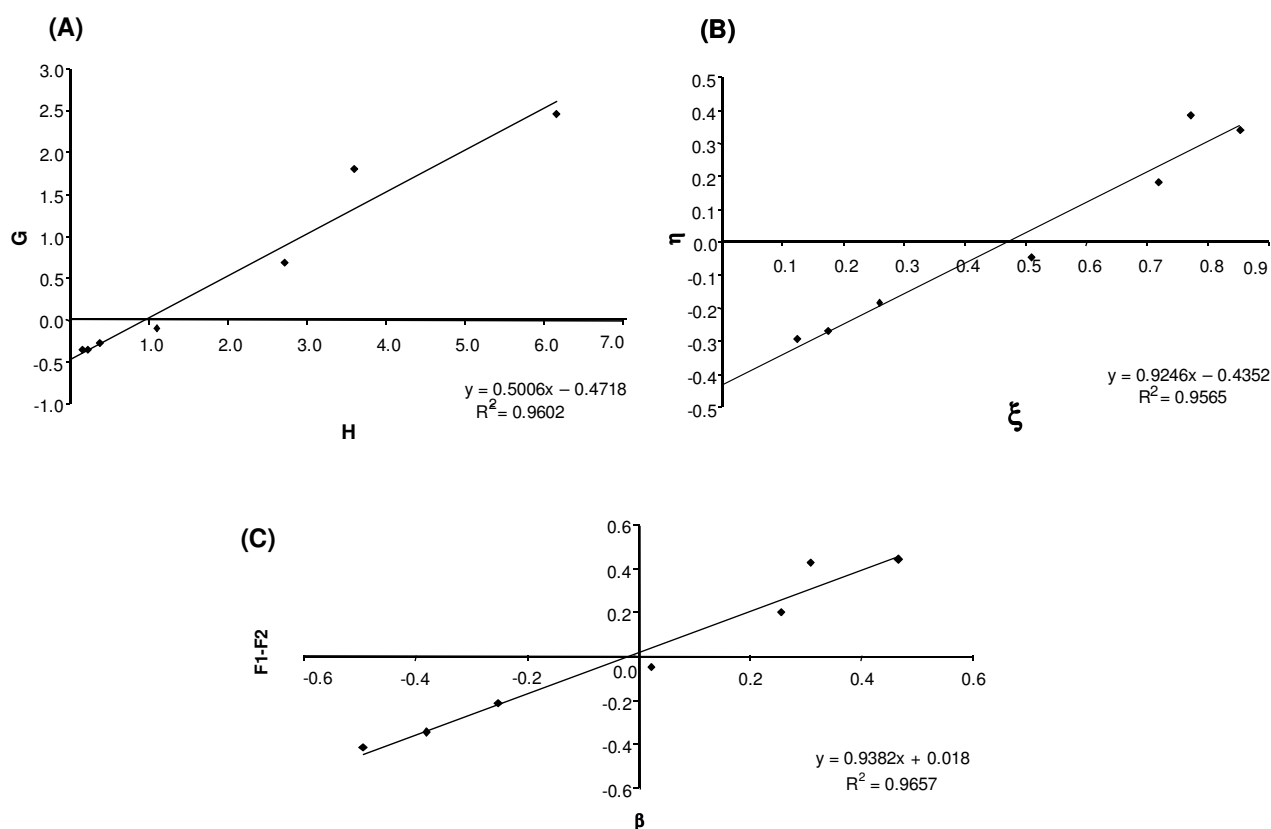


Figura 5. (A) FR (B) KT and (C) modified KT plots for DI-18-*co*-S.

Finally these results indicate that the monomeric units have some tendency to be distributed randomly in the copolymers, which is concordant with the NMR results. At this moment, we are carrying out further work in copolymerization of itaconates with styrene in order to reach more conclusive results related with copolymerization and the structure of these copolymers, and also to evaluate their thermal properties and the effect of styrene on the crystallization of *n*-alkyl side chains of itaconate.

4. CONCLUSIONS

Copolymerization of long side chain DI-*n* and MeI-*n* with S at low conversions provides random copolymers but with some tendency to alternation as was demonstrated by NMR, and confirmed by the methods used for the determination of the reactivity ratios.

In the case of the DI-*n-co*-S copolymers with $n = 12, 14$ and 16 the $r_{1(DI)}$ and $r_{2(S)}$ values were in the order de 0.2 to 0.3 being those of $r_{2(S)}$ greater than

Table 3. Comparison of the values of reactivity ratios in the copolymerization between *n*-alkylitaconates and S obtained using the three methods.

	DI-12-co-S	DI-14-co-S	DI-16-co-S	DI-18-co-S	DI-22-co-S	MeI-12-co-S	MeI-14-co-S	MeI-16-co-S	MeI-18-co-S
Fineman-Ross									
r_1	0.22±0.03	0.19±0.02	0.25±0.04	0.50±0.05	0.46±0.03	0.02±0.01	0.10±0.02	0.38±0.06	0.42±0.03
r_2	0.28±0.12	0.18±0.08	0.35±0.16	0.47±0.13	0.44±0.10	0.97±0.07	0.54±0.13	0.84±0.16	0.44±0.10
R^2	0.93	0.96	0.90	0.96	0.97	0.93	0.84	0.94	0.98
Kelen Tüdös									
r_1	0.28±0.10	0.23±0.16	0.23±0.10	0.49±0.14	0.42±0.13	0.02±0.03	0.10±0.06	0.41±0.22	0.46±0.11
r_2	0.39±0.04	0.25±0.06	0.30±0.04	0.46±0.05	0.38±0.05	0.93±0.04	0.53±0.03	0.89±0.09	0.52±0.05
R^2	0.95	0.80	0.93	0.96	0.95	0.99	0.97	0.96	0.98
Modified Kelen Tüdös									
r_1	0.26±0.05	0.22±0.14	0.23±0.10	0.48±0.13	0.42±0.13	---	---	0.34±0.22	0.45±0.11
r_2	0.37±0.05	0.26±0.14	0.31±0.10	0.45±0.13	0.37±0.13	---	---	0.83±0.22	0.51±0.11
R^2	0.95	0.86	0.94	0.97	0.95	---	---	0.96	0.98
Average values using all methods									
r_1	0.25±0.17	0.21±0.11	0.24±0.08	0.49±0.11	0.43±0.10	0.02±0.02	0.10±0.04	0.38±0.17	0.44±0.08
r_2	0.35±0.18	0.23±0.09	0.32±0.10	0.46±0.10	0.40±0.09	0.96±0.05	0.54±0.08	0.85±0.16	0.49±0.09
r_1, r_2	0.09±0.10	0.05±0.04	0.08±0.05	0.22±0.10	0.17±0.08	0.02±0.02	0.05±0.03	0.32±0.20	0.22±0.08

$r_{1(DI)}$. These results could be interpreted as a slightly higher incorporation of styrene than itaconate in the copolymer. For the DI-18 and 22, the r values were between 0.4 and 0.5 and $r_{1(DI)}$ was slightly higher than $r_{2(S)}$ indicating in this case a slightly preferential incorporation of the itaconate in the copolymer. However, this interpretation should be taken with some caution since the values are close and the errors are not negligible. Therefore we consider that additional studies must be carried out to reach more conclusive results.

Although for MeI-*n*-co-S the tendencies were more or less the same observed for the diitaconate copolymers, the values of $r_{2(S)}$ were ever higher than $r_{1(DI)}$ and their differences increase as the itaconate *n*-alkyl side chain become shorter.

The modification of the KT method carried out in this work and resumed in the equation (5) for the determination of reactivity ratios, showed that it is

only applicable when the values of r_1 and r_2 are too close. This method works satisfactorily when was used in all the DI-*n*-co-S series, but when was used in the copolymerization of MeI-*n* only works adequately when the monomers were MeI-16 and MeI-18.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico de la Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela) (CDCHT-ULA) through the grant C-1517-07-08-A.

6. REFERENCES

- [1]. Cowie JMG, Haq C, *Br. Polym. J.* 1977; 9: 241-245.
- [2]. Velickovic J, Filipovic J, *Makromol. Chem.* 1984; 185: 569-578.
- [3]. León A, Gargallo L, Radić D, Horta A, *Polymer* 1991; 32:761-763.

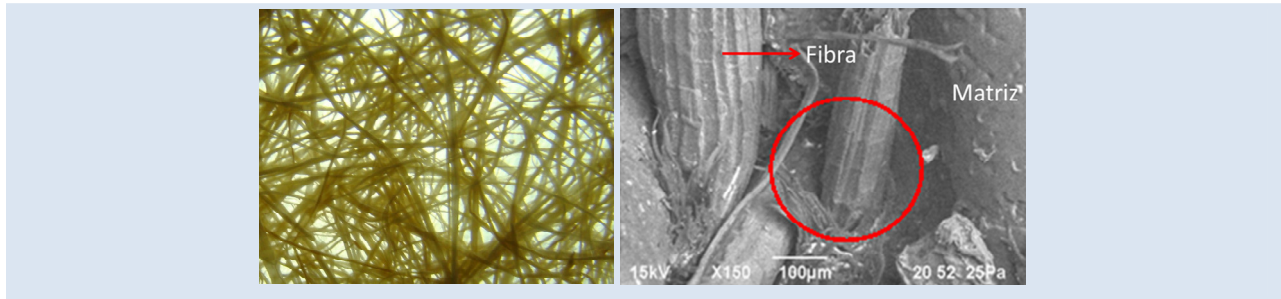
- [4]. Gargallo L, Opazo A, Leiva A, Radić D. *Polymer* 1998; 39: 2069-2072.
- [5]. Boskovic G, Katsikas L, Velickovic J, Popović IG, *Polymer* 2000; 41: 5769-5775.
- [6]. Velada JL, Cesteros C, Madoz A, Katime I. *Macromol. Chem. Phys.* 1995; 196: 3171-3185.
- [7]. Velada JL, Hérnaez E, Cesteros LC, Madoz A, Katime I, *Polym. Degrad. Stab.* 1996; 52: 273-282.
- [8]. Popović IG, Katsikas L, Velicković, *Polym. Degrad. Stab.* 2005; 52: 153-164.
- [9]. Popović IG, Katsikas L, Velicković J, *Polym. Degrad. Stab.* 2005; 89: 165-174.
- [10]. Carrillo M, Martínez de Ilarduya A, Arnal ML, Torres C, López Carrasquero F, *Polym. Bull.* 2002; 48: 59-66.
- [11]. López Carrasquero F, Martínez de Ilarduya A, Cárdenas M, Carrillo M, Arnal ML, Laredo E, Torres C, Méndez B, Müller AJ, *Polymer* 2003; 44: 4969-4979.
- [12]. Madruga EL, Fernández-García M, *Polymer* 1994; 35: 4437-4442.
- [13]. Madruga EL, Fernández-García M *Polym. J.* 1995, 31; 1103-1107.
- [14]. Fernández-García M, Madruga EL, Cuervo-Rodríguez R, *Polymer* 1996; 37:263-268.
- [15]. Fernández-García M, Madruga EL, *Polymer* 1997; 38:1367-1371.
- [16]. Fernández-García M, De la Fuente JL, Madruga EL, *Polym. Eng. Sci.* 2001; 41: 1616-1625.
- [17]. NAKAMURA H, SENO M, TANAKA H, SATO T *MAKROMOL. CHEM.* 1993; 194: 1773-1783.
- [18]. Otsu T, Watanabe H *Eur. Polym. J.* 1993; 29: 167-174.
- [19]. Opazo A, Gargallo L, Radić D, *Polymer Bull.* 1996; 36: 511-516.
- [20]. Inciarte H, Orozco M, Fuenmayor M, López Carrasquero F, Oliva H, *e-Polymers* 2006; 056.
- [21]. Cárdenas MC, Rangel Rangel E, Torres C, López Carrasquero F, *Rev. Iberoam. Poli.* 2008; 9: 222-227.
- [22]. Kumar G, Aggarwal S, Choudhary V, *Indian J. Chem. Section A* 2003; 42 (10): 2523-2526.
- [23]. Kumar G, Aggarwal S, Choudhary V, *Indian J. Chem. Section A* 2004; 43 (2): 278-281.
- [24]. Oishi T, Fujimoto M, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1989; A26 (12): 1611-1621.
- [25]. Oishi T, Fujimoto M, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1990; A27 (5): 611-623.
- [26]. Petit De Peña Y, López W, Burguera M, Burguera JL, López Carrasquero F, Carrillo M *Anal. Chim. Acta* 2001; 438: 259-266.
- [27]. Finemann F, Ross SD, (). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1950; 5: 259-262.
- [28]. Kelen T, Tüdös F, *J. Macro. Sci. Chem.* 1975; A9: 1.
- [29]. Torres C, Rangel-Rangel E, Cárdenas MC, Koteich-Khatib S, Bahsas A, Laredo E, Dugarte N, López-Carrasquero F, *in preparation*.
- [30]. Patel MV, Dolia MB, Patel JN, Patel RM, *Reactive & Funtional Polymers* 2005; 65: 195-204.
- [31]. O'Leary K, Paul DR, *Polymer* 2004; 45: 6575-6585.

ANÁLISIS MECÁNICO DEL COMPUESTO POLIETILENO ALUMINIO REFORZADO CON FIBRAS CORTAS DE FIQUE EN DISPOSICIÓN BIDIMENSIONAL

Miguel Hidalgo*, Mario Muñoz, Karen Quintana

Facultad de Ingeniería, GITEM, Universidad Autónoma de Occidente, GMC, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.

* e-mail: mahidalgo@uao.edu.co



RESUMEN

En este artículo se presenta el estudio del comportamiento físico-mecánico de la fracción de PEBD/Al reciclado de empaques de Tetra Pak, de origen post consumo, reforzado con fibras de fique, en el cual se enfatiza en el reforzamiento del material con fibras cortas en disposición bidimensional aleatoria. Para observar el efecto producido por la incorporación de fibras en las propiedades físico-mecánicas, se fabricaron tableros, por medio del proceso de moldeo en prensa, de platos calientes controlada por computador, con porcentajes de 10, 30 y 50 % v/v de fibra, y se realizó una comparación de las propiedades obtenidas, con las del PEBD/Al sin refuerzo. Siguiendo esta metodología, fué posible obtener un incremento de la resistencia, y el módulo a tensión del material en un 216 y 515 % respectivamente, cuando se incorporó 50 % de fibra, sin embargo los mejores resultados a flexión alcanzados se presentaron con 30 % de fique. Por otra parte, se puede apreciar una tendencia incremental de absorción de agua con la incorporación de fibra en el material. Adicionalmente se observó el compuesto utilizando la técnica MEB, con el objeto de cualificar la adherencia de la fibra a la matriz, la homogeneidad y porosidad del compuesto.

Palabras Claves: Compuesto, Fibras de fique, PEBD/Al, Fibra corta, comportamiento mecánico, NFPCs.

MECHANICAL ANALYSIS OF POLYETHYLENE ALUMINUM COMPOSITE REINFORCED WITH SHORT FIQUE FIBERS AVAILABLE A IN TWO-DIMENSIONAL ARRANGEMENT

ABSTRACT

The study of the behavior of the physical-mechanical fraction of recycled LDPE/AL recovered from Tetra Pak packing from a post-consumer source, reinforced with fique fiber is presented in this paper, which emphasizes in the reinforcement of the material with short fibers on dimensional random arrangement. To observe the effect produced on physical-mechanical properties due to the fiber's addition, boards were made through the molding process in a hot press controlled by computer, with percentages of 10, 30 and 50 % v/v of fiber and a comparison was made between the properties obtained and the obtained with the LDPE/Al without reinforcement. Following this methodology, it was possible to obtain an increase on strength and tensile modulus of the material in a percentage of 216 and 515 % respectively, when 50 % of fiber was incorporated. However the best results achieved were presented in flexion with 30 % of fique. Moreover, an increasing trend on water absorption can be observed with the addition of fiber in the material. Additionally, the compound was observed using SEM technique in order to qualify the fiber adhesion, to the matrix, the homogeneity and porosity of the compound.

Keywords: Composite, Fique fiber, LDPE/Al, Short fibers, mechanical behavior, NFPCs.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad algunos sectores industriales como el aeroespacial, el automotriz y el de la construcción; se han interesado por los materiales compuestos y por su desarrollo, esto debido a que presentan buenas propiedades específicas y su costo es bajo frente a los materiales tradicionales.

Los materiales compuestos de matriz polimérica están conformados por dos fases, una fase continua (matriz polimérica) y una fase dispersa (partículas o fibras). Estos son evaluados principalmente por medio de sus propiedades mecánicas, las cuales dependen de cada uno de sus componentes, de la disposición de la fase dispersa en la continua y de la interacción interfacial de los componentes.

En los últimos años, la tendencia por la incorporación de fibras celulósicas, como el sisal, fique, jute, henequén, pulpa de madera, entre otras, en los materiales compuestos, ha crecido; esto debido a que actualmente se encuentran estudios donde se ha demostrado, que por sus buenas propiedades mecánicas, las fibras pueden actuar como refuerzo de matrices poliméricas [1]. Estas fibras naturales le proporcionan a los compuestos de matriz polimérica algunas ventajas, como son la baja densidad y un cierto grado de biodegradabilidad. Sin embargo, estos compuestos, presentan algunas dificultades causadas principalmente, por la poca compatibilidad entre las fases; debiéndose esto, en parte, a la naturaleza hidrofílica de las fibras y las características hidrofóbicas de la matriz [2].

Marsh reportó un estudio desarrollado por BMW, acerca del uso de fibras naturales para reforzar algunos de sus productos, al igual que Mercedes Benz, fabricantes de elementos internos de puertas, en materiales reforzados con fibras de lino desde 1995 [3].

El PEBD/Al es un material fabricado a partir del reciclado de envases larga vida de Tetra Pak, estos envases están compuestos por 5 % de aluminio, 20 % polietileno y 75 % papel, los cuales son materiales con un período de descomposición prolongado. El reciclaje de este producto se basa en la separación de la pasta celulósica de las capas de polietileno y aluminio, que conforman el material; este proceso se denomina hidropulpado. De acuerdo a esto el PEBD/Al se puede clasificar como un material compuesto particulado, con

aproximadamente 20 % de aluminio y 80 % polietileno de baja densidad [4].

El PEBD/Al ha sido estudio por diferentes autores [5-7], quienes han determinado sus propiedades físico-mecánicas, permitiendo el uso de este material en la industria, en aplicaciones de baja exigencia estructural, como las tejas plásticas, láminas para cubiertas, pupitres y similares [8]. Con miras a incrementar estas propiedades, con el fin de ampliar el rango de aplicaciones industriales, en este estudio se evaluó el comportamiento físico-mecánico de este material, reforzado con fibras de fique.

El fique es la fibra con mayor producción en Colombia, la cual genera un promedio de aproximadamente 11200 empleos anuales directos, con más de 17000 hectáreas, distribuidas en diferentes departamentos del país, principalmente en Cauca, Nariño, Santander y Antioquia, departamentos que producen el 98 % de las fibra en Colombia. La industria nacional consume el 52 % de la producción nacional [9].

Delvasto et al, evaluaron las propiedades a flexión y a tensión de compuestos de matriz de polietileno de alta densidad (PEAD), reforzados con fibra de fique; con porcentajes del 7 al 55 % (v/v) de fibra, obteniendo resultados muy importantes en la búsqueda de un material que sustituya la madera, lo que conllevó a que las empresas productoras de empaques de Colombia, se vean beneficiadas, al usar la fibra de fique como materia prima [10].

En este artículo, se presentan los resultados obtenidos para compuestos fabricados con fibras cortas de fique, dispuestas aleatoriamente en dos direcciones, paralelas al tablero.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de este proyecto comprende en su fase experimental, las especificaciones generales del PEBD/Al y la fibra de fique, la preparación del material compuesto, además de los parámetros implementados en cada una de las pruebas de caracterización. Con el fin de determinar el comportamiento del compuesto, y el efecto causado por la incorporación del fique a la matriz, se trataron tres porcentajes de carga de fibra corta (10, 30 y 50 % v/v). La caracterización del material se hizo mediante ensayos de tensión, flexión, impacto, densidad y absorción de agua.

2.1 Materiales.

El material estudiado está compuesto por PEBD/Al y fibras de fique, algunas propiedades de estos materiales se muestran en la tabla 1 [4,11-13].

Tabla 1. Propiedades de las componentes del material estudiado.

Material	PEBD/Al	Fique
Densidad (g/cm ³)	1,08	1,47
Absorción de agua (%)	0,12	60
Temperatura de fusión °C	107	---
Temperatura de degradación °C	---	220
Diámetro (μm)	---	0,24
Resistencia a tensión (MPa)	11	132,40
Módulo de elasticidad (GPa)	0,16	8,20-9,10
Elongación última (%)	46	9,80

2.2 Procesamiento.

El material de la matriz, PEBD/Al, se llevó a un tamaño mínimo de partícula, por medio de un proceso de molienda, el cual fue necesario para promover la impregnación de las fibras con la matriz. Para obtener el compuesto, se cortó la fibra de fique a 21 mm, la cual corresponde a la longitud crítica, determinada en investigaciones previas, mediante el ensayo de *Pull-Out* [14], y se distribuyó homogéneamente en la matriz, de acuerdo a cada uno de los porcentajes establecidos, como se muestra en la figura 1; posteriormente, en una prensa automática (*Automatically operated platen press, type LabPro400 of FONTIJNE PRESSES*), controlada por computador, se realizó el proceso de moldeo, a una temperatura de 180 °C y una presión de 50 MPa durante 12 minutos, incluyendo el tiempo de refrigeración, obteniendo los tableros del compuesto PEBD-Al/Fique. Las fibras de fique se secaron en un horno de vacío a 70 °C, durante 12 horas, antes de la preparación de los compuestos.

Adicionalmente, se realizaron placas de PEBD/Al sin reforzamiento, bajo los mismos parámetros de proceso que los usados para la fabricación del compuesto.

Por otra parte, en la figura 2, se puede apreciar la distribución de las fibras en la matriz, la cual se dispuso totalmente aleatoria en dos planos, considerando así, un material isótropo, si se tiene un espesor despreciable del compuesto.



Figura 1. Obtención del material compuesto en la prensa de platos calientes.

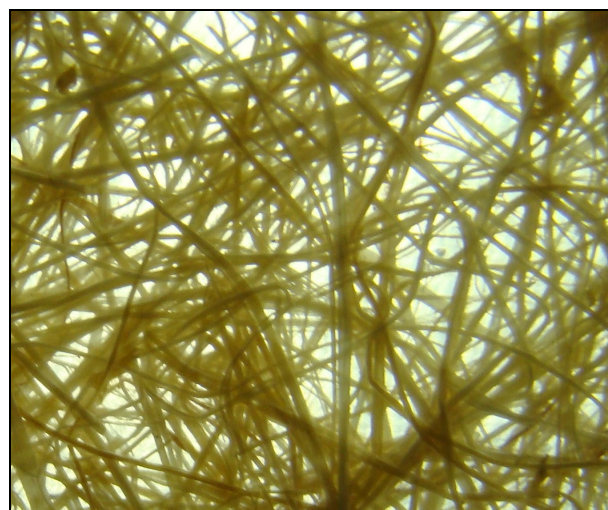


Figura 2. Distribución de las fibras, usada en la fabricación del compuesto.

2.3 Caracterización.

Los parámetros y las normas bajo los cuales se realizaron las pruebas, se presentan en la tabla 2. Debido a la propiedad hidrofílica que presenta la fibra de fique, fue descartado el ensayo de densidad convencional, de inmersión en agua destilada, siendo necesario utilizar como líquido de inmersión, aceite mineral, el cual tiene una densidad de 0,997 g/cm³.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Ensayo de tensión.

El comportamiento a tensión de cada uno de los compuestos se muestra en la figura 3, en la cual, es posible observar que a medida que se incrementa la carga de fique en el compuesto, la resistencia y el módulo de elasticidad a tensión, tienden a aumentar, mientras que la deformación disminuye, lo que se puede interpretar como una rigidización del compuesto con la incorporación de fibra. Debido a que se presentan anclajes de tipo mecánico en la

interface fibra-matriz, que restringen la capacidad de deformación del PEBD/Al, y prima la rigidez de la fibra. Por otra parte, una vez alcanzado el esfuerzo máximo, los materiales presentan diferentes comportamientos. Las curvas para los compuestos, muestran una fractura gradual atribuida al desprendimiento de la fibra, que mediante fricción se opone a la fractura súbita del compuesto. Este comportamiento es más notorio en las curvas correspondientes a los compuestos reforzados con 30 y 50 % de fibra de fique, mientras que en el compuesto reforzado con 10 % de fibras, tiende a ser similar al de la matriz, debido a la débil oposición proporcionada por el bajo contenido de reforzamiento.

Tabla 2. Parámetros de ensayos [15].

Ensayo	Norma	Acond.	Parámetros de ensayo	
Tensión	ASTM D638	50 % Humeda d 25 °C por 48h	Velocidad	5 mm/min
			Temperatura	25 °C
Flexión	ASTM D790	50 % Humeda d 25 °C por 48h	Velocidad	1,71 – 3,24 mm/min
			Temperatura	25 °C
Impacto	ASTM D256	50 % Humeda d 25 °C por 48h	Velocidad	3,35 m/s
			Temperatura	25 °C
Densidad	NTC 907	50 % Humeda d 25 °C por 48h	Escala del martillo	2,71 y 13,56 N.m
Absorción de agua	ASTM D570	50 °C por 24h	Tiempo	24 h
			Temperatura	23 °C

En un compuesto con 50 % de refuerzo de fibras cortas de fique, se obtuvo una resistencia a la tensión de 24,86 MPa y un módulo de 3,65 GPa, representando una mejora en la resistencia, de un 216 %, y en el módulo de 515 %, respecto a la matriz en la cual se obtuvo valores de 7,86 y 593,08 MPa para la resistencia y el módulo,

respectivamente (figura 4). Sin embargo, La deformación disminuyó en un 56,98 % frente a la presentada por el material sin refuerzo.

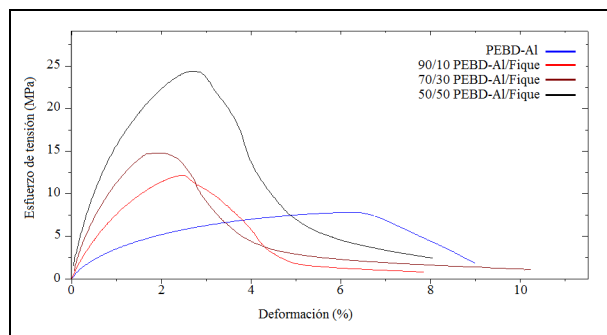


Figura 3. Ensayo de tensión. Curva Esfuerzo Vs. Deformación.

Al comprar las propiedades mecánicas obtenidas para el compuesto PEBD-Al/Fique, con las reportadas por George *et al*, [16] en compuestos de matriz PEBD reforzados con 30 % de fibras de sisal y piña, se encontró que los valores para el esfuerzo máximo son similares, (14,7 y 13 MPa, respectivamente), mientras que el módulo de elasticidad del PEBD/sisal y PEBD/piña, son menores con valores de 781 y 570 MPa, respectivamente. Este comportamiento podría ser atribuido al aluminio presente en la matriz de polietileno, el cual estaría contribuyendo a la rigidización del material.

3.2 Ensayo de Flexión.

En la figura 5, se presenta las curvas promedio para cada uno de los materiales evaluados a flexión, en la cual, se puede observar un porcentaje de fibra óptimo correspondiente al 30 %, en el que se puede evidenciar una mejora de propiedades, como la resistencia y el módulo referente a los demás compuestos analizados. En el compuesto fabricado con un 50 % de fibra corta, se observa una caída de la resistencia y el módulo de flexión, lo que puede atribuirse a que en compuestos reforzados con fibra corta, la carga de fique alcanza un volumen en el cual, la matriz no impregna la totalidad de las fibras, restringiendo la transmisión de cargas de la matriz, a un cierto volumen de fibras, reflejándose en la disminución de las propiedades a flexión del material.

Como se muestra en la figura 6, al reforzar el material con 30 % de fibra corta se alcanzó una resistencia de 31,26 MPa, y un módulo de elasticidad de 1,43 GPa, representando los mejores

resultados obtenidos para el compuesto, y mejorando las propiedades del PEBD/Al en un 212 y 218 %, respectivamente.

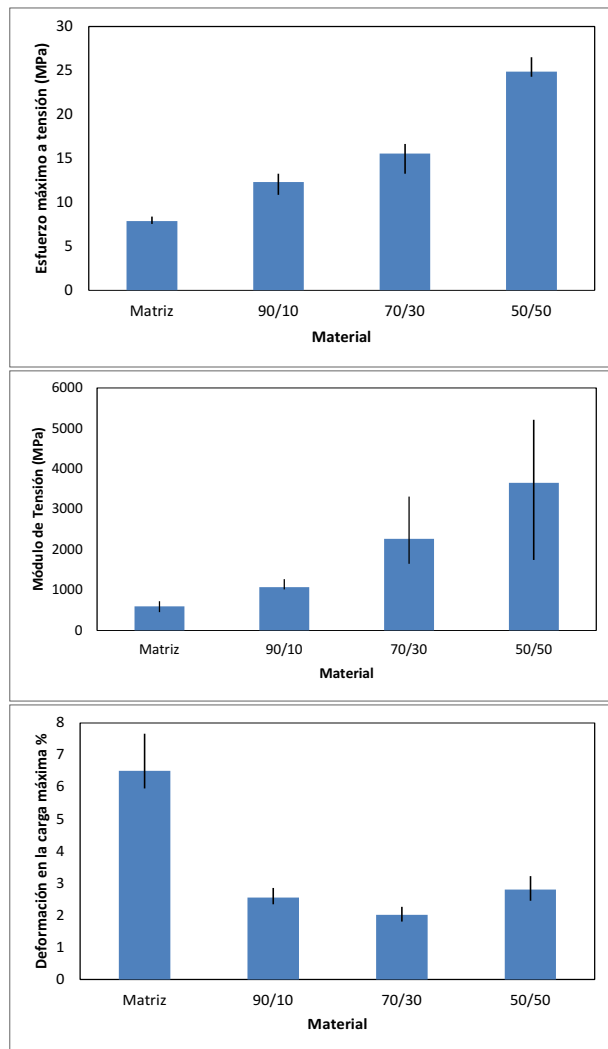


Figura 4. Ensayo de tensión. Propiedades.

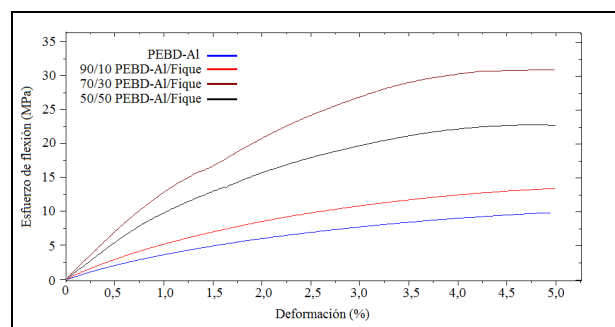


Figura 5. Ensayo de flexión. Curva Esfuerzo Vs. Deformación.

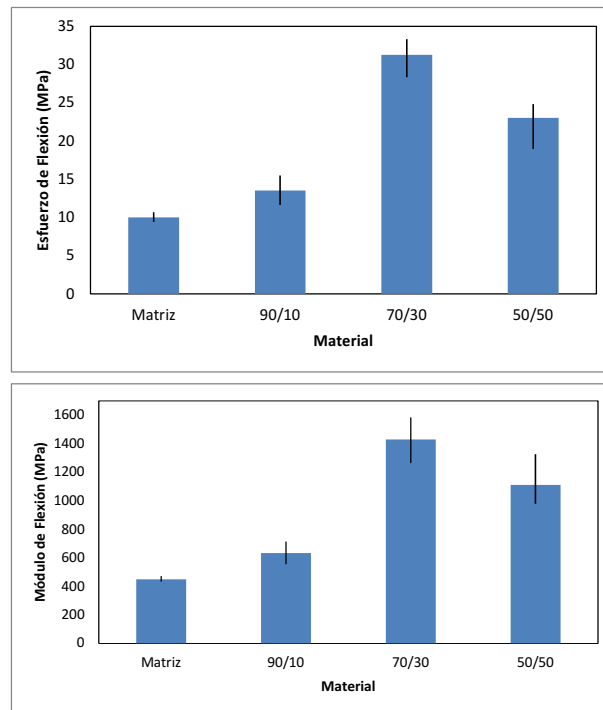


Figura 6. Ensayo de flexión. Propiedades.

3.3 Ensayo de Impacto.

La capacidad para absorber energía o resistencia al impacto de los compuestos estudiados, se muestran en la figura 7, en la cual es posible observar la dependencia directa de la resistencia al impacto del material, con el porcentaje de fibra incorporado en el compuesto. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta, que en compuestos reforzados con fibras cortas, las fibras se oponen a la generación de grietas, debido a que estas antes de fracturarse, tienden a desprenderse, haciendo necesario, un trabajo adicional para vencer los anclajes de tipo mecánico, establecidos entre la fibra y la matriz. Lo que permite intuir que si hay una mejor calidad interfacial en el compuesto, el material ganaría resistencia al impacto.

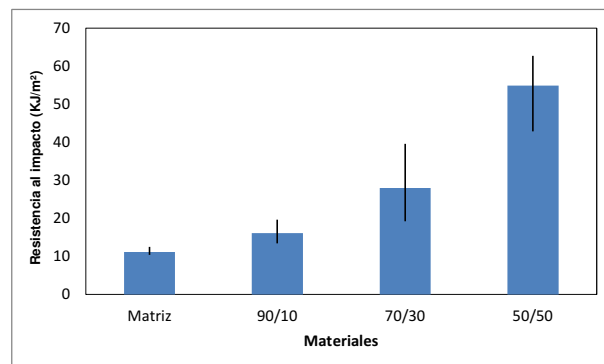


Figura 7. Resistencia al Impacto.

Por otra parte, la fractura de las probetas fue de tipo P en la cual, se presenta falla incompleta con fractura mayor al 90 % de la profundidad de la probeta, (ASTM D1822), lo que se atribuye al aporte dúctil de la matriz al compuesto.

Fue posible incrementar la resistencia al impacto de la matriz, (PEBD/Al) en un 353 %, reforzando el material con 50% de fibra corta de fique.

3.4 Ensayo de Densidad.

La densidad presentó un comportamiento casi constante alrededor de $1,04 \text{ g/cm}^3$, frente a la matriz que tiene una densidad de $1,09 \text{ g/cm}^3$, valor acorde al reportado por Hidalgo [11], como se muestra en la figura 8. Estos valores representan una disminución del peso del compuesto frente a la matriz, lo que le da un valor agregado al compuesto, teniendo en cuenta que se están mejorando las propiedades mecánicas de la matriz, con un peso ligeramente inferior; permitiendo así obtener mejores propiedades específicas, y optimizar el material desde el punto de vista de diseño y aplicaciones de ingeniería. Sin embargo, esta tendencia de la densidad, a disminuir con la incorporación de carga de fibra, no era la esperada, ya que la fibra presenta una densidad mayor frente a la del PEBD/Al, es por esto que la disminución en la densidad del compuesto, es atribuida a la posible formación de poros, y oquedades entre la fibra y la matriz; causadas por la presencia de humedad en las fibras, que generan gases en el proceso de fabricación.

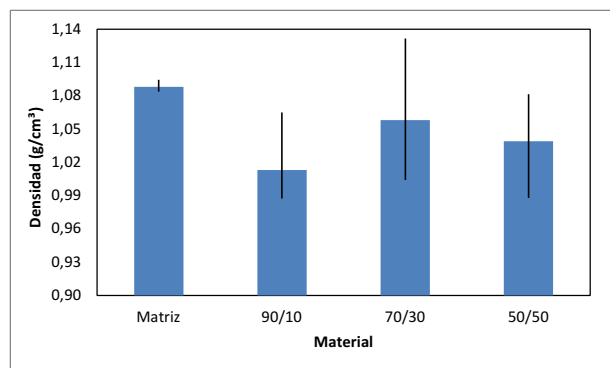


Figura 8. Densidad de los compuestos.

3.5 Ensayo de Absorción de Agua.

La figura 9, muestra el comportamiento del compuesto, en cuanto a absorción de agua, en la cual se puede apreciar claramente, que la propiedad hidrofílica del fique, hace que el compuesto tenga

mayor capacidad para absorber agua, y presente una tendencia a incrementarla, en la medida que se incorpora fibra en el material; esto limita considerablemente las aplicaciones del compuesto frente a la matriz de carácter hidrofóbico, ya que afecta sus propiedades y desempeño en productos expuestos a ambientes húmedos. Por otra parte, la posible presencia de poros y oquedades, facilita la retención de líquidos en estos espacios vacíos del material.

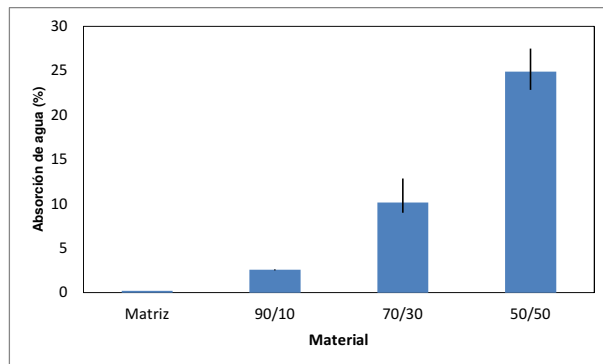


Figura 9. Absorción de agua.

3.6 Microscopia Electrónica de Barrido.

Por medio de micrografías obtenidas por la técnica MEB, se realizó una observación cualitativa de la calidad interfacial del compuesto.

La figura 10, muestra que la calidad en la interface es pobre, presentando oquedades entre la fibra y la matriz del compuesto, lo que permite corroborar la presencia de vacíos, que afectan propiedades como densidad y absorción de agua. En este contexto, es posible considerar un incremento de las propiedades del material, mejorando la interface fibra-matriz mediante el uso de agentes de acople y/o aditivos que fortalezcan la adherencia entre las fases del compuesto, tal como lo hicieron Valadez *et al.* [17], quienes estudiaron la interface del compuesto de matriz polietileno de alta densidad reforzado con fibra de Henequén, mediante la técnica de micromecánica, con el fin de estimar la resistencia cortante en la interface. Los autores evaluaron la modificación química y morfológica de las fibras con tres tipos de tratamiento I) tratamiento alcalino, II) tratamiento con silano y III) pre-impregnación con polietileno; encontrando que el tratamiento alcalino tuvo dos efectos sobre la fibra: I) aumentó la rugosidad de la superficie, lo que ayudó a mejorar el enclavamiento mecánico y II) incrementó la cantidad de celulosa en la superficie de la fibra, lo que aumentó la posibilidad de reacción química en

el compuesto; mientras que el mayor nivel de adherencia fibra-matriz, se consiguió con la incorporación de un agente de acoplamiento tipo silano, aumentando la eficiencia en la transferencia de carga de la matriz al refuerzo; sin embargo, este tratamiento no parece mejorar la humectación de la fibra. En este contexto, se espera optimizar los resultados encontrados en esta investigación, implementando técnicas que permitan mejorar la calidad de la interface fibra-matriz en estudios posteriores.

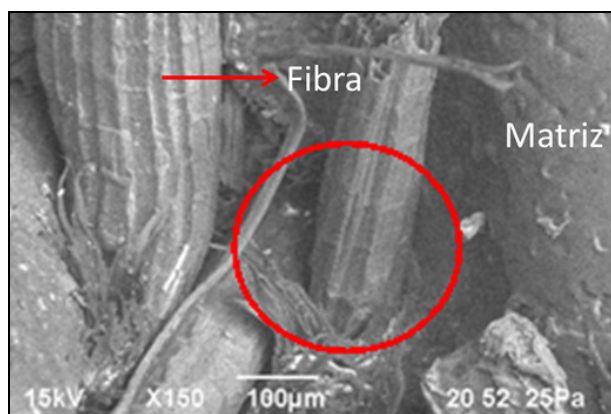


Figura 10. MEB de adherencia interfacial del PEBD-Al/Fique 70/30.

4. CONCLUSIONES

El material PEBD/Al reforzado con fibra corta de fique, presentó propiedades mecánicas que superan las de la matriz sin refuerzo, lo que se hace más significativo, en la medida en la que se incorpora mayor carga de fique al material. No obstante el comportamiento a flexión del compuesto, mostró una tendencia atípica, con respecto a la presentada en otras propiedades, ya que al incorporar 50 % de fibra, las propiedades a flexión, fueron inferiores a las del material con 30 % de reforzamiento. También se pudo observar, que el reforzamiento con fibra de fique, incrementa la absorción del agua del compuesto, limitando de esta forma, las aplicaciones del material bajo condiciones ambientales de humedad. Por lo que se recomienda implementar técnicas que impidan la absorción de agua del material como lo indica Hidalgo *et al.* [15].

5. REFERENCIAS

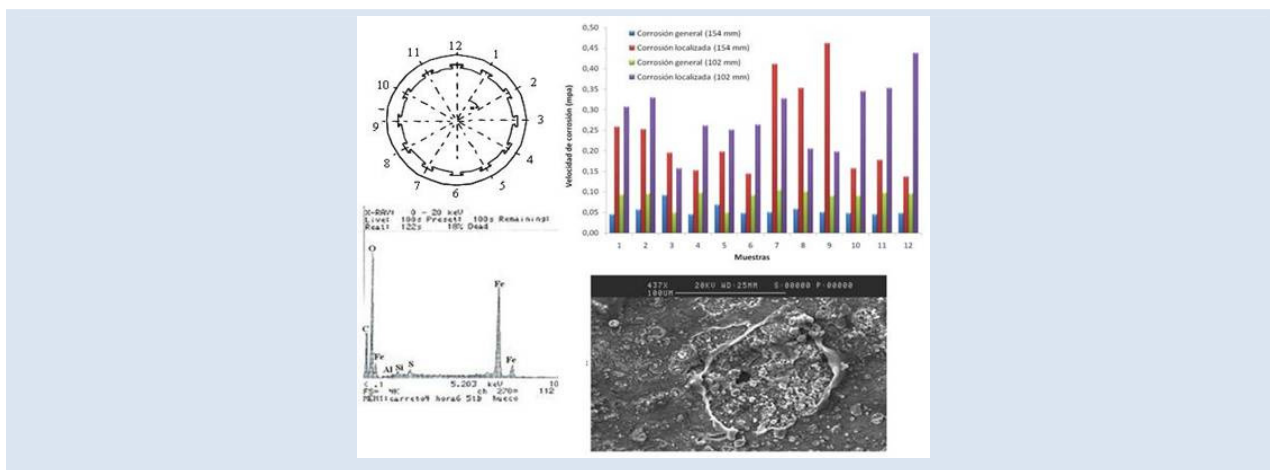
- [1]. Wambua P, Ivensn J, Verpoest I. *Composites Science and Technology*. 2003; 63: 1259–1264.
- [2]. Valadez A. *Efecto del tratamiento superficial de fibras de henequén sobre la resistencia interfacial fibra- matriz y en las propiedades efectivas de materiales compuestos termoplásticos*, Tesis Ph.D. México D.F. (México): Universidad Autónoma Metropolitana, 1999.
- [3]. Marsh G. *Reinforced Plastics*. 1999; 43: 42-46.
- [4]. Lopes C, Felisberti M. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006; 101: 3183–3191.
- [5]. Cerqueira M.H. *Artigos Técnicos, Tetra Pak*. 2003.
- [6]. Hidalgo M.A, Moya J.C, Baena E. “Processing of LDPE/Al composite from recycled carton packages and evolution of mechanical properties”. En: *Proceeding GPEC, SPE's 2010 Global Plastics Environmental Conference*.
- [7]. Desdiera C. *Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas*, Tesis Ph.D. Campinas (Brasil): Universida de Estadual De Campinas, 2007.
- [8]. Neves A. *O Papel*. 1999; 53: 24-31.
- [9]. Martínez H, Pinzón N. *La cadena del fique en Colombia una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005*. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2006.
- [10]. Delvasto S, Perdomo F, Mejía R. *Ciencia y Tecnología*. 2001; 3: 43-49.
- [11]. Hidalgo M. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 2011; 70: 232-234.
- [12]. Delvasto S, Toro E, Perdomo F, Mejía R. *Construction and Building Materials*. 2010; 24: 187–192.
- [13]. Gañan P, Mondragón I. *Polymer Composites*. 2002; 23: 383-394.
- [14]. Hidalgo M, Muñoz M. “Interacción interfacial del compuesto LDPE/Al reforzado con fibra de fique: influencia de la temperatura”. *XI Iberomet 2010*.
- [15]. Hidalgo M, Muñoz M, Quintana K. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2011; 31: 187 -194.
- [16]. George J, Bhagawan S, Prabhakaran N, Thomas S. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996; 57: 841-864.
- [17]. Valadez A, Cervantes J.M, Olayo R, Herrera P.J. *Composites: Part B*. 1999; 30: 309–320.

EVALUACIÓN DE LOS MECANISMOS DE CORROSIÓN PRESENTES EN LAS LÍNEAS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO Y GAS UBICADAS EN EL NORESTE DE VENEZUELA

José Biomorgi*, Samuel Hernández, Jairo Marín, Erik Rodríguez, Milton Lara, Alfredo Vilorio

PDVSA-Intevep. Urbanización Santa Rosa. Sector El Tambor. Los Teques. Estado Miranda. Apartado 76343, Caracas 1070A, Venezuela.

* e-mail: biomorgi@pdvsa.com



RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio *in situ* en instalaciones de producción de hidrocarburo ubicadas en el noreste de Venezuela, con el fin de evaluar la influencia de la dinámica del fluido presente en las líneas de producción de crudo y gas, sobre los mecanismos de corrosión interna generados por la presencia de los gases CO_2 y H_2S . Para ello se dispuso de una herramienta nueva diseñada por PDVSA-Intevep, para monitorizar la corrosión y realizar un estudio exhaustivo en condiciones reales de operación. Los resultados obtenidos muestran que el tipo de degradación predominante es corrosión bajo depósito, lo cual genera daños localizados (picaduras) en diferentes posiciones internas de las líneas de producción y, de acuerdo a los análisis microscópicos, dichos depósitos sólidos están relacionados con la presencia de arena, carbonatos y sulfuros de hierro. La ubicación de los daños está asociada a las condiciones hidrodinámicas presentes en el sistema de producción como lo son el patrón de flujo y las velocidades superficiales del líquido y del gas, entre otros.

Palabras Claves: Corrosión, CO_2 , H_2S , Fluido dinámica

EVALUATION OF CORROSION MECHANISMS PRESENT IN GAS AND OIL PIPELINES AT NORTHEASTERN VENEZUELA

ABSTRACT

In this paper, a field study on hydrocarbon production facilities located at northeastern Venezuela was performed, in order to evaluate the influence of the fluid dynamics in the internal corrosion mechanisms in gas and oil pipelines, caused by the presence of H_2S and CO_2 . In this way, a new device developed by PDVSA-Intevep was used to carry out a comprehensive study by monitoring the corrosion phenomenon in real production systems. The results show that the main corrosion form is under deposit corrosion, which leads to have pitting damage at different position in the internal surface of the pipelines. According to microscopic analysis, the solid found on the metal surface are related to the presence of sand, carbonates and iron sulfides. The damage location is associated to the hydrodynamic conditions of the production systems, such as the flow pattern and gas and liquid superficial velocities.

Keywords: Corrosion, CO_2 , H_2S , Fluid dynamics.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión es una de las principales causas de fallas en las instalaciones petroleras y la mitad de estas fallas están vinculadas a la corrosión debido la presencia de gases como CO_2 y H_2S [1], los cuales se disuelven en la fase acuosa del fluido, produciendo diferentes formas de corrosión. Múltiples autores han desarrollado correlaciones teóricas con la finalidad de predecir el fenómeno de corrosión en función del contenido de CO_2 y H_2S [1-9]. Sin embargo, las herramientas de predicción muestran ciertas limitaciones en cuanto al rol que desempeña la hidrodinámica del fluido presente en el sistema, lo cual constituye un parámetro de mucha importancia a la hora de estudiar el fenómeno de corrosión.

Los sistemas de producción de hidrocarburos del noreste de Venezuela manejan comúnmente fluidos multifásicos con diferentes concentraciones de H_2S y CO_2 , en tuberías y equipos de acero al carbono. En muchos casos las concentraciones de CO_2 y H_2S alcanzan hasta de 8% y 100 ppm, respectivamente. Es de esperarse entonces que, en presencia de agua, las posibilidades de tener corrosión por CO_2 sean altas. Adicionalmente, la presencia de H_2S puede influir directamente en el mecanismo de corrosión por CO_2 como ya ha sido reportado por Ikeda y col. [10]. La solubilidad de los sulfuros y/o carbonatos no dependen exclusivamente de las concentraciones de CO_2 y H_2S , de la temperatura o de la presión total del sistema. Los parámetros hidrodinámicos deben ser también tomados en cuenta ya que en algunos casos puede desempeñar un rol fundamental en los procesos corrosivos, especialmente cuando tiene lugar el fenómeno de corrosión bajo depósito. En este sentido, resulta importante considerar todas las fases presentes en el sistema (gas, crudo y agua), así como las características geométricas y dimensionales de las líneas, ya que se pueden generar patrones y velocidades de flujo que podrían ocasionar esfuerzos sobre las capas de protección condicionando el proceso de corrosión sobre el material.

En este trabajo se evaluó la influencia de la dinámica del fluido sobre los mecanismos de corrosión por CO_2 y H_2S presente en las líneas de producción de crudo y gas, ubicadas al noreste de Venezuela, las cuales están dispuestas horizontalmente. En este sentido, se utilizaron líneas con diferentes diámetros internos con la finalidad de

generar distintos patrones de flujos y estudiar la influencia de los mismos sobre el mecanismo de corrosión presente en estos sistemas. Por otro lado, se utilizaron igualmente programas simuladores para determinar los parámetros del fluido (patrones de flujo y velocidades superficiales del líquido y del gas).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Dado que este estudio fue realizado en condiciones reales sobre una línea de producción que maneja aproximadamente 2000 barriles de crudo por día y a una presión de 1260 psi, se utilizaron diversos dispositivos electrónicos que permitieron hacer un control remoto continuo de los parámetros operacionales del sistema (temperatura, presión y flujo), durante toda la prueba. En la figura 1 se muestran las distintas secciones de ensayos conectadas al sistema de producción, con los siguientes diámetros internos: 27 y 52 mm (Figura 1a), 102 mm (Figura 1b) and 154 mm (Figura 1c).

Dentro de las secciones de ensayo, se utilizaron muestras metálicas diseñadas por exclusivamente para esta prueba, la cuales son denominadas muestras tipo T (dada su forma geométrica, Figura 2). Estas muestras, a diferencia de las muestras tubulares que se utilizan convencionalmente, permiten realizar un estudio más exhaustivo del mecanismo de corrosión interno presente en estos sistemas de producción de hidrocarburos.

En las secciones de ensayo de 154 y 102 se colocaron 12 muestras tipo T (Figura 3a) mientras que en las secciones de 52 y 27 mm solo se dispusieron de 6 (Figura 3b), debido a que sus dimensiones internas no permiten colocar más cantidad de muestras.

Todas las muestras fueron fabricadas de acero al carbono API 5L grado B, el cual es el material convencionalmente utilizado en las líneas de transporte de hidrocarburo en el noreste de Venezuela. Una vez que fueron preparadas y medidas sus dimensiones, se colocaron en sus respectivas secciones de ensayo, como se muestra en la Figura 4.

En la Tablas 1 y 2 se muestran las condiciones experimentales y los parámetros operacionales en cada sección de ensayo, respectivamente. Estos valores son un promedio de las condiciones operacionales medidas durante el período de la prueba (4 meses).



(a) 27 y 52 mm.



(b) 102 mm.



(c) 154 mm.

Figura 1. Secciones de ensayo con diferentes diámetros internos conectadas al sistema de producción.

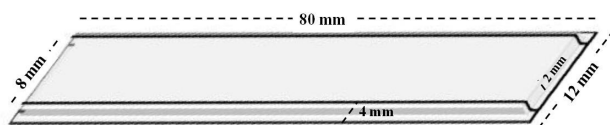
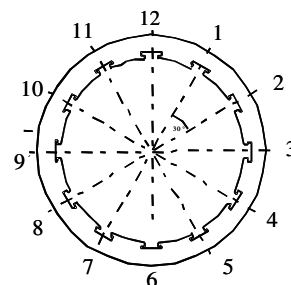
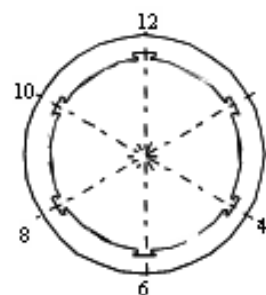


Figura 2. Muestras tipo T.



(a) Muestras tipo T en las secciones de 154 y 102 mm.



(b) Muestras tipo T en las secciones de 52 y 27 mm.

Figura 3. Distribución de las muestras tipo T en las diferentes secciones de ensayo.



Figura 4. Muestras colocadas dentro de las secciones de ensayo.

Tabla 1. Condiciones de operación de la línea de producción.

Parámetros	Valores
Concentración de CO ₂	6%
Concentración H ₂ S	20 ppm
Presión parcial de CO ₂	1260 psi
Contenido de agua	1,5 %
Relación gas/petróleo (RGP)	10600
Grados API del crudo	41,7

Tabla 2. Condiciones fluidodinámicas en cada sección de ensayo.

Secciones de ensayo (mm)	Caudal de Gas (MMPCD)	VSL (m/s)	VSG (m/s)	VM (m/s)
154	7,8	0,09	1,77	1,87
102	7,8	0,21	3,98	4,20
52	2,4	0,23	4,00	4,23
27	2,4	0,88	14,42	15,30

VSL = Velocidad superficial del líquido;

VSG = Velocidad superficial del gas;

VM = Velocidad de la mezcla;

MMPCD = Millones de pies cúbicos por día

Una vez culminada la prueba de campo, se analizaron las distintas muestras metálicas empleadas, utilizando las siguientes técnicas:

Microscopía electrónica de barrido (MEB), con el fin de analizar la superficie metálica y la morfología de los productos de corrosión.

Espectroscopia dispersiva de energía (EDS), la cual tenía como objetivo determinar y caracterizar los productos de corrosión.

Luego de analizar los productos de corrosión, las muestras fueron decapadas para así determinar las velocidades de corrosión general (de acuerdo a la norma ASTM G1) y localizada (por picaduras) utilizando las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$V_{corr}(mpa) = \frac{8760 * (P_{inicial} - P_{final})}{A * t * \rho} \quad (1)$$

donde:

V_{corr} (mpa) = Velocidad de corrosión (milímetros por año)

P_{inicial} = Peso inicial de la muestra (g)

P_{final} = Peso final de la muestra (g)

A = Área de la muestra (mm²)

t = Tiempo de la prueba (horas)

ρ = Densidad del material (g mm⁻³)

8760 = Horas por año

$$V_{corr}(mpa) = \frac{8760 * (Rz_{final} - Rz_{inicial})}{t} \quad (2)$$

donde:

Rz_{final} = Promedio de las 10 picaduras más profundas, luego de la prueba de campo (milímetros)

Rz_{inicial} = Promedio de las 10 picaduras más profundas, antes de la prueba de campo (milímetros)

t = Tiempo de la prueba (horas)

En la Figura 5 se muestra un esquema experimental, donde se muestran todos los pasos seguidos durante la realización de este trabajo. La preparación de las muestras se realizaron bajo la norma ASTM G1-03 y las recomendaciones hechas por la norma NACE RP0775-2005 [11, 12].



Figura 5. Esquema experimental empleado para la ejecución de este trabajo.

Finalmente, se determinaron los patrones de flujo para cada sección de ensayo, utilizando un programa desarrollado en Intevap [13], con el propósito de establecer una relación entre los mecanismos de corrosión con la dinámica del fluido del sistema.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Análisis del producto de corrosión

De manera general, las muestras utilizadas en las secciones de ensayo de 52 y 27 mm muestran una superficie más limpia y con menos producto de corrosión que las muestras extraídas de las secciones de ensayo de 154 y 102 mm. Adicionalmente, en estas últimas se observaron depósitos sólidos sobre la superficie de todas las muestras utilizadas, mientras que en las secciones de 52 y 27 mm, los depósitos sólidos solo se observaron en la parte

inferior (muestras 6). Tomando en cuenta estos resultados, los análisis microscópicos del producto de corrosión fueron realizados sobre las muestras tipo T más representativas en cada caso: muestras 4, 6 y 12 en las secciones de 154 y 102 mm; y muestra 6 en las secciones de 52 y 27 mm.

En la figura 6 se muestran las micrografías realizadas a las muestras 4, 6 y 12 extraídas de la sección de ensayo de 154 y mm sus respectivos EDS. Se puede observar una mayor presencia de depósitos sólidos en las muestras 4 y 6, mientras que en la muestra 12 se tiene una superficie más

homogénea y limpia. Estos resultados permiten concluir que el proceso corrosivo en este caso se lleva a cabo fundamentalmente en la parte inferior de la tubería de 154 mm de diámetro interno, lo cual es corroborado por los análisis de espectroscopia dispersiva de energía de rayos X (EDS), donde los depósitos sólidos en las muestras 4 y 6 están constituidos principalmente por productos de corrosión (sulfuros y carbonato de hierro) y arena, mientras que en la muestra 12 se detectó básicamente hierro y trazas de oxígeno.

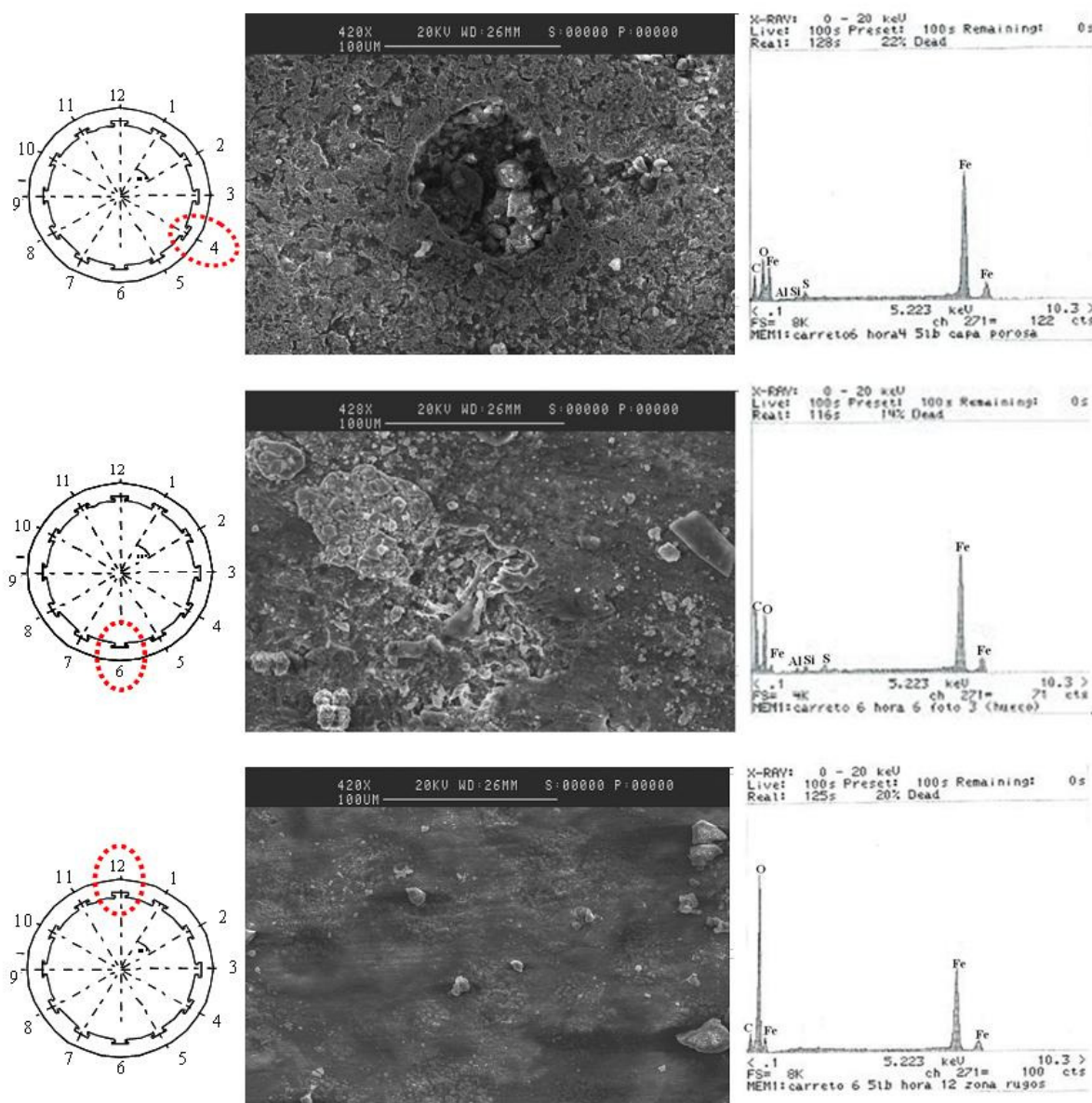


Figura 6. Micrografías realizadas a las muestras 4, 6 y 12 extraídas de la sección de ensayo de 154 mm y sus respectivos EDS.

En la figura 7 se muestran las micrografías realizadas a las muestras 4, 6 y 12 extraídas de la sección de ensayo de 102 mm y sus respectivos EDS. En las muestras 4 y 6 se tienen resultados similares al caso de 154 mm. No obstante, se observa una clara diferencia en cuanto a la muestra colocada en la posición 12, donde se aprecia una superficie irregular con la presencia de cáscaras que en algunos casos se han desprendido o fracturado. Los análisis de EDS revelan que esta superficie observada en la muestra 12 está constituida

principalmente por carbonato de hierro, lo cual indica que el proceso corrosivo en esta sección de ensayo también está presente en la parte superior de la tubería. Este resultado está relacionado de manera directa con los patrones de flujo, ya que en la sección de ensayo de 102 mm existe un flujo con mayor turbulencia que en la sección de 154 mm, lo cual promueve el contacto del agua con toda la periferia interna de la tubería y por ende el proceso corrosivo no es selectivo. Los parámetros hidrodinámicos serán discutidos más adelante.

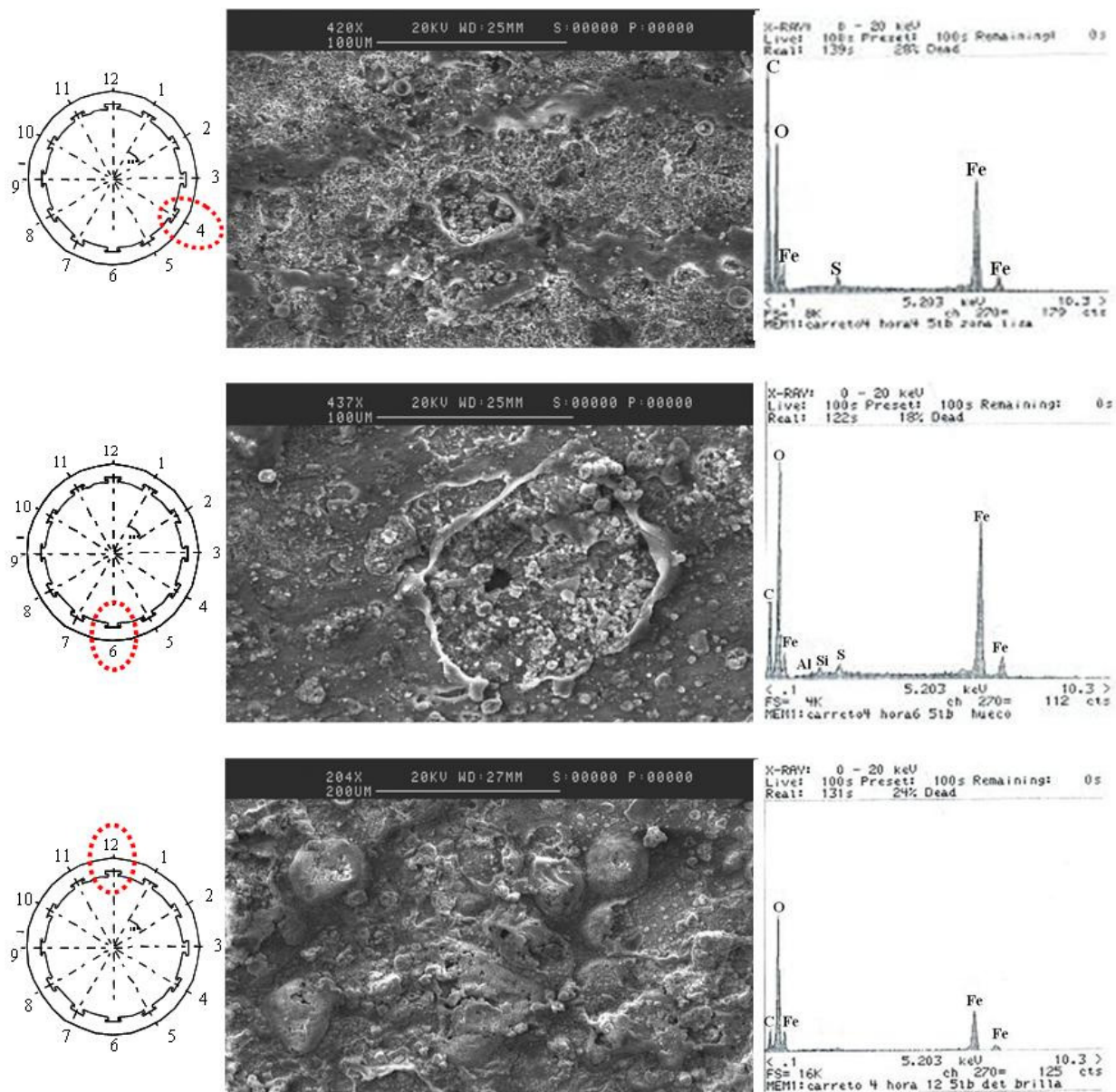


Figura 7. Micrografías realizadas a las muestras 4, 6 y 12 extraídas de la sección de ensayo de 102 mm y sus respectivos EDS.

En la figura 8 y 9 se muestran los análisis microscópicos y EDS realizados a la muestra 6 colocada en las secciones de ensayo de 52 y 27 mm, respectivamente.

En los casos de las secciones de 52 y 27 mm se observa de igual manera la formación de una capa de depósitos sólidos, constituida fundamentalmente por carbonato y sulfuros de hierro, lo cual es de esperarse dada la presencia de H_2O , CO_2 y H_2S en el sistema. Si se comparan ambas micrografías, se puede observar que la morfología de la capa obtenida en la sección de ensayo de 52 mm es más compacta en algunas regiones, en comparación con la sección de 27 mm. Esto puede ser atribuido a las velocidades superficiales del líquido (Tabla 2), la cual es mayor en la sección de 27 mm y desprende con mayor facilidad los productos de corrosión que se van generando en la superficie del metal, impidiendo de esta manera la compactación de los

mismos. Este comportamiento de formación y desprendimiento continuo de los productos de corrosión promueve un proceso de corrosión general sobre la superficie metálica, como se verá a continuación.

3.2 Velocidades de corrosión general y localizada

Luego de analizar los depósitos sólidos, se procedió a determinar las velocidades de corrosión de todas las muestras utilizadas en las 4 secciones de ensayo. En la figura 10 se muestran las velocidades de corrosión general y localizada obtenidas de las muestras colocadas en las secciones de ensayo de 154 y 102 mm, respectivamente; y en la figura 11 las velocidades de corrosión general y localizada obtenidas de las muestras colocadas en las secciones de ensayo de 52 y 27 mm, respectivamente.

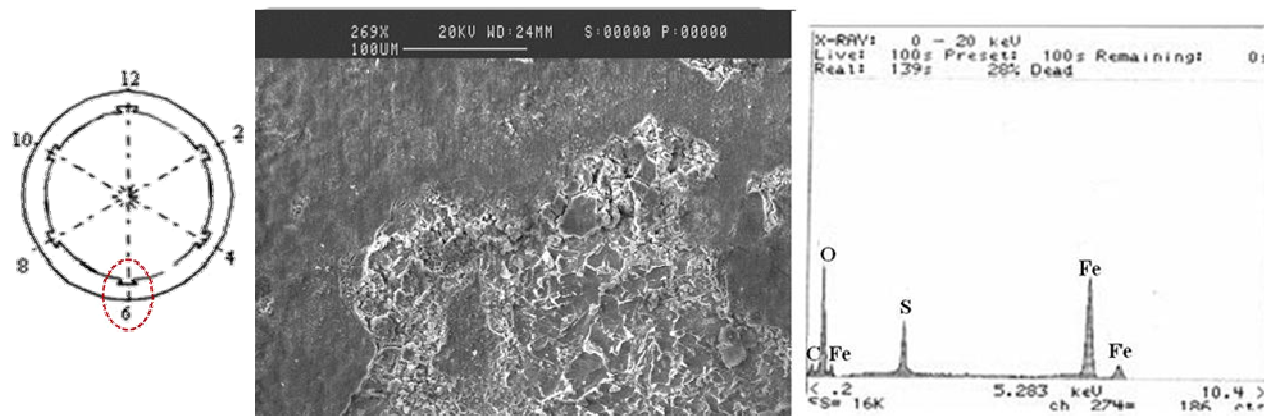


Figura 8. Micrografía realizada a las muestras 6 extraída de la sección de ensayo de 52 mm, con su respectivo EDS.

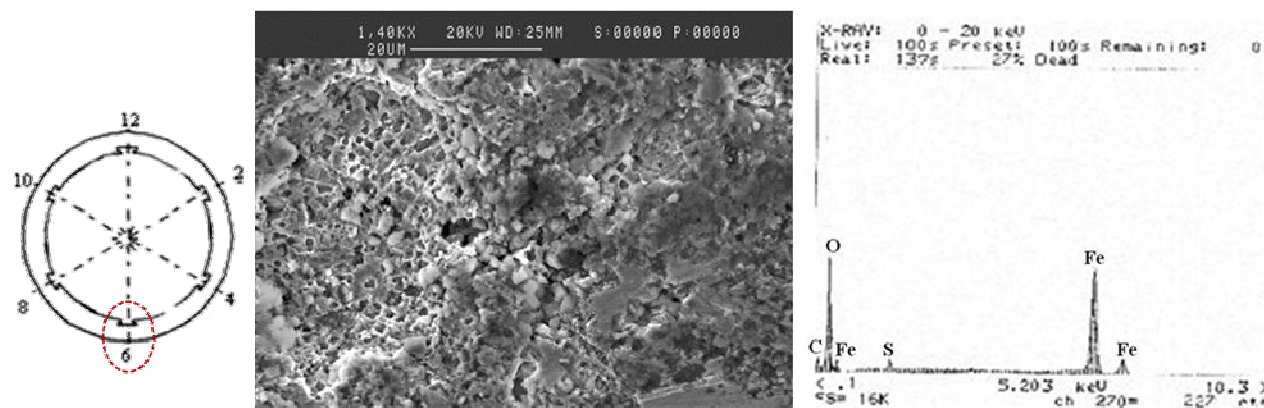


Figura 9. Micrografía realizada a las muestras 6 extraída de la sección de ensayo de 27 mm, con su respectivo EDS.

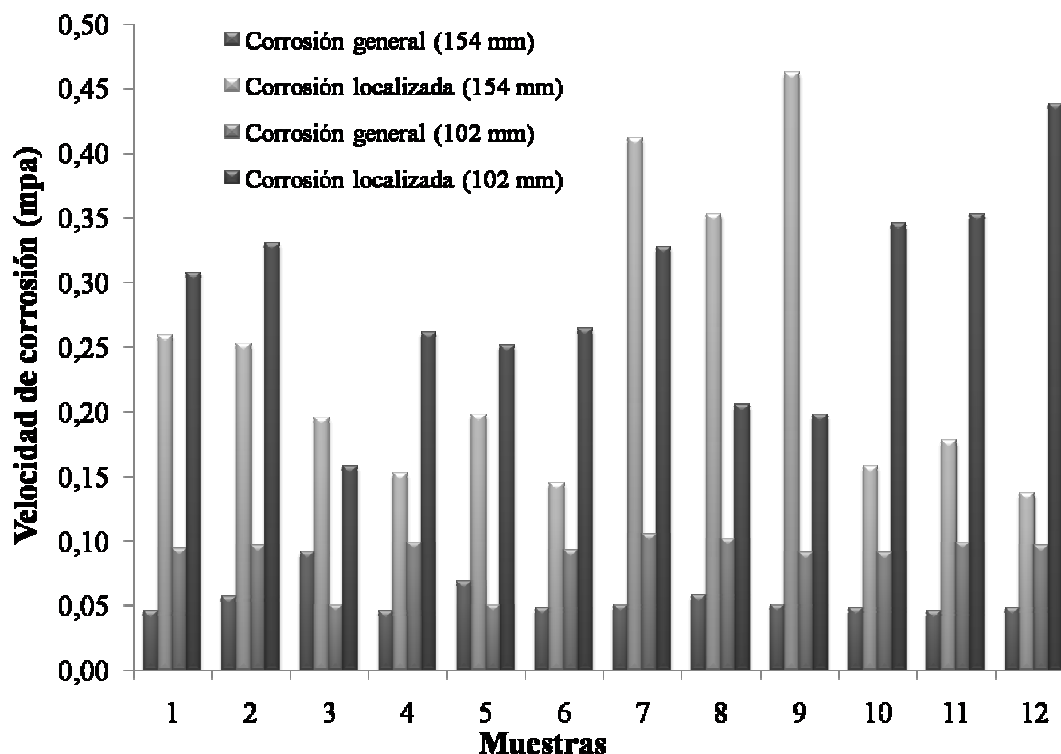


Figura 10. Velocidades de corrosión general y localizada en las distintas posiciones de las secciones de ensayo de 154 y 102 mm.

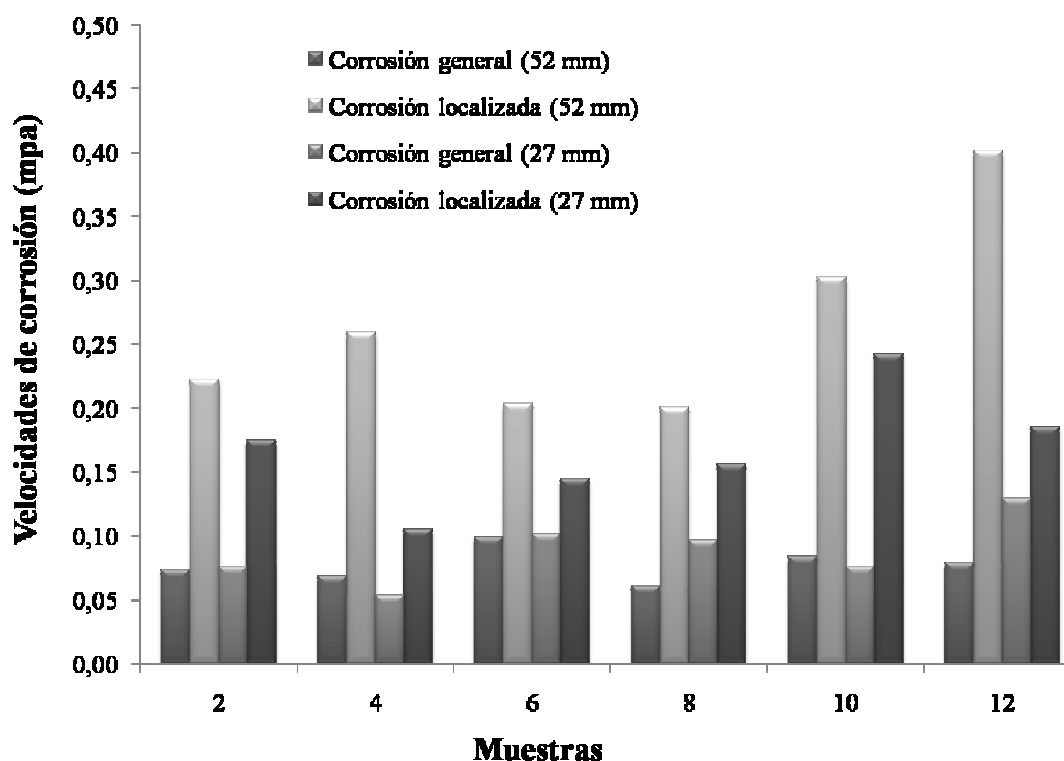


Figura 11. Velocidades de corrosión general y localizada en las distintas posiciones de las secciones de ensayo de 52 y 27 mm.

Se puede observar que las velocidades de corrosión general en todos los casos no superan los 0,13 mm (5 milésima de pulgadas por año), el cual es el umbral de corrosión permitido para que este tipo de instalaciones operen durante el tiempo de vida de diseño de los materiales [14]. Sin embargo, si se toma en cuenta las velocidades de corrosión localizada, la tendencia es completamente diferente.

En el caso de la sección de 154 mm, la diferencia entre los valores de las velocidades de corrosión general y localizada es la más marcada (Figura 10), en especial en las posiciones intermedias (muestra 7, 8 y 9). Por ejemplo, en la muestra nueve la velocidad de corrosión localizada (0,46 mpa) fue 9 veces superior a la velocidad general en la misma muestra (0,05 mpa). Estos resultados permiten afirmar que el tipo de corrosión predominante en este sistema es la corrosión localizada, la cual genera daños por picaduras como consecuencia de la deposición de sólidos sobre el metal.

En cuanto a la sección de ensayo de 102 mm, la diferencia entre las velocidades de corrosión general y localizada se mantiene. Adicionalmente, se puede observar que las velocidades de corrosión localizada en este caso es superior a las obtenidas en la sección de 154 mm, excepto en las muestras 7, 8 y 9. Esto es consecuencia directa de los patrones de flujo que al ser más turbulento en la sección de 102 mm, promueve la interacción del agua, el CO₂ y el H₂S con toda la periferia interna del material y por ende el proceso corrosivo. En este sentido, además del proceso de deposición de sólidos, la dinámica del fluido constituye un factor preponderante en el mecanismo de corrosión presente en este sistema. Más aún, si se observa la figura 10, se puede apreciar que la mayor velocidad de corrosión localizada ya no se obtiene en la parte inferior de la tubería, sino en la parte superior ($V_{\text{corr}_{\text{muestra } 12}} = 0,44 \text{ mpa}$), por lo cual se puede inferir que las condiciones hidrodinámicas desempeñan un papel primordial en el proceso corrosivo en este sistema. En la sección de ensayo de 52 mm (Figura 11) se tiene un comportamiento muy similar al de la sección de 102 mm, lo cual se explica si se observan las velocidades superficiales del líquido y del gas que se presentan en la Tabla 2. Debido a que el fluido comienza a tener una incidencia directa en el proceso corrosivo, es de esperarse entonces que si se tiene parámetros hidrodinámicos similares, lo resultados desde el punto de vista de la corrosión

también lo sean.

Respecto a la sección de ensayo de 27 mm (Figura 11), la diferencia entre las velocidades de corrosión general y localizada comienza a disminuir en todos los casos, lo cual permite concluir que el fenómeno de corrosión en este sistema comienza a tener las características de un proceso de corrosión general. Este comportamiento se debe a las velocidades superficiales del líquido y del gas en este sistema (Tabla 2), las cuales son mucho más altas que en los casos anteriores y evitan la deposición de sólidos, favoreciendo así el proceso de corrosión general.

3.3 Determinación de los patrones de flujo en las distintas secciones de ensayo

En la Tabla 3 se muestran los distintos patrones de flujo determinados en cada una de las secciones de ensayo.

Tabla 3. Patrones de flujo determinados en cada sección de ensayo.

Secciones de ensayo (mm)	Patrones de flujo
154	Transición
102	Tapón
52	Tapón
27	Burbuja

En el sistema de 154 mm, se tiene un régimen de flujo de transición. En líneas horizontales de flujo, la transición puede darse por: dispersión del flujo tipo burbujas, transición desde flujo estratificado a flujo no estratificado y transición de flujo intermitente a flujo anular [15, 16]. Tomando en cuenta: los resultados de velocidad de corrosión obtenidos en la sección de 154 mm, los depósitos sólidos encontrados (arena y productos de corrosión) y los cambios que pueden existir en la relación gas/petróleo en los sistemas de producción de hidrocarburos, es posible inferir que el flujo presente en este sistema es estratificado y ocasionalmente haya transición a flujo turbulento (no estratificado) por efecto de cambios en la relación gas/petróleo, lo cual se corrobora principalmente por la presencia de arena en la parte inferior de la tubería, de acuerdo a los análisis microscópicos.

Respecto a las secciones de 102 y 52 mm, se observa la presencia de un flujo tipo tapón, lo cual

explica que las mayores velocidades de corrosión localizadas se hayan obtenido en las muestras ubicadas en parte superior de estas tuberías (muestra 12). El flujo tapón tiene un efecto erosivo sobre el producto de corrosión que se forma sobre la superficie metálica en la posición 12, lo cual hace que el metal esté continuamente expuesto a los agentes corrosivos, promoviendo el proceso de corrosión localizada.

Finalmente, en la sección de 27 mm se tiene un flujo tipo burbuja, el cual promueve la interacción del agua con toda la periferia interna de la tubería y por lo tanto la corrosión. Sin embargo, considerando las altas velocidades superficiales del líquido y del gas en este sistema (Tabla 2), los productos de corrosión que se generan en toda la tubería son constantemente arrastrados por el fluido, por lo que queda todo el material expuesto de nuevo al ataque corrosivo. Este comportamiento conduce al proceso de corrosión generalizada, lo cual explica que las diferencias entre las velocidades de corrosión general y localizada en este segmento de la tubería sean menores, en comparación con las secciones anteriores.

La mayoría de las herramientas que permiten monitorizar la corrosión son colocadas en la parte inferior de las tuberías (posición 6), considerando que el agua fluye a través de esas posiciones y son los puntos más sensibles. No obstante, los resultados obtenidos en este trabajo muestran que este no es siempre el sitio adecuado para la monitorización de la corrosión ya que dependiendo del sistema, la corrosión ocurrirá en posiciones distintas. Por otro lado, el uso de inhibidores de corrosión filmicos es una práctica muy común empleada para mitigar los problemas de corrosión interna. En este sentido, es importante tomar en cuenta que el mecanismo de degradación presente en las líneas de transmisión de petróleo ubicada en el noreste de Venezuela es corrosión bajo depósito lo cual podría interferir con la acción del inhibidor aplicado.

4. CONCLUSIONES

El principal mecanismo de corrosión presente en las líneas de producción de crudo y gas ubicadas en el noreste de Venezuela es corrosión bajo depósito (por la presencia de agua, CO_2 , H_2S y arena), lo cual genera daños por picaduras en distintas zonas de la tubería. La hidrodinámica del fluido juega un rol fundamental en este sentido, tomando en cuenta la

ubicación de los daños, los cuales dependen del diámetro interno de la tubería. En la sección de ensayo de 154 mm de diámetro interno, los daños se registraron en las partes inferiores y medias de la tubería, como consecuencia de la deposición de sólido favorecida por el patrón de flujo presente en este sistema (flujo de transición principalmente estratificado), mientras que en las secciones de 102 y 52 mm, los daños más severos se encontraron en la parte superior de las tuberías, como consecuencia de un proceso de corrosión asistido por el fluido, que en este caso era flujo tipo tapón. En cuanto a la tubería de 27 mm de diámetro interno el proceso de corrosión fue generalizado, dada la presencia del flujo tipo burbuja y de las altas velocidades superficiales del fluido.

La distribución, magnitud y tipo de daños por corrosión son condicionados por el patrón de flujo presente en el sistema. En consecuencia, se pueden generar daños más severos en la parte superior de las tuberías, lo cual debe ser considerado para el diseño e instalación de un sistema de monitoreo eficiente. Así mismo, para la aplicación de sistemas de control de corrosión mediante el uso de inhibidores filmicos en estos sistemas, es importante tomar en cuenta la presencia del fenómeno de corrosión bajo depósito, lo cual podría interferir con la acción del inhibidor aplicado.

5. REFERENCIAS

- [1]. Kermany M.B., D. Harrop. SPE Prod Facil, 1996; 11: 186-190.
- [2]. De Waard C., Milliams D.E.. Corrosion. 1975; 31 (5): 177-181.
- [3]. Ikeda A., Ueda M., Mukai S. "CO₂ Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel". En: Proceedings del NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION83. California (EE.UU.): NACE International, 1983, No. 45.
- [4]. Dayalan E., De Moraes F.D., Shadley J.R., Shirazi S.A., Rybicki E.F. "CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow Under FeCO₃ Scale-Forming Conditions". En: Proceedings del NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION98. Houston (EE.UU.): NACE International, 1998, No. 51.
- [5]. Nesic S., Nordsveen M., Maxwell N., Vrhovac M. Corros Sci. 2001; (43): 1373-1392.
- [6]. Sun W., Nesic S., Papavinasam S., "Kinetics of

- Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Scale Precipitation in CO₂/H₂S Corrosion". En: Proceedings del 61st NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION NACExpo2006. California (EE.UU.): NACE International, 2006, No. 06644.
- [7]. Nesic S., Wang S., Fang H., Sun W., Lee J. K-L. "A New Updated Model of CO₂ / H₂S Corrosion in Multiphase Flow" En: Proceedings del NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION/2008. Louisiana (EE.UU.): NACE International, 2008, No. 08535.
- [8]. Zhang L., Lu M., Yang J. "Effect of pressure on wet H₂S/CO₂ corrosion of pipeline steel". En: Proceedings del NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION 2009. Georgia (EE.UU.): NACE International, 2009, No. 09565.
- [9]. Yap K.M., Srinivasan S., "Key Factors in Development of a CO₂/H₂S Corrosion Prediction Model for Multiphase Oil/Gas Production Systems". En: Proceedings del NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION 2010. Texas (EE.UU.): NACE International, 2010, No. 10374.
- [10]. Ikeda A., Ueda M., Mukai S. "Influence of Environmental Factors on Corrosion in CO₂ Source Well". En: Advances in CO₂ Corrosion, ed. Houston, TX (EE.UU.): NACE International, 1986, (Vol. II): 1-22.
- [11]. Norma ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, Vol. 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [12]. Norma NACE RP0775-2005, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, Item No. 21017: NACE International, 2005.
- [13]. Granados M. Nuevas Correlaciones para Flujo Multifásico. Reporte Técnico No. INT-EPPR/322-91-0001, 1991.
- [14]. Fontana, M.G. Corrosion Engineering, 3rd edition, Londres (Inglaterra): McGraw Hill Publication, 1986.
- [15]. Barnea D. Int. J. Multiphas Flow. 1986; 12 (5): 733-744.
- [16]. Taitel Y., Dukler A.E. AIChE J. 1976; 22 (1): 47-55.

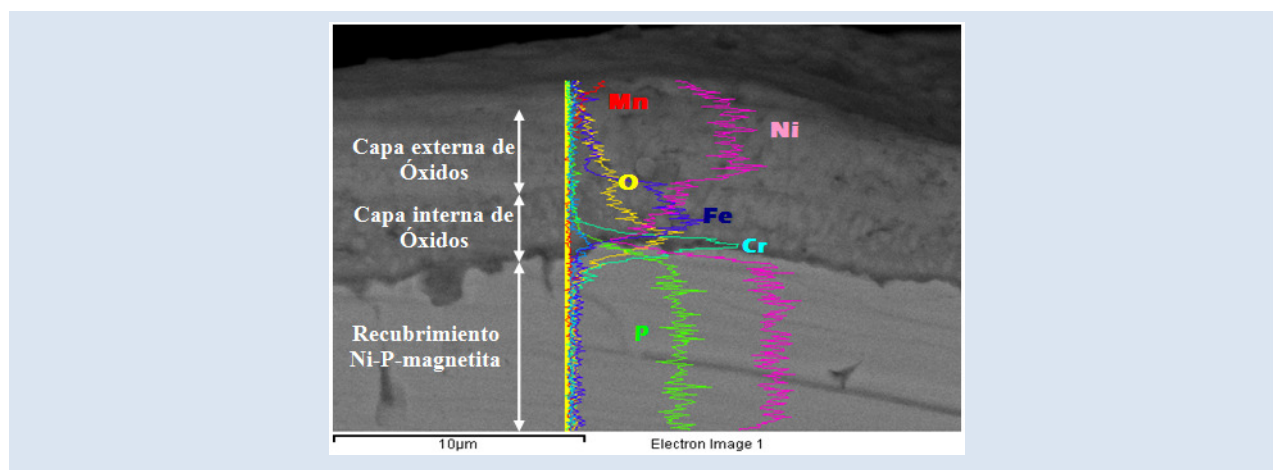
PREPARACIÓN Y EVALUACION MEDIANTE OXIDACIÓN CÍCLICA A 700°C DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS Ni-P Y Ni-P-MAGNETITA

Jacqueline Corredor Acuña^{1,*} y Félix Echeverría Echeverría²

1: Universidad de Pamplona, Km 1 vía a Bucaramanga, Pamplona, Norte de Santander, Colombia

2: Universidad de Antioquia, Calle 62 # 52-59, Medellín, Antioquia, Colombia

* e-mail: jacquelinecorredor@yahoo.com



RESUMEN

Se ha estudiado la resistencia a la oxidación cíclica a 700°C de los recubrimientos *electroless* Ni-P, Ni-P-magnetita pura y Ni-P-magnetita dopada con Al depositados sobre acero inoxidable. En los ensayos se observó que el acero desnudo perdió masa catastróficamente, mientras que las muestras de acero con los diferentes recubrimientos perdieron masa en cantidad mínima, exhibiendo curvas de crecimiento de óxido que siguieron leyes parabólicas sucesivas. Estudios de difracción de rayos X de los óxidos confirmaron que las fases con mayor concentración fueron, α -Fe₂O₃ sobre el acero desnudo, NiO sobre el recubrimiento Ni-P y NiMn_xCr_{2-x}O₄ (con $x = 0.2$ y 1) sobre los recubrimientos compuestos. Los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energías dispersivas mostraron que el conjunto de óxidos/recubrimientos evaluados obstaculizaron la difusión de oxígeno hacia el sustrato de acero.

Palabras Claves: oxidación cíclica, recubrimientos *electroless*, magnetita, acero inoxidable

PREPARATION AND EVALUATION BY CICLIC OXIDATION AT 700°C OF ELECTROLESS Ni-P AND Ni-P-MAGNETITE COATINGS

ABSTRACT

The cyclical oxidation behavior of the *electroless* Ni-P coating and of the Ni-P-pure magnetite and Ni-P-Al-doped magnetite composite coatings on stainless steel has been studied. During the tests, the bare steel lost mass catastrophically, whilst the samples of coated steel lost mass in a very small amount, showing oxide growth curves that agreed with successive parabolic laws. X-ray diffraction studies of the oxides confirmed that the phases with major concentration were α -Fe₂O₃ on bare steel, NiO on ENP and NiMn_xCr_{2-x}O₄ (with $x=0.2$ and 1) on composite coatings. The scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy analyses showed that both, the oxide scale and the coatings evaluated hindered the inward diffusion of oxygen towards the steel substrate.

Keywords: Cyclic oxidation, *electroless* coatings, magnetite, stainless steel.

1. INTRODUCCIÓN

Existen diversidad de tecnologías involucradas en el tratamiento de las superficies con el fin de prevenir la corrosión, en la mayoría de los casos la protección con recubrimientos se obtiene interponiendo una resistencia al paso de la corriente de corrosión e involucra el uso de sistemas de naturaleza muy amplia, pueden ser metálicos (electro-plateados, atomizados e inmersión), orgánicos (pinturas, polvos y otros), esmaltes vítreos, barreras térmicas, tecnologías mixtas y otros [1]. Con el desarrollo industrial y la consecuente necesidad de usar equipos y materiales más sofisticados, se ha visto la necesidad de desarrollar superficies de características especiales a costos competitivos. Entre estas tecnologías, indudablemente el proceso de plateado más importante actualmente, es el denominado “*electroless plating*”.

El procedimiento “*electroless plating*”, término inicialmente adoptado por Brenner y Ridell en 1954 [2] se inicia con una reducción selectiva de iones metálicos en la superficie de un sustrato catalítico que se encuentra inmerso en la solución acuosa de dichos iones, continuándose la formación del depósito sobre el sustrato mediante la acción catalítica del mismo depósito. Debido a que éste cataliza la reacción de reducción, el proceso de plateado se puede describir como un fenómeno autocatalítico. Por tanto, este proceso “sin electrodo” o autocatalítico no usa corriente eléctrica (como es el caso del electroplateado), sino un compuesto químico como agente donador de electrones.

Los recubrimientos “*electroless*” ofrecen características que los hacen muy valiosos, tales como alta resistencia a la corrosión y al desgaste, dureza, fácil aplicación y espesor uniforme en sustratos de forma compleja. Con este método se pueden obtener aleaciones con propiedades físicas y químicas específicas, así los recubrimientos *electroless* Ni-P con un alto contenido de fósforo ($P > 9\%w/w$) son reconocidos como anticorrosivos [3,4] y los que contienen menos del 5%w/w de P como duros y resistentes al uso y al desgaste [5].

La resistencia a la corrosión de la matriz ENP ha sido mejorada con la incorporación de partículas tales como $ZnSnO_3$, $Zn(PO_4)_2$ y $ZnSiO_3$ [6] y CeO_2 [7]. Debido a que la magnetita (Fe_3O_4) podría también aumentar la resistencia a la corrosión de los

recubrimientos *electroless*, por ser una de las fases finales estables en la oxidación del hierro pasivándolo, se depositaron recubrimientos *electroless* Ni-P y Ni-P-magnetita pura sobre un acero inoxidable, adicionalmente, como la resistencia a la corrosión de la magnetita se realiza cuando ésta se dopa con Al o con elementos de las tierras raras ya que así se reducen las tasas de difusión aniónica (es decir, del oxígeno hacia el sustrato) y las tasas de difusión catiónica (es decir, de los elementos del sustrato hacia la superficie) en condición de alta temperatura, fenómenos determinantes en la velocidad de corrosión de las aleaciones porque dificultan la difusión y reducen el estado de estrés de las películas de óxido formadas [8], se sintetizaron magnetitas en presencia de aluminio y se obtuvo el depósito Ni-P-magnetita dopada con Al. Los recubrimientos *electroless* recientemente se han empezado a estudiar en condiciones de alta temperatura y este estudio se realizó en el campo de la oxidación cíclica, 10 ciclos de 10h cada uno, a 700°C (temperatura a la que no existen reportes), con el objetivo de verificar y ampliar el campo de uso de estos depósitos. Lo anterior obedece a que de entre todas las estrategias para contrarrestar la corrosión y oxidación en caliente, los recubrimientos son la preferida, aún cuando se utilicen como sustratos aleaciones relativamente resistentes a este tipo de ataque.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La magnetita particulada se sintetizó mediante la técnica de co-deposición, ésta consistió en añadir a temperatura ambiente (20°C), 20 ml de solución de NaOH 1,5 M sobre 200 ml de una solución compuesta de $FeCl_3$ 0,2 M y $FeSO_4$ 0,1 M hasta la obtención de un precipitado negro preservando la temperatura baja por una hora, al cabo de este tiempo se añadieron 200 ml de solución de citrato de sodio 0,3 M y se dejaron en digestión (90°C) los óxidos por una hora. Por último, el precipitado se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad del agua proveniente de los lavados fuera igual a la del agua de entrada. En la síntesis del óxido en presencia de Al se utilizó una relación 30% molar así, $30\%M$ de $Al^{+3} = \text{moles } Al^{+3} * 100 / (\text{moles } Al^{+3} + \text{moles } Fe^{+3})$.

Especímenes de acero inoxidable con dimensiones de 4,5 mm * 3cm * 2cm fueron utilizados como material sustrato (los cupones fueron lavados con agua y jabón y desengrasados en acetona en un baño

de ultrasonido a temperatura ambiente y decapados con una solución de ácido clorhídrico al 50%v/v.). La composición química (% w/w) del acero fue, Cr: 14,4, Ni: 7,9, Mn: 1,5, Si: 0,6, C: 0,09 y Fe: balance. Los recubrimientos se obtuvieron con un baño *electroless* operado en las condiciones siguientes: cloruro de níquel (g/l): 21,2, hipofosfito de sodio (g/l): 24, citrato de sodio (g/l): 14, ácido láctico (ml/l): 28, ácido propiónico (ml/l): 2,2, T (°C): 90, pH = 4,5 y tiempo de deposición (h): 1.

El procedimiento para la obtención de los recubrimientos se inició con el calentamiento del baño hasta 90°C, alcanzada esta temperatura los cupones se sumergían (la reacción de evolución de hidrógeno típica de este mecanismo de deposición indicaba la formación del depósito *electroless*) e inmediatamente se adicionaba la dispersión de magnetita gota a gota durante el lapso de operación previsto para el baño (anticipadamente se dispersaban las partículas en agua por ultrasonido y la carga al baño fue de 2,5 g/l). El pH se mantuvo adicionando gradualmente una solución de NaOH. Por último, las muestras fueron lavadas en baño de ultrasonido y se observó la morfología de la superficie y la composición de los recubrimientos por microscopía electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersiva (SEM/EDS, modelo EDAX-1240, operado a 20kV), algunas muestras fueron seccionadas y montadas en resina para determinación de espesor y análisis de fases en sección transversal.

Los ensayos de oxidación cíclica se llevaron a cabo en un horno tubular de laboratorio durante 10 ciclos de 10h cada uno a 700°C. El equipo se programó para que la temperatura de ensayo se alcanzara en media hora y al cabo de las 10h, el enfriamiento fue lento, descendiendo suavemente la temperatura durante 6h hasta aproximadamente 250°C antes de temperarlas al ambiente en desecador. A las muestras provenientes de este ensayo también se les realizaron los análisis SEM/EDS anteriormente descritos.

La cristalinidad y composición de los recubrimientos y de las capas de óxido fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX, SIEMENS X PANalytical X'Pert PRO (Alemania) difractómetro con radiación Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) y filtro de níquel, bajo una intensidad de corriente de 35mA con una tensión de 40kV) en el rango 2 θ de 20-80°, con un ángulo rasante $\alpha=1,5^\circ$. La intensidad

se registró con una velocidad de 0,6°/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1- Caracterización de los óxidos de hierro.

Los patrones de difracción de rayos X de la magnetita pura y de la magnetita sintetizada en presencia de Al se comparan en la Figura 1, ésta demuestra que ambos patrones son iguales, lo que indica que el Al se incorporó en el cristal de la magnetita y por tanto, se podría afirmar que se obtuvo magnetita dopada con Al. Además, fases de posibles sub-productos tales como óxidos de aluminio o de hierro no se detectaron, lo que demuestra la pureza de la fase sintetizada, magnetita dopada con Al.

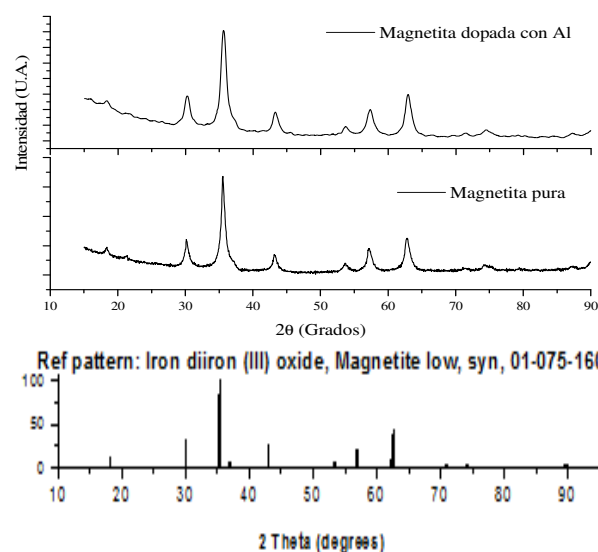


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la magnetita pura y magnetita dopada con Al.

También, se determinó el tamaño de los cristales mediante la fórmula Scherrer: tamaño cristalino (promedio) = $K * \lambda / (B_{\text{struct.}} * \cos\theta)$. Donde, $B_{\text{struct.}}$ describe el ancho estructural, que es la diferencia en el ancho integral entre un estándar (B_{std}) y la muestra analizada. K describe el factor de forma cristalino, λ describe la longitud de onda usada y θ describe el ángulo de incidencia. B_{std} es el ancho obtenido desde una muestra estándar, en la que no puede exhibir ningún defecto estructural. Los estándares empleados para esta aplicación fueron obtenidos calentando las mismas muestras (magnetita pura y dopada) durante 1h a 900°C en atmósfera inerte. Con el procedimiento descrito, los tamaños cristalinos de la magnetita pura y magnetita

dopada con Al fueron 143Å y 390Å, respectivamente.

En las micrografías TEM de las magnetitas se observaron partículas aglomeradas (Figura 2), efecto que se debe a la naturaleza magnética del óxido. La magnetita pura tenía un tamaño de partícula de 10-20nm y la magnetita dopada con Al exhibió un tamaño de 20-40nm, aproximadamente. La morfología de las nanopartículas puede ser descrita como semi-redondeada y el tamaño no fue uniforme.

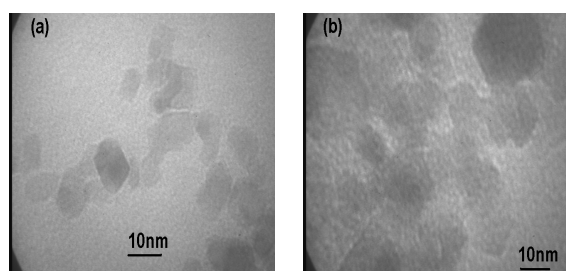


Figura 2. Micrografías TEM de (a) magnetita pura y de (b) magnetita dopada con Al.

3.2- Caracterización de los recubrimientos antes del ensayo de oxidación

Con respecto a la superficie de los recubrimientos, se pudo observar que ésta estaba libre de defectos tales como huecos o poros, con una morfología típica de nódulos en "coliflor" (figura 3), estructura ampliamente reportada como la estructura amorfa de los recubrimientos Ni-P [6, 7, 9].

Mediante análisis SEM, se determinó que la velocidad de deposición de la aleación Ni-P fue aproximadamente el doble de la velocidad de los recubrimientos compuestos, las velocidades fueron en promedio de 18µm/h (Ni-P) y 10µm/h (recubrimientos compuestos) (Figura 4), por tanto, cuando se depositaron las muestras de recubrimientos compuestos para la oxidación cíclica, el baño *electroless* se operó durante 2h, siendo los espesores aproximados de los recubrimientos ensayados de 23 µm (aleación binaria) y de 18 µm (aleaciones compuestas). La tasa de deposición de los recubrimientos compuestos disminuyó debido a que la absorción de partículas en sitios catalíticamente activos de la superficie del sustrato reducen la superficie disponible para la deposición *electroless*.

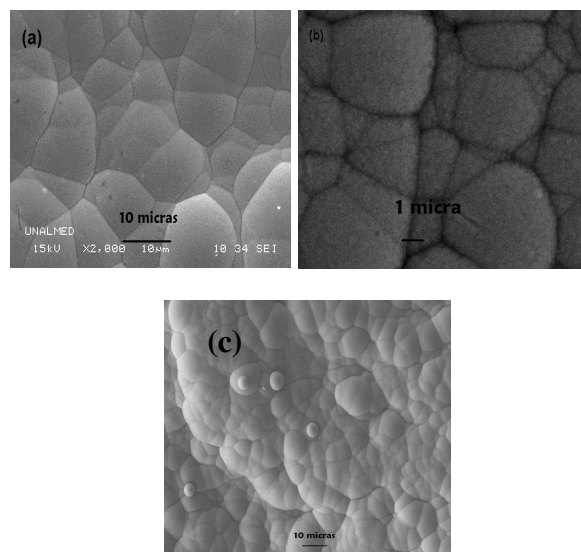


Figura 3. Morfología superficial de los recubrimientos: (a) Ni-P, (b) Ni-P-magnetita pura y (c) Ni-P-magnetita dopada con Al.

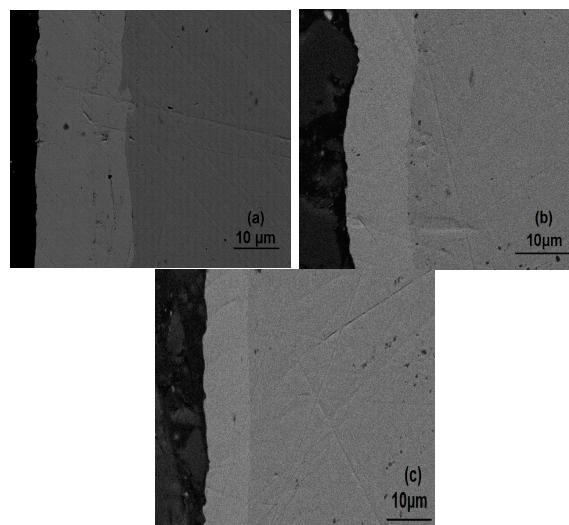


Figura 4. Sección transversal de los recubrimientos: (a) Ni-P, (b) Ni-P-magnetita pura y (c) Ni-P-magnetita dopada con Al.

Tanto el análisis elemental como las imágenes SEM de los recubrimientos compuestos demostraron la incorporación exitosa de las nanopartículas, éstas se distribuyeron homogéneamente en la matriz Ni-P como se puede deducir de la concentración uniforme de hierro observada dentro de los recubrimientos (ver Tabla 1 y Figura 5). La concentración de fósforo mayor del 9%(%w/%w) de los recubrimientos, los caracteriza como resistentes a la corrosión y aunque en los recubrimientos compuestos, las concentraciones de Ni y P

disminuyeron levemente con la presencia de los óxidos, ellos exhibieron una concentración elevada de P como para conservar la resistencia a la corrosión.

Tabla 1. Análisis EDS de los recubrimientos.

Recubrimiento	Concentración(%w/w)			
	Ni	P	Fe	O
Ni-P	88	12		
Ni-P-magnetita pura	87	8.1	3.2	1.7
Ni-P-magnetita dopada Al	86.5	9.2	3.1	1.2

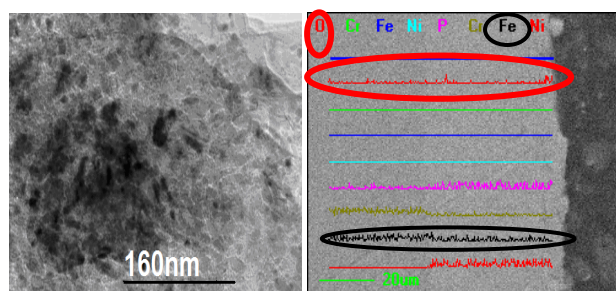


Figura 5. Micrografía TEM y barrido en línea de la composición en la sección transversal del recubrimiento Ni-P-magnetita dopada con Al.

3.3- Caracterización de los recubrimientos después de la prueba de oxidación cíclica (10 ciclos x 10 h / 700°C).

3.3.1.-Morfología superficial y análisis de DRX de las capas de óxido.

Después de la prueba de oxidación cíclica, el color plateado semi-brillante de los especímenes antes de la exposición cambió a un color entre gris y azul oscuro. Una capa adherente de óxidos se observó en las muestras del acero recubierto, mientras que en el acero desnudo crecieron óxidos no adherentes que continuamente se desprendieron en cantidad alarmante en forma de partículas de tamaño muy fino.

La Figura 6 presenta la morfología superficial de las muestras con tratamiento térmico, se observaron estructuras cristalinas sobre todas las superficies de los recubrimientos, el tamaño de los cristales en los recubrimientos Ni-P, Ni-P-magnetita pura y Ni-P-magnetita dopada con Al fueron alrededor de 2-4µm, 2µm y 0,6 µm, respectivamente, mientras que en el acero desnudo se observaron nódulos semejantes a “granos de maíz”, formaciones reconocidas como la morfología de las fases de óxidos de hierro a saber, hematita y magnetita [10].

También se observó que las fases cristalinas precipitadas eran compactas y estaban libres de grietas o cavidades (lo que indica que no volatilizaron), lo que redundó en la capacidad protectora de las mismas, que los tamaños de grano son grandes (entre 0,7µm - 4µm) debido a que el enfriamiento lento favoreció el crecimiento del grano y la eliminación de posible porosidad y que no eran conductoras eléctricamente.

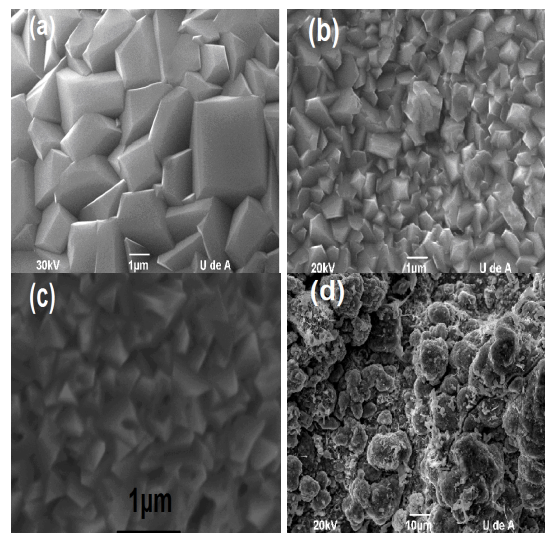


Figura 6. Morfología superficial de las muestras expuestas a oxidación cíclica: (a) Ni-P, (b) Ni-P-magnetita pura, (c) Ni-P-magnetita dopada con Al y (d) acero desnudo.

Con respecto al análisis de DRX de las capas de óxidos, el ajuste Rietveld reveló que las fases formadas en mayor concentración sobre los recubrimientos Ni-P, Ni-P-magnetita pura, Ni-P-magnetita dopada con Al y sobre el acero desnudo fueron NiO, $\text{NiMn}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$, NiMnCrO_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente. La Figura 7 corresponde a los patrones de los espectros de difracción de rayos X y la Tabla 2 a las composiciones de las capas de óxidos. Se debe precisar que los picos de las cromitas ($\text{NiMn}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$ y NiMnCrO_4), el óxido de cromo y de la ferrita (NiFe_2O_4) están muy próximos entre sí, por tanto, la ferrita y el óxido no se indicaron en los espectros y donde se señalaron los picos de las cromitas se involucraron los de la trevorita y el óxido de cromo. Realmente, fueron los análisis EDS los que revelaron la presencia de la fase rica en níquel, hierro y oxígeno (trevorita) dispuesta en capa separada de las fases ricas en níquel, cromo, hierro, manganeso y oxígeno (cromitas), siendo éstas las fases internas como se

verá más adelante y fue a partir de los mencionados análisis que se fundamentaron los ajustes de los espectros de DRX.

Los óxidos sobre el recubrimiento Ni-P exhibieron alta concentración de NiO (68%), mientras, que los depositados sobre los recubrimientos compuestos presentaron baja concentración de dicho óxido (9,5%-26%). Por otro lado, la concentración de cromitas fue baja en los óxidos sobre el Ni-P (17%)

en comparación de la concentración sobre los recubrimientos compuestos (35%-42% de cromitas). Los óxidos crecidos sobre el acero desnudo se caracterizaron por desprendimiento catastrófico y alta concentración de hematita (87%). Adicionalmente, se observó que también se formó óxido de cromo sobre el acero, pero en cantidad mínima (2%) como para ofrecer protección al sustrato.

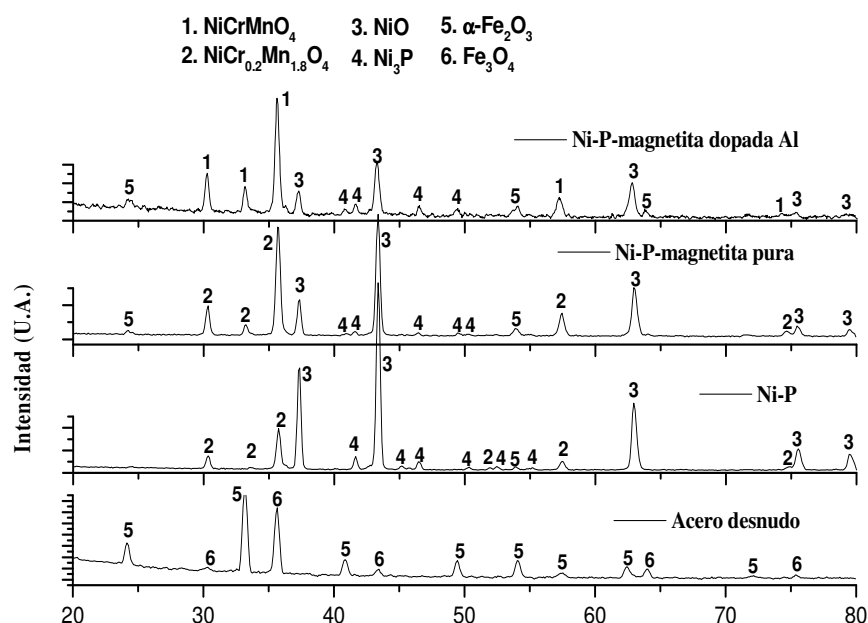


Figura 7. Espectros de difracción de rayos X de las capas de óxido en las muestras provenientes del ensayo de oxidación cíclica.

Tabla 2. Composición de las capas en las muestras provenientes del ensayo de oxidación cíclica: (1) Ni-P, (2) Ni-P-magnetita pura, (3) magnetita Ni-P-dopada con Al y (4) acero desnudo.

Productos de oxidación (%w/w)	1	2	3	4
NiO (Óxido de níquel)	68,1	26,3	9,5	
Ni ₃ P (Fosfuro de níquel)	7,6	16,3	5	
NiMnCrO ₄ (Cromita de Ni y Mn)			42,4	
NiMn _{0.2} Cr _{1.8} O ₄ (Cromita de Ni y Mn)	17,4	35		
NiFe ₂ O ₄ (Trevorita)	11,1	12,3	18,1	
α- Fe ₂ O ₃ (Hematita)		7	20,2	86,8
Fe ₃ O ₄ (Magnetita)				11,3
Cr ₂ O ₃ (Óxido de cromo)	2,1	3,1	4,8	1,8

Como se determinó, en las condiciones de estudio los recubrimientos condujeron a la formación de

cromitas ya que éstas no crecieron sobre el acero desnudo. Si bien, éste contiene todos los elementos

(Ni, Cr y Mn) para la formación de las fases protectoras descritas, aquellos no se encuentran en la proporción (o en cierto nivel crítico) que se requieren para la formación de óxidos protectores. Se ha observado que por debajo de este nivel crítico (en aleaciones comerciales resistentes a la oxidación) se forman óxidos de crecimiento rápido (menos protectores) y además, se incrementa la oxidación interna de la especie más reactiva [11], particularmente, sobre el sustrato desnudo se observó el crecimiento rápido de hematita y oxidación interna, ambos fenómenos indican que el hierro fue la especie más reactiva.

3.3.2.-Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas.

Las secciones transversales (Figuras 8a-8c) del sustrato con los diferentes recubrimientos indicaron que las capas de óxido tenían un espesor uniforme de 2µm, fueron homogéneas, compactas, exhibieron

plasticidad, eran adherentes y estaban compuestas de Ni, P, Mn, Cr y O, por otro lado, se puede afirmar que los componentes del sustrato, tales como Mn, Cr, Fe y Si difundieron en los recubrimientos y precipitaron como óxidos sobre las superficies. En cuanto a los recubrimientos, se puede afirmar que el Ni difundió en el sustrato, mientras que del P no se puede decir lo mismo, lo que sí se observa es que después de la oxidación, los espesores de los dos elementos no son idénticos, esta diferencia se puede atribuir a que con el calentamiento se precipitan Ni y Ni₃P (fases plenamente identificadas durante la cristalización de recubrimientos Ni-P [12]), que por su naturaleza tienen diferente velocidad de difusión, es así que, el Ni difundió y oxidó, mientras, que el P como Ni₃P no difundió (o si lo hizo fue en mínima cantidad al quedar libre como producto del equilibrio $\text{Ni}_3\text{P} \leftrightarrow 3\text{Ni} + \text{P}$) y por tanto, permaneció “fijo” al cristalizar en dicha fase.

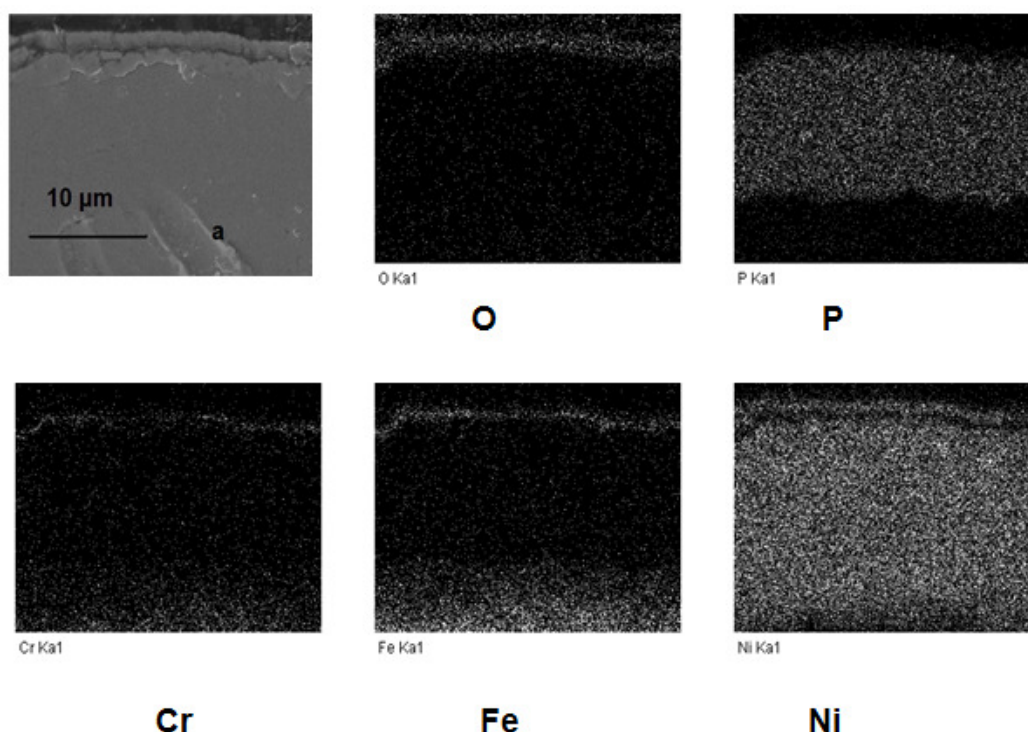


Figura 8.a. Mapeos elementales después de oxidación cíclica de la sección transversal de acero recubierto con Ni-P.

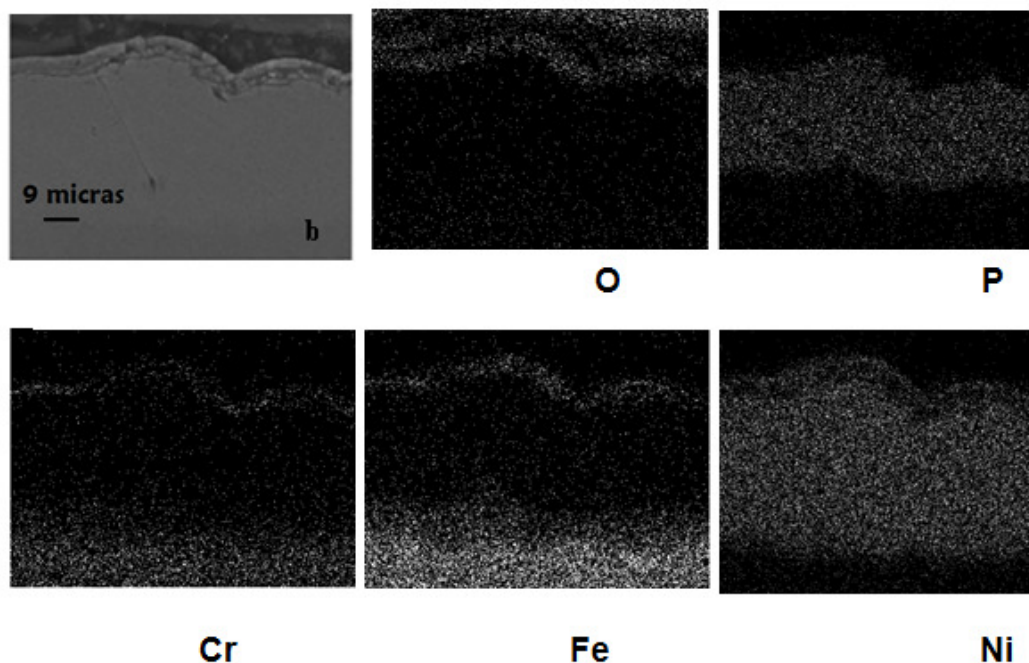


Figura 8.b. Mapeos elementales después de oxidación cíclica de la sección transversal de acero recubierto con Ni-P-magnetita pura.

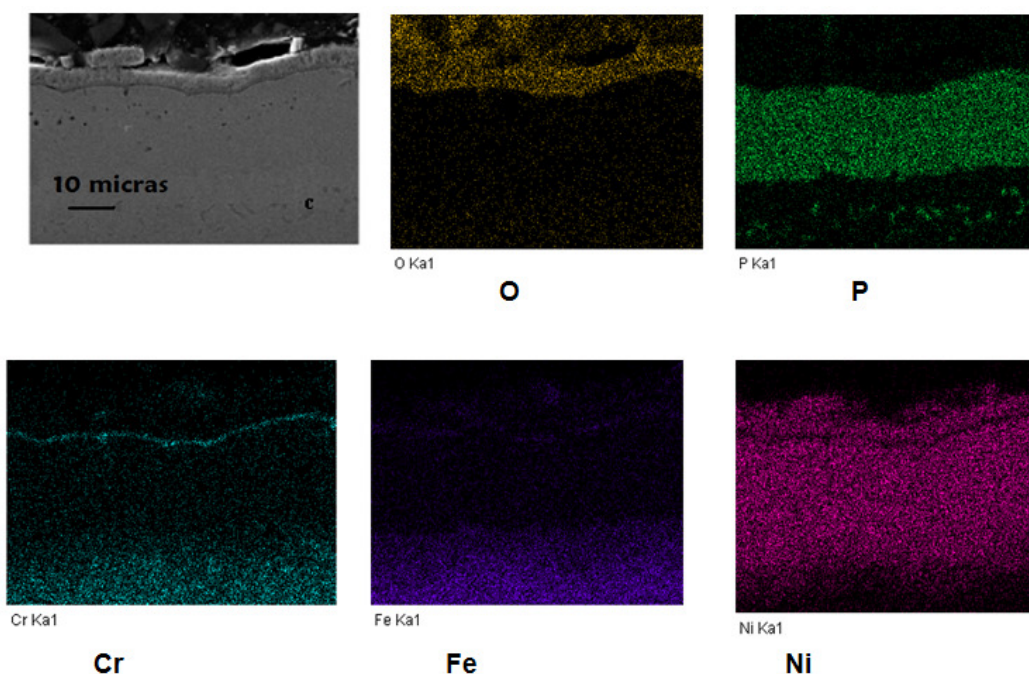


Figura 8.c. Mapeos elementales después de oxidación cíclica de la sección transversal de acero recubierto con Ni-P-magnetita dopada con Al.

Explorando a lo largo de las secciones transversales, se observó que los recubrimientos expuestos al calentamiento conservaban sus características

iniciales de ser densos y libres de grietas o fisuras (éstas se presentan cuando existe tensión mecánica o diferencias en los coeficientes de expansión térmica

entre los recubrimientos y el sustrato) a través de las cuales el oxígeno ataca al sustrato y que los óxidos precipitados conservaron su integridad preservando de la oxidación al conjunto recubrimiento/sustrato.

De acuerdo con el análisis elemental mediante barridos en línea en la sección transversal del recubrimiento Ni-P (Figura 9), se determinó que la capa de óxidos estaba segregada en dos capas, cada una de aproximadamente 1 μm de espesor, así, se observó una capa externa de óxidos rica en Ni y O y una capa interna que a su vez se subdividió en otras dos regiones (hubo inmiscibilidad de fases en la región analizada en el barrido en línea) que se pueden describir como una primera región adherida al recubrimiento rica en Cr, Ni y O y como una segunda región rica en Fe y O y que se ubicó entre

la capa externa (Ni y O) y la región de óxidos adheridos al recubrimiento. Sin embargo, análisis adicionales en línea (tanto en el recubrimiento Ni-P como en los recubrimientos compuestos) revelaron miscibilidad completa entre las regiones (de la capa interna de óxidos) descritas. En conclusión, los análisis en línea revelaron que los óxidos formados en la capa interna presentaron miscibilidad relativa. Con difracción de rayos X fue posible identificar como NiO la fase que compone a la capa externa y como $\text{NiMn}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$, NiMnCrO_4 , NiFe_2O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ las fases de las capas internas y es esta disposición de las fases la que le confirió carácter no conductor a la capa de óxidos, ya que el NiO (ubicado en la capa externa) es no conductor.

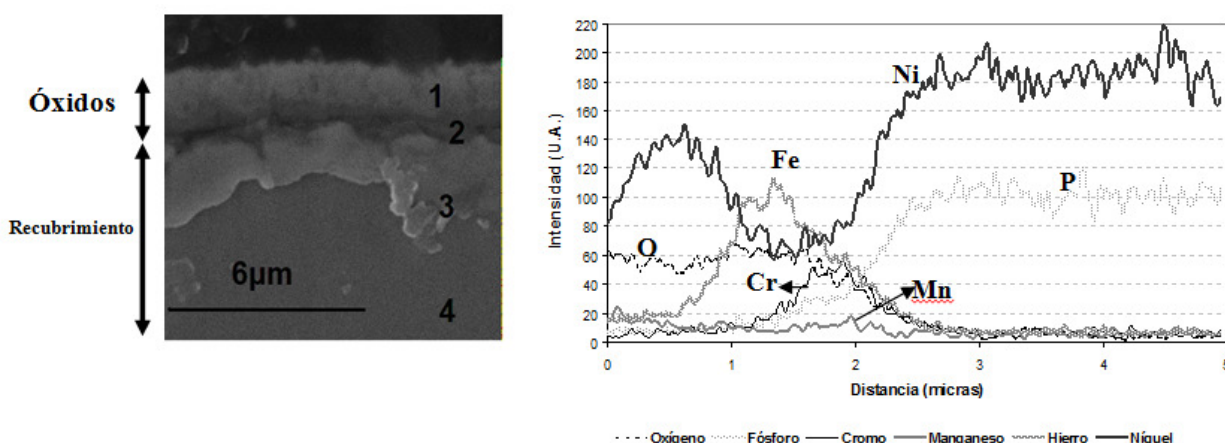


Figura 9. Análisis en línea de la sección transversal del recubrimiento Ni-P después de la oxidación cíclica.

Con respecto a la difusión del oxígeno se puede afirmar, que éste no pudo atacar al acero porque si bien la capa externa de la capa de óxidos no ofreció barrera a su paso, la capa interna de óxidos sí dificultó la difusión del O_2 y de tal manera, que al llegar al recubrimiento la concentración de éste no fue significativa, por tanto, los recubrimientos propiciaron la formación de capas protectoras y así impidieron la oxidación del sustrato.

Con el objetivo de observar la concentración de cada elemento en las capas de óxidos de los recubrimientos, se realizaron varios microanálisis EDS como los numerados en la micrografía del depósito Ni-P (Figura 9 y Tabla 3), para este caso se puede ver que la capa de óxido ofreció barrera a la difusión de oxígeno, la concentración de éste se

redujo de 24,2% en la capa externa de óxido hasta el 2,7% en el límite óxidos/recubrimiento y finalmente, desapareció en el recubrimiento. La concentración de Ni en la capa fue alta, entre 68,7-53,1%, mientras que la concentración de P fue muy baja, su presencia se detectó sólo en la capa interna de los óxidos en una concentración de 3,5%. Por último, con respecto a la composición del recubrimiento (punto 4), se observó que el Ni decayó de 88% (en el estado antes de la oxidación cíclica) a 83%, mientras que el P aumentó desde el 12% (antes de oxidación cíclica) al 17%, estas variaciones en las concentraciones del Ni y P confirmaron los fenómenos de difusión anteriormente descritos, en el sentido que mientras que el Ni difundió, el P no lo hizo y por tanto,

cuando la concentración de Ni disminuyó, la de P aumentó.

De la observación de las composiciones de los recubrimientos compuestos y las capas respectivas (Tabla 3), se puede afirmar que hubo procesos de difusión desde los recubrimientos (Ni) y desde el sustrato (Fe, Cr, Mn y Si) y también, oxidación de estas especies. También, se puede afirmar que en las aleaciones, el Ni de los recubrimientos compuestos redujo su concentración debido a la difusión, mientras que el P no difundió ni volatilizó (el P_2O_5 puede volatilizar a $360^\circ C$ [13]). Este último fenómeno se puede descartar porque los óxidos no mostraron cavidades que lo revelaran. El fósforo se halló únicamente en la capa interna de los óxidos y en cantidad mínima, posiblemente correspondió al Ni_3P de los recubrimientos de la interfase óxido/recubrimiento. Respecto a la difusión de oxígeno, se observó que la capa interna (rica en Ni y Cr) actuó como barrera para que éste se difundiera. Finalmente, se puede agregar que producto de las interacciones acero/recubrimiento se originaron fases protectoras en mayor concentración en las aleaciones compuestas que en la aleación Ni-P. Con respecto al efecto del dopado de la magnetita, se observó que sobre el recubrimiento de magnetita dopada con Al la concentración de cromitas fue mayor, aunque sobre el recubrimiento con magnetita pura creció la cromita mas rica en Cr. Como se verá posteriormente, los resultados de las pruebas de oxidación determinarán, el recubrimiento que ofreció mayor protección.

Con relación al acero desnudo oxidado (Figura 10), se determinó que el espesor de la capa varió entre 2-4 μm , aproximadamente. El microanálisis indicó que los óxidos eran ricos en Fe, O y Cr con trazas de Mn, Ni y C (Tabla 2). También, se observó oxidación interna del sustrato lo que indicó el carácter no protector de los mismos.

Por todo lo anteriormente descrito se concluye que el Cr_2O_3 , el $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$ y el $NiMnCrO_4$ fueron las fases que confirieron adherencia y carácter protector a la capa de óxidos y que las fases ricas en Fe ($NiFe_2O_4$, $\alpha-Fe_2O_3$ y Fe_3O_4 , ver Figura 9) y el NiO no ofrecieron barrera a la difusión del oxígeno. Existen reportes que coinciden con la observación de este estudio en el sentido que el NiO no ofrece barrera a la difusión del O_2 , aunque Haugsrud. R. et al estableció que a $T < 1000^\circ C$ la cinética de la oxidación del Ni está limitada por el transporte

hacia el exterior de este elemento en la red del óxido (a través de las dislocaciones y límites de grano) y no por la difusión hacia el interior del O_2 [14].

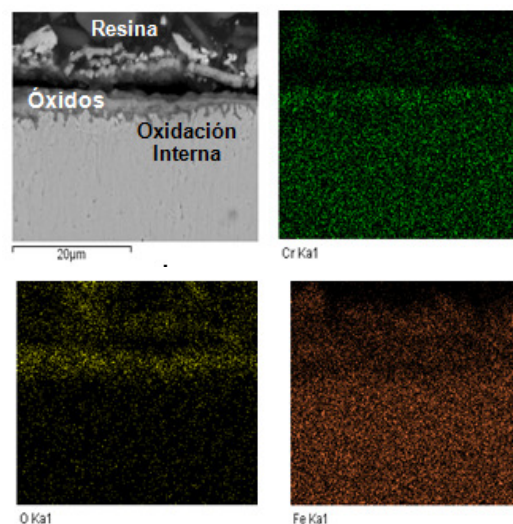


Figura. 10. Micrografía de la sección transversal del acero desnudo oxidado y mapeos elementales correspondientes.

Finalmente, la miscibilidad relativa observada entre cromitas y ferritas en algunas líneas de barrido en la sección transversal de las muestras, se puede explicar desde el punto de vista que las primeras son espinelas normales y las segundas son espinelas inversas, Zienmiank [15] determinó la curva solvus de estas fases y observó que a $700^\circ C$ eran inmiscibles dentro de cierto rango de concentraciones.

3.4- Cinética de crecimiento de los óxidos.

La figura 11 muestra las curvas de velocidad de crecimiento de las capas de óxido. Aquellas revelan que las muestras de acero recubierto ganaron masa debido a la formación de óxidos y perdieron masa debido al desprendimiento y calcinación de los mismos. Así, la variación neta de la masa es producto de los efectos combinados de estos procesos.

En las aleaciones ternarias, la capa de óxido creció rápidamente durante las primeras 10-20h y al cabo de este tiempo el crecimiento fue muy suave, por tanto, el perfil en su totalidad no se pudo ajustar en una sola de las leyes reconocidas. Por otro lado, en la aleación Ni-P se observó ganancia de peso en las primeras 10h, a continuación no presentó cambio

(10-30h) y a partir de este lapso se inició una pérdida progresiva de peso (en cantidad muy pequeña), que finalizó a las 70h de la prueba, lo anterior indica que sobre las aleaciones ternarias crecieron fases “protectoras” a mayor velocidad que sobre el recubrimiento Ni-P, siendo muy favorable

la incorporación de óxidos de hierro en la matriz binaria. En el acero desnudo se determinó pérdida de masa en forma catastrófica, los óxidos no fueron adherentes y la velocidad de oxidación no se estabilizó durante la prueba.

Tabla 3. Análisis EDS (%w/w) de los recubrimientos y capas después de la oxidación cíclica a 700°C (CE: Capa externa, CI: Capa interna).

Elemento	Ni-P				Ni-P-magnetita pura			Ni-P-magnetita (Al)			Acero desnudo
	C.E. (1)	C.I. (2)	Recubrimiento (3)	(4)	C.E.	C.I.	Recubrimiento	C.E.	C.I.	Recubrimiento	
O	24,4	21,2	2,7		9,5	4,3		22,4	17,2	2,7	32,7
P		3,5	16,9	17,1		4,4	15		0,2	17	
Cr	0,9	5,3			0,6	11	0,62		5,9		8,7
Mn	1	1,3			2,5			1			
Fe	4	15,6	1,1		7,2	34,3	3,6	5	31,7	2,5	55,9
Ni	69,7	53,1	79,2	82,9	78,3	46	78,8	71,1	43,8	75,1	2,7
Si					1,9		2,2	0,5	1,5	2,7	

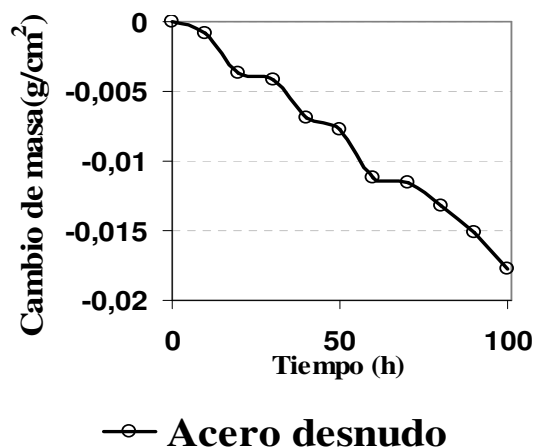
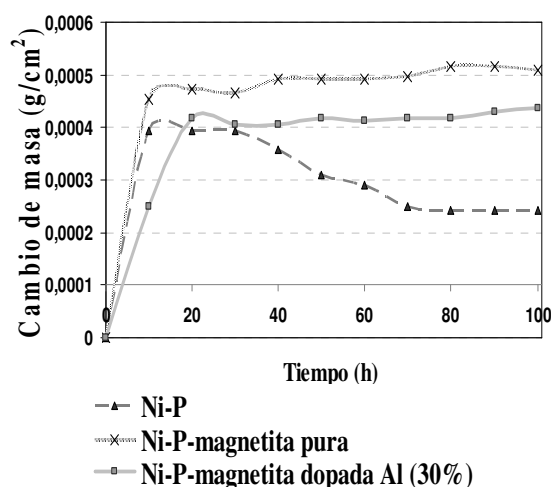


Figura 11. Curvas de oxidación en aire de las aleaciones y del acero desnudo.

Con el fin de verificar la ley que describe el crecimiento de los óxidos, en la figura 12 se presentan los perfiles de las curvas $(\Delta \text{masa} / \text{área})^2$ Vs tiempo, se pueden observar dos porciones lineales (entre 10 y 20h dependiendo del recubrimiento, se observa el cambio en las pendientes) que demuestran una velocidad de crecimiento de los óxidos de acuerdo a la ley parabólica, es decir, predominaron los efectos

difusivos en el crecimiento de los óxidos [16]. Las constantes k_p se reportan en la tabla 4. Observando la existencia de las dos velocidades descritas, se deduce que en los estados iniciales de calentamiento (durante la primera etapa de crecimiento en la ley parabólica) se formaron Cr_2O_3 y las cromitas, fases que ofrecieron protección contra la oxidación y que propiciaron una segunda etapa parabólica de crecimiento muy suave.

En la Tabla 4 se puede ver que el recubrimiento de Ni-P-magnetita dopada con Al presentó las menores velocidades de oxidación en cualquiera de las tendencias parabólicas, lo que indica que sobre esta aleación se formaron las fases protectoras en mayor concentración, a saber de acuerdo con los análisis Rietveld, la suma de los porcentajes de cromitas y óxido de cromo en los recubrimientos Ni-P-magnetita (Al), Ni-P-magnetita pura y Ni-P fueron, respectivamente, 53, 32,3 y 19,5 (%W/W). Aunque también se debe agregar que en el primer estado de oxidación las k_p conservaron entre sí los mismos órdenes de magnitud.

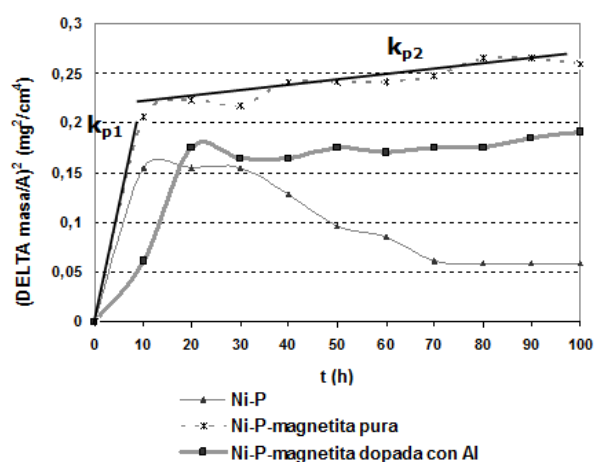


Figura 12. Gráfica del cuadrado de la pérdida de masa/área Vs tiempo para el acero recubierto oxidado a 700°C en aire, en la que se observa que el crecimiento de óxidos siguió leyes parabólicas sucesivas.

Tabla 4. Constantes de oxidación parabólica ($W^2 = k_p \times t$) de la oxidación cíclica en aire a 700°C del acero recubierto.

Recubrimiento	Constantes	
	$k_{p1} (g^2 / cm^4 \cdot s)$	$k_{p2} (g^2 / cm^4 \cdot s)$
Ni-P	$4,44 \cdot 10^{-12}$ $t < 10h$	-
Ni-P-magnetita pura	$5,83 \cdot 10^{-12}$ $t < 10h$	$1,67 \cdot 10^{-13}$ $t > 10h$
Ni-P-magnetita (Al)	$2,89 \cdot 10^{-12}$ $t < 20h$	$5,56 \cdot 10^{-14}$ $t > 20h$

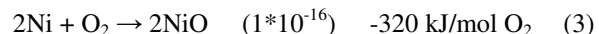
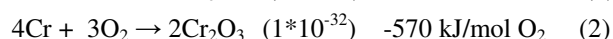
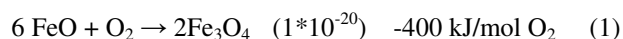
Por todo lo anteriormente descrito es evidente que las espinelas ($NiMn_{0,5}Cr_{1,5}O_4$ y $NiMn_{0,2}Cr_{1,8}O_4$) formadas sobre las aleaciones ternarias fueron muy protectoras. Esta característica se debe a que los coeficientes de difusión de cationes y aniones de dichas espinelas son más pequeños que los coeficientes de los óxidos que las originan. Por otro lado, la velocidad de difusión del oxígeno en el acero fue más rápida que la velocidad de formación

del óxido de cromo, lo que originó condiciones no protectoras y por tanto, la fase obtenida (y desprendida) en alta proporción desde el sustrato fue la hematita.

El recubrimiento de Ni-P-magnetita pura ganó 0,04%w, el de Ni-P-magnetita dopada con Al ganó 0,035%w y la aleación Ni-P perdió 0,033%w (porcentajes medidos con respecto a la masa inicial). El acero perdió aproximadamente 0,25 mg/cm² (esto equivale a perder 1,6% de masa).

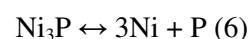
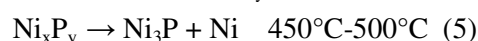
3.5- Mecanismo de crecimiento de los óxidos.

Como se puede ver de los análisis Rietveld, sobre los recubrimientos se formaron películas complejas en su composición porque los diferentes óxidos son estables a diferentes presiones parciales de oxígeno y tanto la presión parcial como el potencial en el equilibrio varían a través de las películas de óxidos, es así que a 700°C se tienen los siguientes valores de presión parcial de O₂ (en atmósferas) y ΔG para algunos óxidos identificados en este estudio:



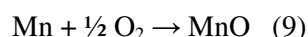
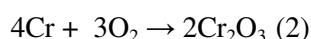
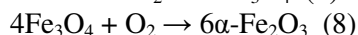
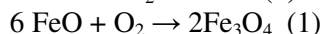
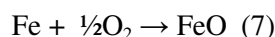
De acuerdo con los anteriores valores, tanto el Fe, Ni y Cr son afines al oxígeno debido a los ΔG negativos, siendo el NiO el óxido menos afín con el O₂ y el Cr₂O₃ el mas afín, adicionalmente, las fases finales formadas están en equilibrio a presiones de oxígeno muy bajas con respecto a las 0,21 atm del O₂ en el aire, por tanto, en las condiciones de este estudio las fases estables son las oxidadas. A continuación se describe el mecanismo de reacción propuesto:

Con el calentamiento de las muestras se inician las reacciones de cristalización de los recubrimientos, se ha reportado que la transformación amorfa a cristalina de las aleaciones Ni-P se inicia a los 330°C formando NixPy y termina entre los 450°C-500°C con la cristalización y precipitación de Ni y Ni₃P, el mecanismo (ecuaciones 4-6) comúnmente aceptado es [10]:

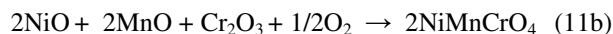
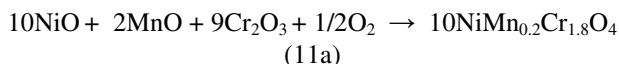
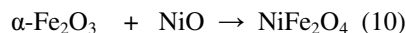


Se puede suponer que el NiO sería el primer óxido precipitado como producto de la reacción (3) y adicionalmente, debido a que Ni elemental se encuentra disponible desde el inicio del proceso, fruto de la naturaleza misma del recubrimiento Ni-P, se presume que dicha reacción aparte de ser la primera, se inició con el calentamiento, lo que dio lugar a una capa de NiO de mayor espesor de entre todas las fases precipitadas.

Con el transcurrir del calentamiento, el oxígeno difundió a través de los bordes de grano del NiO alcanzando a la superficie del recubrimiento, que a su vez había sido alcanzada por los componentes del acero tales como Fe, Cr y Mn mediante procesos difusivos, lo que dio lugar a la reacción de estos elementos con el oxígeno para nuclear y crecer en los óxidos respectivos, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃ y MnO. Se propone la sucesión de reacciones que dieron lugar a la formación de las diferentes fases y que se lleva a cabo en estado sólido ya que se cumplen las condiciones de un proceso de tales características, como son temperatura y superficie específica altas.



En la medida que se forman, todos los óxidos descritos (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO, Cr₂O₃ y NiO) reaccionaron entre sí, dando origen a nuevas especies tales como trevorita (NiFe₂O₄) y las cromitas NiMn_{0.5}Cr_{1.5}O₄ y NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O₄.



Con respecto al mecanismo es necesario añadir que:

- La reacción 11b se llevó a cabo en las aleaciones Ni-P y Ni-P-magnetita pura, mientras, que la reacción homóloga para el recubrimiento Ni-P-magnetita dopada con Al es la 11a. Las reacciones 4-10 son comunes para todas las aleaciones.
- Los átomos de Ni producto de la descomposición

de Ni₃P oxidaron dando lugar a la formación de NiO, mientras que los átomos de P de esta descomposición reaccionaron con Ni formando nuevamente Ni₃P (reacción 6).

- El fósforo puede sublimar directamente o como P₂O₅ (este óxido sublima a 360°C) mediante las siguientes reacciones: $5\text{Ni}_3\text{P} + 2.3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}_{12}\text{P}_5$, 3NiO , $\text{Ni}_{12}\text{P}_5 + 6\text{O}_2 \rightarrow 12\text{NiO} + 5\text{P}$ y $\text{Ni}_{12}\text{P}_5 + 49/2 \text{O}_2 \rightarrow 24\text{NiO} + 5\text{P}_2\text{O}_5$, sin embargo, debido a que en las aleaciones se determinó P en gran cantidad, se estima que la capa actuó como una barrera evitando la entrada de oxígeno (la oxidación del P) y por tanto, estas reacciones no se incluyeron en el mecanismo. Adicionalmente, en la morfología superficial de las aleaciones oxidadas no se observaron cavidades que comprobaran la sublimación del fósforo.

- Óxidos tales como SiO₂ y Al₂O₃ no se identificaron en las capas, posiblemente se presentaron, pero en una cantidad muy pequeña y no fueron detectados por el equipo. Por tanto, las reacciones de formación de estas fases no se incluyeron.

- FeO no se halló en las películas de óxidos, probablemente debido a que con el enfriamiento lento, la wustita descompone en magnetita e hierro.

- En los óxidos sobre los recubrimientos no se determinó magnetita, porque ésta durante la etapa de calentamiento (hasta los 1400°C) constituye una fase intermedia para la formación de hematita [17], por tanto la reacción (8) se desplazó a la derecha en este mecanismo.

4. CONCLUSIONES

Mediante el proceso *electroless* se recubrieron probetas de acero inoxidable con aleaciones Ni-P y Ni-P-óxidos de hierro que se expusieron a oxidación cíclica a 700°C. Sobre los recubrimientos oxidados se formaron fases protectoras identificadas como Cr₂O₃, NiMn_{0.5}Cr_{1.5}O₄ y NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O₄. Sin embargo, en los recubrimientos ternarios estas fases se obtuvieron en mayor concentración que en la aleación binaria Ni-P.

Las cinéticas de crecimiento de los óxidos revelaron dos etapas sucesivas que siguieron la ley parabólica, siendo la primera etapa de velocidad mayor que la segunda.

Sobre el acero desnudo no se formaron óxidos protectores. Debido a la difusión del oxígeno en el

sustrato se produjo la oxidación interna del mismo, con la consecuente producción de hematita, lo que condujo a la pérdida de peso en forma catastrófica.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales – CENM, bajo el contrato N° 043-2005 suscrito con Colciencias. Jacqueline Corredor Acuña agradece al Centro de Investigación de Materiales Avanzados - CIMAV (México) la pasantía doctoral realizada en ese centro.

6. REFERENCIAS

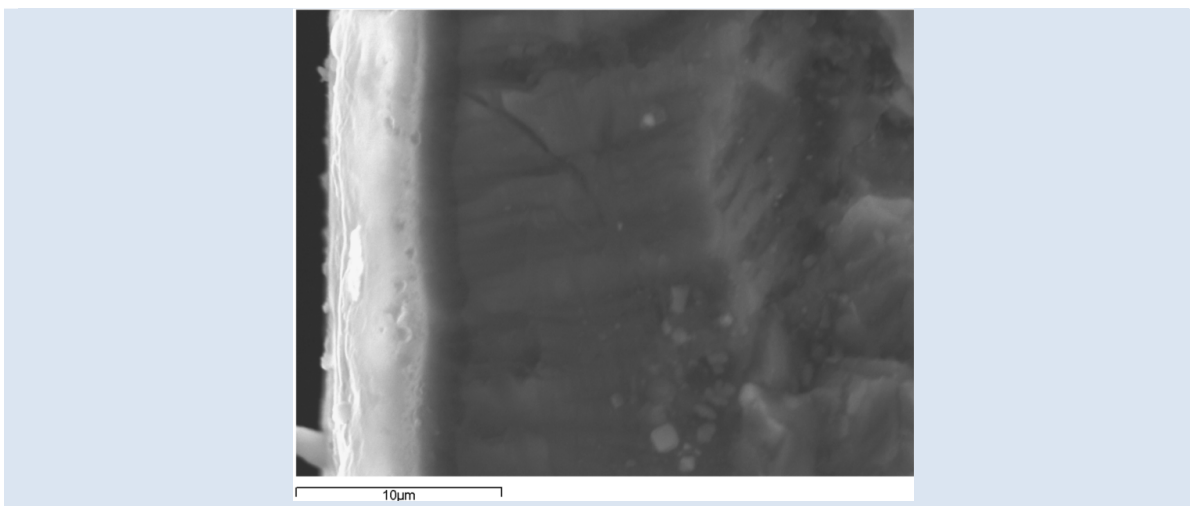
- [1] Almeida E. Ind. Eng. Chem. Res. 2001; 40 (1): 3-14.
- [2] Taheri R, Oguocha I, Yannacopoulos S. Wear. 2001; 249 (5-6): 389-396.
- [3] Abdel H, Shoeib MA, Hady H, Abdel Salam OF. Surf. Coat. Tech. 2007; 202 (1):162-172.
- [4] Crobu M, Scorciapino A, Elsener B, Rossi A. Elect. Acta. 2008; 53 (8): 3364-3370.
- [5] Hiratsuka K, Abe Y, Kawashima S. Wear. 2003; 255 (7-12): 910-916.
- [6] Tao P, Mei-Hua M, Fei-Bo X, Xin-Quan X. App. Surf. Sci. 2001; 181(3-4): 191-195.
- [7] Jin H, Jiang S, Zhang L. J. Rare Earth. 2009; 27 (1): 109-113
- [8] Pedraza F, Román E, Cristóbal MJ, Hierro MP, Pérez FJ. Thin Sol. Films. 2002; 414 (2): 231-238
- [9] Balaraju JN, Millath S, Rajam K. Sur. Coat. Tech. 2006; 201 (3-4): 507-512.
- [10] Das D, Balasubramaniam R, Mungole, MN. Mat. Sci. Eng. A. 2002; 338 (1-2): 24-32.
- [11] Pint B, Di Stefano J, Wright I. Mat. Sci. Eng. A. 2006; 415 (1-2): 255-263.
- [12] Sampath P, Kesavan P. J. Mat. Proc. Tech. 1996; 56 (1-4): 511-520.
- [13] Pfeiffer H, Tancrét F, Brousse T. Mat. Chem. Phys, 2005; 92 (2-3): 534-539.
- [14] Haugsrud R, Norby T, Kofstad P. Corr. Sci. 2001; 43 (2): 283-299.
- [15] Ziemiak SE, Hanson M. Corr. Sci. 2006; 48 (2): 498-521.
- [16] Soares Sabioni AC, Huntz AN, da Luz EC, Mantel M, Haut C. Mat. Res. 2003; 6 (2): 179-185.
- [17] Bedolla E, Aguilar EA, León CA. Rev. Metal. 2007; 161-172.

INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LAS CAPAS ANÓDICAS EN LA VIDA A FATIGA

Mar Toledano^{1}, Paula Torres¹, Mari Ángeles Arenas², Ana Conde²*

1: ETSI Caminos, Canales y Puertos, Universidad de A Coruña, España

2: Departamento de corrosión y protección. CENIM-CSIC, España

**e-mail: mar.toledano@udc.es*

RESUMEN

Se estudia la influencia del espesor del recubrimiento anódico en la respuesta a fatiga usando el ensayo de fatiga en flexión en cuatro puntos sobre probetas de sección plana. El material utilizado es una aleación de aluminio de alta resistencia AA7075-T6 decapada y anodizada en ácido sulfúrico. Los espesores del recubrimiento fueron de 2, 5 y 10 μm y para cada material se obtuvieron las curvas de isoprobabilidad S-N-P del 1%, 50% y 99% de probabilidad de fractura a fatiga. Los resultados muestran que con el aumento del espesor se reduce la dispersión de los resultados, en el intervalo de vida finita. Con respecto al material de 2 μm , los recubrimientos de 5 y 10 μm mejoran la respuesta a fatiga en el intervalo de vida finita y el límite de fatiga se incrementa en un 11% en la aleación con el recubrimiento de 10 μm respecto al material de referencia.

Palabras clave: Aleación de aluminio, Fatiga, Flexión en cuatro puntos, Anodizado.

INFLUENCE OF THICKNESS OF LAYERS ANODE IN THE FATIGUE LIFE

ABSTRACT

This paper studies the influence of the anodic coating thickness on the fatigue properties. Fatigue tests are carried out in four points bending on samples of rectangular section. The material used is aluminum alloy high-strength AA7075-T6 subjected to a sulfuric anodizing surface treatment. The coating thicknesses were 2, 5 and 10 μm . For each type of material were evaluated fracture curves SNP of 1%, 50% and 99% probability of fatigue fracture. The results show that with increasing thickness is reduced the dispersion of results in the range of finite life. Referring to the coating material 2 μm , the coatings 5 and 10 μm on the aluminum alloy improve the fatigue behavior in the range of finite life. Furthermore, fatigue limit increases by 11% in the alloy with 10 μm coating compared to the raw material.

Keywords: Aluminum alloy, Fatigue, Four point bending, Anodizing.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia utilizadas en componentes aeronáuticos trabajan en ambientes corrosivos, y en condiciones cíclicas de carga (fatiga). El recubrimiento de anodizado es un tratamiento clave como protección contra la corrosión y el desgaste [1-7], pero los estudios reportados en la bibliografía dan cuenta de un efecto perjudicial de los recubrimientos anódicos sobre el comportamiento a fatiga [8,9], debido a que la resistencia frente a cargas cíclicas está íntimamente ligada al acabado superficial de la pieza [10-12]. Además, el recubrimiento de la capa de óxido, siendo un componente esencialmente cerámico, tiene un comportamiento mecánico frágil por lo que puede fracturar con mayor facilidad que el material base (metal) bajo solicitaciones cíclicas de tensión [13]. En condiciones de fatiga, las pequeñas microgrietas generadas en el recubrimiento pueden propagarse por la interfase metal-óxido, y llegar hasta el metal base, causando notables reducciones en su resistencia [14,15].

Cuando el tipo de electrolito utilizado en el anodizado es ácido la película anódica que se forma en la superficie de la aleación es de tipo dúplex. Su tamaño y estructura dependen de las condiciones experimentales aplicadas en el anodizado de la aleación. En particular, para generar capas anódicas con distintos espesores es necesario modificar los parámetros que controlan el proceso electroquímico del anodizado. Como resultado de estos cambios, no sólo se consigue crecer la capa de alúmina sobre el aluminio, sino que además se provocan cambios en su estructura, en el acabado superficial de la aleación, y en consecuencia la resistencia a fatiga será susceptible de ser alterada con respecto a los datos tabulados para el material con un espesor convencional.

Son numerosos los trabajos en los que se pone de manifiesto que tanto el pretratamiento, como el tipo de baño electrolítico y el material base pueden modificar la estructura de la capa anódica [16-19] y alterar la respuesta del material base frente a la resistencia a fatiga [20,21]. Pero todavía son muy escasos los estudios enfocados a dilucidar la influencia del espesor del recubrimiento anódico en la respuesta a fatiga de los aluminios de alta resistencia. Los trabajos publicados que hacen referencia a este tipo de estudio [22-24] se realizaron con el ensayo de fatiga en flexión rotativa

(rotating bendig fatigue - RBF) donde se utilizan probetas de sección circular. En todos los casos los resultados indican que el aumento del espesor del anodizado provoca la reducción de la resistencia a fatiga de la aleación. Por ejemplo, Cirik y Genel [22] dan cuenta de una reducción del 40% en la resistencia a fatiga cuando se aumenta el espesor del anodizado de 6 a 23 μm .

En el presente trabajo los autores proponen como método experimental para evaluar la resistencia y límite a fatiga, el ensayo de fatiga en flexión en cuatro puntos (four point bending - 4PB). A diferencia de lo que ocurre en el ensayo RBF donde las probetas son de sección circular, cuando se utiliza la metodología 4PB las probetas sobre las que se realiza el crecimiento de la capa de alúmina son de sección plana. Los espesores propuestos para el estudio son de 2 μm , que se aproxima al espesor convencional utilizado en la industria aeronáutica, 5 y 10 μm , con objeto de analizar el efecto que produce duplicar el espesor del anodizado en las curvas S-N-P de fatiga.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material objeto de estudio es una aleación de aluminio del tipo Al-Zn-Mg, AA7075 en estado T6 cuya composición detallada se incluye en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química.

	Zn	Mg	Cu	Mn	Si	Fe	Cr	Ti
%wt	5.6	2.5	1.6	0.3	máx 0.4	máx 0.5	0.23	máx 0.2

La elevada solubilidad del zinc y del magnesio en el aluminio hace posible que con el tratamiento térmico T6 se forme una alta densidad de precipitados, del tipo MgZn_2 . Estos compuestos intermetálicos producen incrementos de dureza y resistencia mecánica muy superiores a las del material de partida sin tratamiento térmico. Las propiedades más destacadas, que determinan su uso en aplicaciones como componentes estructurales en la industria aeronáutica, se recogen en la Tabla 2.

Para esta investigación se optó por ensayar el material de referencia, sin ningún tratamiento superficial, y también analizar la influencia del pretratamiento de decapado previo al anodizado para dilucidar si este proceso puede alterar de manera importante la superficie del aluminio y

contribuir a la reducción de la respuesta a fatiga. El pretratamiento consiste en un desengrasado en etanol, un ataque durante 3 minutos en una solución de 20 g/l de hidróxido sódico y una limpieza ácida en ácido nítrico (30 ml/100 ml) durante 30 segundos.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de la aleación AA7075-T651

σ_{uts} (MPa)	σ_{ys} (MPa)	Dureza HB	E (GPa)	Elongación (%)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
570	505	150	71,7	11	29

σ_{uts} : Resistencia a la tracción; σ_{ys} : Límite elástico al 0,2%; E: módulo elástico; K_{IC} : Tenacidad de fractura en modo I.

Las capas anódicas se crecieron sobre probetas de sección rectangular utilizando una disolución 0,4 M de ácido sulfúrico 0,4 M a 35 °C, aplicando un voltaje constante de 20 V durante 5 minutos para las capas de 2 μ m de espesor. Las capas más gruesas, de 5 μ m y 10 μ m se obtuvieron aplicando un potencial en rampa de 4 V/min, desde 0 hasta 20 V, y después se mantuvo constante durante distintos periodos de tiempo hasta alcanzar el espesor deseado. La medida de los espesores se hizo con una sonda Fischerscope. En la Tabla 3 se recogen los diferentes tratamientos a los que se ha sometido la aleación AA7075-T6 objeto de estudio y la nomenclatura utilizada.

Tabla 3. Nomenclatura de los recubrimientos utilizados.

Nomenclatura	Recubrimiento
A7R	Referencia
A7PR	Sólo con pretratamiento
A7S2	Anodizado sulfúrico. Espesor de 2 μ m
A7S5	Anodizado sulfúrico. Espesor de 5 μ m
A7S10	Anodizado sulfúrico. Espesor de 10 μ m

Las probetas se obtuvieron a partir del material laminado suministrado por el fabricante, con espesor de 2 mm. Para los ensayos 4PB se mecanizaron con sección rectangular. Las dimensiones de las probetas se definieron a partir de las características geométricas fijadas para el dispositivo de ensayo y del espesor del material suministrado. En función de estos datos se mecanizaron probetas de ancho w, 19,5 mm y de longitud nominal, D, 74 mm, según se indica en la Figura 1.

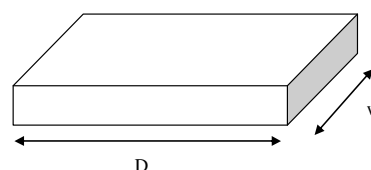


Figura 1. Geometría de las probetas.

El esquema del ensayo 4PF se presenta en la Figura 2. Los puntos de apoyo están separados una distancia L, de 45 mm, y la distancia t entre los dos puntos de carga se fijó en (2/3)L. Conforme a las dimensiones de las probetas y las magnitudes adoptadas en la definición de la geometría del dispositivo de ensayo, la relación entre el span interior, t, y el espesor, h, toma el valor de 15 y el cociente entre el span exterior L, y el ancho, w, es de 2,3.

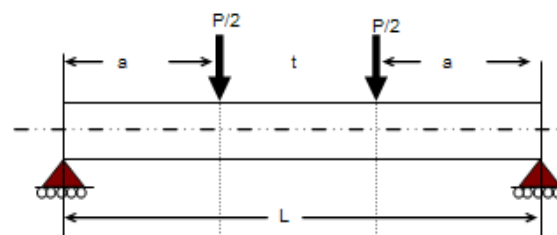


Figura 2. Esquema de ensayo en fatiga en flexión en cuatro puntos.

Con esta configuración el estado de esfuerzo más desfavorable se localiza en la superficie de la probeta, donde las tensiones alcanzan la máxima intensidad. El estudio de resistencia de materiales demuestra que en la superficie inferior, entre los dos puntos de carga, el material está sometido a un esfuerzo de tracción máximo uniforme, cuya magnitud está dada por la ecuación:

$$\sigma = \frac{3a}{wh^2} F \quad (1)$$

donde F es la fuerza aplicada, a la distancia entre los puntos de carga y apoyo, w es el ancho y h el espesor.

Los ensayos de fatiga 4PB se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universales servo-hidráulica Instron con un

controlador de torre Fast Track de la serie 8500. El programa empleado para el diseño de los ensayos es el software WaveMaker. La célula de carga de 5 kN está calibrada por patrones con trazabilidad a un laboratorio acreditado por la entidad UKAS del Reino Unido. Como resultado de estas calibraciones se determinó que la incertidumbre relativa del sistema de fuerza en todo el intervalo de medida es del 0,22%.

2.1 Ensayos estáticos de flexión

En primer lugar se caracterizaron mecánicamente las aleaciones de aluminio en condiciones estáticas para obtener la flexibilidad y el límite proporcional que se derivan del ensayo de flexión en cuatro puntos. El dato del límite proporcional se utilizó para establecer el intervalo de tensiones en el que el material se comporta elásticamente, y para definir los niveles de carga de los ensayos de fatiga. De esta forma, es posible asegurar que con los niveles de carga con los que se trabaja en fatiga el comportamiento del material está dentro del régimen elástico-lineal. Los ensayos estáticos de flexión se realizaron a temperatura ambiente, y en control de desplazamiento a la velocidad de 0,3 mm/min. Para la finalización del ensayo de flexión se impuso como límite un desplazamiento del actuador de 2 mm, debido a las características geométricas del dispositivo de flexión y al comportamiento plástico del material en las condiciones del ensayo. Con estos valores de desplazamiento y para la geometría de las probetas, las aleaciones de aluminio sufren una importante deformación plástica y el ensayo de flexión se transforma prácticamente en un ensayo de doblado.

2.2 Ensayos dinámicos de flexión

Los ensayos de fatiga se hicieron en control de carga aplicando una onda senoidal de amplitud constante con razón de carga $R = 0,1$, y frecuencia 15 Hz. Los niveles de tensión aplicados para los ensayos de fatiga se establecieron en función de un porcentaje del valor del límite proporcional, σ_p , obtenido en el ensayo estático de flexión en cuatro puntos. Debido a la gran dispersión que se obtiene en los ensayos de fatiga para niveles de carga próximos al límite de fatiga, se decidió ensayar cuatro probetas en cada nivel de carga. Por el contrario, para niveles altos de carga, igual o superiores al 50% del límite proporcional en flexión, la dispersión es notablemente inferior por lo que se realizaron tres

ensayos en cada nivel. Además, para trazar las curvas S-N-P se decidió elegir niveles de carga espaciados un 5%, cuando se trabaja con cargas bajas, para discernir con claridad el valor del límite de fatiga y para valores más elevados de carga, se comprobó que es suficiente con definir intervalos del 10%. Asimismo, para no ensayar en la zona de bajo número de ciclos, se descartaron los valores superiores al 70% del límite proporcional, donde debido a la elevada intensidad de las cargas que actúan, entran en juego factores plásticos que distorsionan el comportamiento elástico del material que representa la curva S-N. El intervalo de vida a fatiga cubierto en los ensayos osciló entre los 10^4 ciclos y los 2×10^6 ciclos.

Los datos experimentales fueron tratados estadísticamente utilizando la metodología de Maennig [25,26] y aplicada según queda definido en otras publicaciones de Monsalve *et al.* [21] para obtener las gráficas S-N-P (curvas S-N de probabilidad). De esta forma, para cada nivel de tensión, se define el número de ciclos hasta fractura para probabilidades del 1%, 50% y 99%. Finalmente los distintos puntos de probabilidad fueron ajustados con la ecuación hiperbólica (2).

$$(\log N - B) (\log S - D) = A \quad (2)$$

donde A, B y D son las constantes del ajuste.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos estáticos de flexión se realizaron para los 5 tipos de muestras: A7R, A7PCR, A7SA2, A7SA5, A7SA10. En la Figura 3 se muestra la gráfica obtenida para una probeta A7PR donde además de los datos experimentales se ha representado la recta y la ecuación de ajuste del tramo elástico-lineal.

La pendiente de esta recta es la rigidez inicial del material en flexión, y su inversa la flexibilidad. Se comprobó que ni el pretratamiento ni el anodizado afectan al comportamiento estático en flexión. El valor promedio de la fuerza proporcional se estableció en 1,9 kN y la flexibilidad inicial, C_0 , en 0,68 mm/kN. En particular, para las dimensiones de las probetas utilizadas en este trabajo, el valor de la tensión límite proporcional, σ_p , es de 548 MPa. Este valor define los niveles de carga en los ensayos dinámicos de flexión, y el valor de la flexibilidad se utiliza como referencia para determinar el avance de

la grieta de fatiga, de tal forma que el fallo del material se produce cuando la flexibilidad cíclica, C , satisfaga la ecuación:

$$C \geq C_{\text{crítica}} \quad (3)$$

definida la flexibilidad crítica como:

$$C_{\text{crítica}} = 1,10.C_o \quad (4)$$

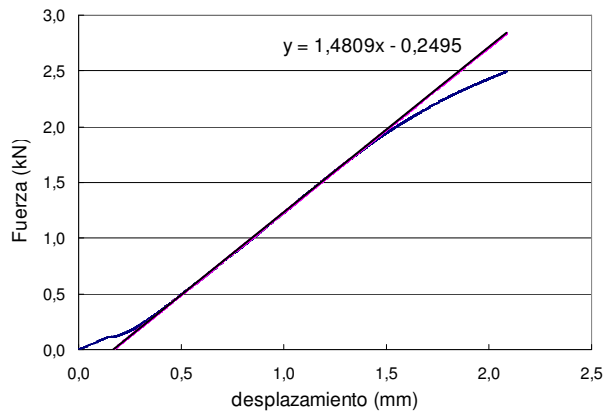


Figura 3. Gráfico tensión-desplazamiento en flexión estática en cuatro puntos.

Los ensayos dinámicos de flexión se realizaron en un intervalo de tensión ΔS comprendido entre 170 MPa y 384 MPa. En particular, los niveles de carga se eligieron tomando como referencia el 35%, 40%, 45%, 50%, 60% y 70% del límite proporcional. Se comprobó que en todos los casos por debajo del $0,30\sigma_p$ el número de ciclos hasta rotura superaba los 5×10^6 ciclos, y para niveles de carga de $0,70\sigma_p$, las roturas se producían para $(1-2) \times 10^3$ ciclos.

En las Figuras 4 y 5 se presentan los puntos de probabilidad del 1%, 50% y 99% asociados a los ensayos de fatiga de las aleaciones A7R, A7PR, material de referencia y pretratado, respectivamente. El eje de las ordenadas representa el intervalo de tensión cíclica y el eje de las abscisas el número de ciclos para una probabilidad de fractura del 50%.

A partir de los datos obtenidos por el ajuste estadístico de Maennig se trazaron las curvas S-N para una probabilidad de fractura del 50%. En la Figura 6 se presentan los ajustes comparativos de la resistencia y vida a fatiga de las aleaciones A7R y A7PR.

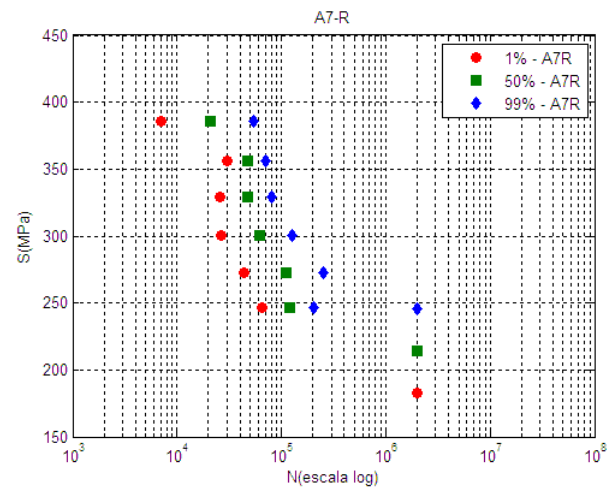


Figura 4. Aleación A7R. Puntos de probabilidad de fractura a fatiga

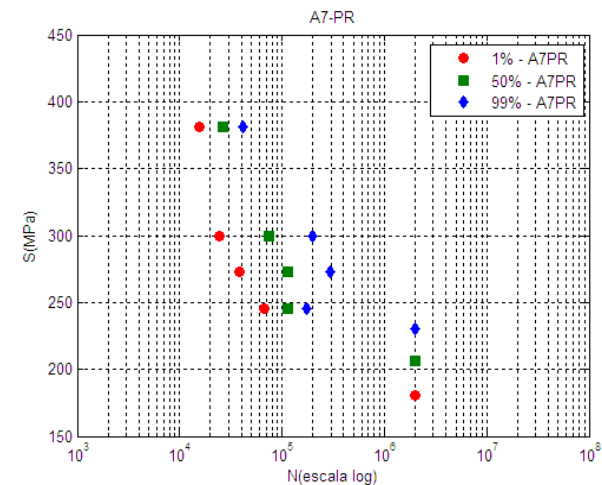


Figura 5. Aleación A7PR. Puntos de probabilidad de fractura a fatiga.

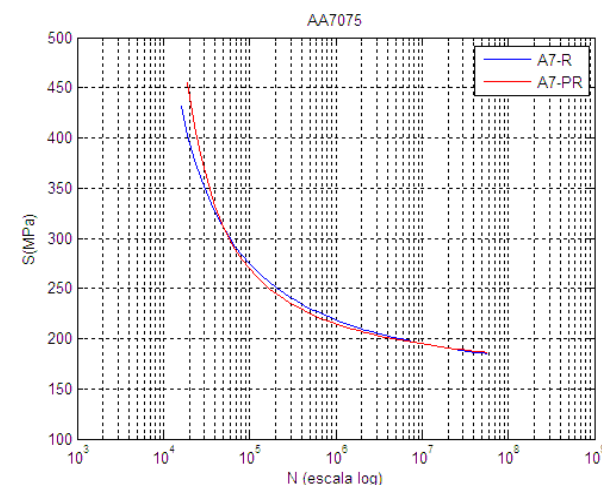


Figura 6. Curvas S-N para A7R y A7PR. Probabilidad de fractura del 50%

En esta gráfica se observa que el pretratamiento realizado sobre la aleación no influye en la respuesta a fatiga. Prácticamente los datos se solapan en todo el intervalo analizado. Para los niveles de carga más altos, la curva del material pretratado parece presentar mejor respuesta que el material de referencia, pero este efecto se debe a la mayor dispersión obtenida con la aleación de referencia, como se aprecia en la Figura 4. Esta dispersión tiene su origen en los defectos superficiales que puede presentar el material sin pretratamiento ni recubrimiento superficial y que actuarían como microgrietas que facilitarían la propagación de las grietas de fatiga.

En la Figura 7 se presentan las curvas S-N para una probabilidad de fractura del 50%. Corresponden al material de referencia, y a los materiales anodizados con los tres espesores de recubrimiento. Con objeto de dilucidar el comportamiento para un bajo número de ciclos, se ha analizado el comportamiento a fatiga de los materiales utilizando solamente el tramo comprendido entre 2×10^4 ciclos y 10^5 ciclos, que se ajusta por una ecuación lineal. Los resultados se muestran en la Figura 8. En ambas gráficas se observa que la respuesta a fatiga de la aleación con un anodizado convencional de 2 μm , disminuye la respuesta a fatiga del material (tanto en resistencia como en el valor del límite elástico), dato que está suficientemente corroborado en la literatura científica [10]. Sin embargo, en los datos presentados en la Figura 8 lo que se obtiene es que cuando aumenta el espesor de anodizado, de 2 a 5 μm , la resistencia a fatiga mejora sensiblemente con respecto a los valores obtenidos para el recubrimiento de 2 μm , aproximándose a la resistencia a fatiga del material sin recubrimiento superficial. En cambio cuando el recubrimiento alcanza un espesor de 10 μm se obtiene una nueva pérdida de capacidad resistente a la fatiga. Es decir, cuando se utilizan probetas anodizadas de sección plana se observa que es posible hablar de un espesor de recubrimiento óptimo con respecto a las propiedades de fatiga.

Otro aspecto importante que se presenta en la Figura 7 es el aumento del límite de fatiga según aumenta el espesor del recubrimiento, y que incluso se supera el límite de fatiga que se obtiene para el material de referencia. Las muestras anodizadas con un espesor de 2 μm presentan una reducción del límite de fatiga del 15% respecto de la aleación 7075 de referencia.

No obstante, para espesores de capa anódica de 5 μm , A7S5, el límite de fatiga se incrementa, alcanzando valores análogos a las de la aleación sin tratar, A7R. Finalmente, para espesores mayores de la capa anódica, del orden de 10 μm , A7S10, el límite de fatiga aumenta un 11% aproximadamente, lo que supone una mejora muy importante en la respuesta a fatiga de las aleaciones anodizadas, porque se amplía el intervalo de tensiones en el que es posible utilizar el material con la seguridad de que no se producirán fracturas por fatiga.

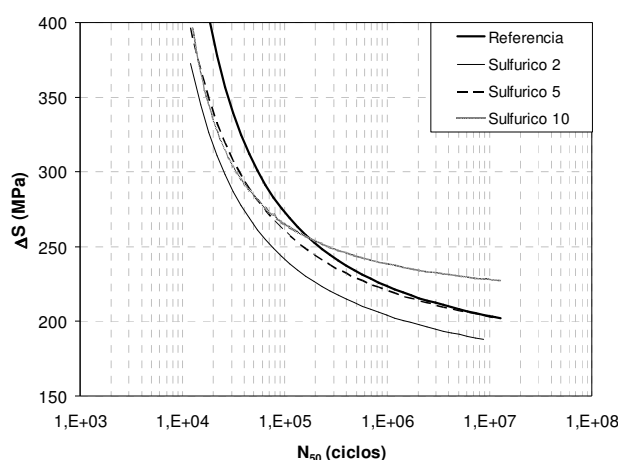


Figura 7. Curvas S-N para A7-S2, A7-S5 y A7-S10. Probabilidad de fractura del 50%.

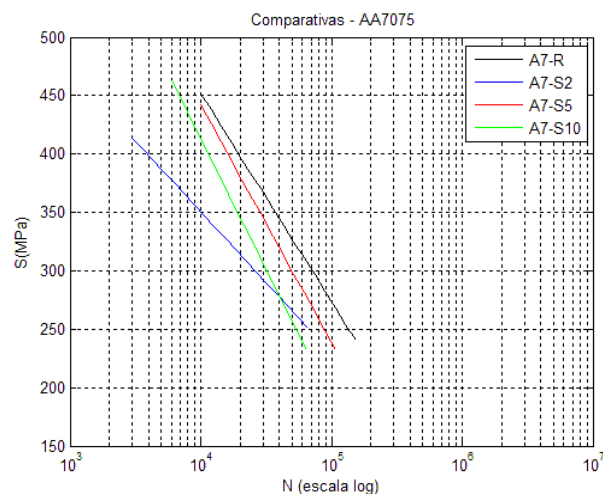


Figura 8. Resistencia a fatiga (50% de probabilidad de fractura) para la aleación de aluminio sin tratamiento superficial y con tres espesores de recubrimiento.

A diferencia de otros trabajos realizados por distintos autores, en relación a la influencia del

espesor de los recubrimientos sobre probetas de sección circular en la resistencia a fatiga, los ensayos de fatiga que se han llevado a cabo en este trabajo han sido realizados en probetas anodizadas con sección plana. Posiblemente este factor esté contribuyendo a la tendencia diferente observada en la respuesta a fatiga. Es necesario continuar con los estudios para dilucidar con más detalle este aspecto, pero todo parece indicar que cuando se utiliza una geometría de sección circular durante el anodizado es posible que se estén provocando distorsiones en la distribución uniforme de la capa anódica, favoreciendo la proliferación de grietas en la interfase recubrimiento/sustrato, por el desarrollo de tensiones residuales internas durante el crecimiento de la capa anódica [27]. En cambio, con el ensayo de fatiga en flexión en cuatro puntos las probetas sobre las que se realiza el anodizado son de sección plana y este factor favorece la reducción de variables que puedan alterar la homogeneidad de la capa de anodizado, optimizando el proceso de recubrimiento de los materiales utilizados para el análisis de la respuesta a fatiga con diferentes espesores de recubrimiento.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el pretratamiento realizado en la aleación A7075-T6 no influye en el comportamiento a fatiga de la aleación de aluminio.

Utilizando el ensayo de fatiga 4PB y probetas anodizadas de sección plana se observa que es posible encontrar un espesor de anodizado óptimo con el que la resistencia a fatiga para un bajo número de ciclos se aproxima a la del material sin tratamiento superficial. Además, el límite de fatiga crece con el espesor del recubrimiento, alcanzando valores por encima de los que presenta la aleación sin recubrimiento A7R.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Xunta de Galicia el apoyo y la confianza otorgadas para la ejecución de este proyecto de investigación, mediante la adjudicación de la subvención con código PGIDIT 09TMT011CT.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Ren J, Zuo Y. Surface and Coatings Technology, 2005; 191: 311-316.
- [2]. Li X, Nie X, Wang L, Northwood DO, Surface and Coating Technology, 2005; 200 (5-6):1994-2000.
- [3]. Rateick RG, Binkowski TC, Boray BC, Journal of Material Science Letters, 1996; 15 (15): 1321-1323.
- [4]. Sadeler R, Journal of Material Science Letters, 2006; 41: 5803.
- [5]. Eifert AJ, Thomas JP, Rateick RG, Scripta Materialia, 1999; 40: 926-936.
- [6]. Lonyuk B, Apachitei I, Duszczyk J, Surface and Coatings Technology, 2007; 201 (21):8688-8694.
- [7]. Camargo J, Voorwald H, Cioffi M, Costa MYP, Surface and Coatings Technology, 2007; 201 (24): 9448-9455.
- [8]. Sadeler R, "Effect of a commercial hard anodizing on the fatigue property of a 2014-T6 aluminium alloy". En: Journal of Materials Science Letters, Vol. 41, N°18. Springer Netherlands Ed. 2006.
- [9]. Camargo J, Voorwald H, "Influence of anodization on the fatigue strength of 7050-T7451 aluminium alloy". En: Fatigue and Fracture Materials Structure, 2007; 30: 993-1007.
- [10]. Forrest PJ, "Fatigue of metals". Addison-Wesley, USA. 1962.
- [11]. Rolfe ST, Barsom, JM, "Fracture & Fatigue control in structures", Prentice Hall, NJ, 1977.
- [12]. Suraratchai M, Kimido J, Mabru C, Chieragatti R, "Modelling the influence of machined surface roughness on the fatigue life of aluminium alloy". En: International Journal of Fatigue, 2008; 30: 2119-2126.
- [13]. Merati A, Eastaugh G, "Determination of fatigue related discontinuity state of 7000 series of aerospace aluminum alloys". En: Engineering Failure Analysis, 2007, 14: 673-685.
- [14]. Torres MAS, Voorwald HJC, International Journal of Fatigue, 2002; 24: 877-886.
- [15]. Camargo JA, Cornelis HJ, et al., "Coating residual stress effects on fatigue performance of 7050-T451aluminum alloy". En: Surface and Coating Technology, 2007; 201: 9448-9455.
- [16]. Thompson GE, Wood GC, "Corrosion Aqueous Processes and passive Films, Treatise on Material Science and Technology", V 23, Ed. J.C. Scully, Academic Press Inc., London, 205, 1983.
- [17]. Davies NC, Sheasby PG. "Anodic aluminium

- oxide film and method of forming it". EP 0 181 173 AL. Elsevier, 1986.
- [18]. García Rubio M, Ocon P, Curini P, Thompson GE, et al., Corrosion Science, 2010; **52**: 2219.
 - [19]. Dimogerontakis Th., Tsangaraki-Kaplanogou I, "The influence of certain sulfonic triphenylmethane dyes, as additives, on anodizing of aluminum in phosphoric acid", Thin Solid Films, 2001; 385 (1-2): 182-189.
 - [20]. Valencia N, "Estudio del Efecto del Anodizado en Aleaciones de Aluminio 7075 T735", Tesis de Ingeniero Aeronáutico. Academia Politécnica Aeronáutica, 2003.
 - [21]. Monsalve A, Páez M. et al. "S-N-P Curves in 7075 T351 and 2024 T3 aluminium alloys subjected to surface treatments". Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2007; 30: 748-758.
 - [22]. Cirik E, Genel K, "Effect of anodic oxidation on fatigue performance of 7075-T6 alloy", Surface and Coatings Technology, 2008; 202: 5190-5201.
 - [23]. Goetz JM, "Investigation of Coating Cracking and Fatigue Strength of 7050-T74 Aluminium alloy with Different anodizing coating Thickness". Honors Thesis. The Ohio State University. Ohio, USA. 2005.
 - [24]. Rateick RG, Binkowski TC, Boray BC, "Effect of hard anodize thickness on the fatigue of AA6061 and C355 aluminium", Journal of Materials Science Letters Vol.15. Pp. 1321-1323. Springer Netherlands Ed. August 1996.
 - [25]. Jürgen J, Wolfgang-Werner M, "Safe evaluation of fatigue data in the range of finite endurance". International Journal of Fatigue, Vol. 19, No 4, pp. 335-344. 1997.
 - [26]. Wolfgang-Werner M, "Planning and evaluation of fatigue tests". ASM 19, Fatigue And Fracture (ASM International). Pp. 303-313. 1996.
 - [27]. Camargo JA, Cornelis HJ et al. "Coating residual stress effects on fatigue performance of 7050-T7451 aluminum alloy", Surface and coatings technology, 2007; 201: 9448-9455.

SINERGIA EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x SOBRE FERRITAS Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄

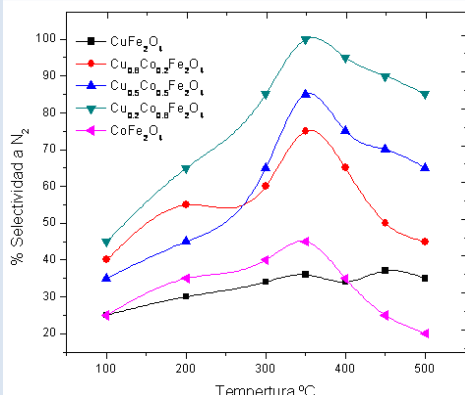
Sarah Briceño¹, Vicente Sagredo², Hector Del Castillo³

1: Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas 1020 A-Venezuela.

2: Laboratorio de Magnetismo. Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela

3: Laboratorio de Cinética y Catálisis. Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

* e-mail: sbriceno@ivic.gob.ve



RESUMEN

Nanopartículas de ferritas del tipo Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, se sintetizaron utilizando el método sol-gel de auto-combustión y se caracterizaron usando las técnicas: Análisis termo gravimétrico (TGA), Análisis térmico diferencial (DTA), Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía electrónica de transmisión (MET), Área superficial (BET), Espectroscopia de rayos X (XPS), Termo reducción a temperatura programada (TPR) y Termo desorción a temperatura programada (TPD). Las nanopartículas obtenidas con un tamaño promedio de 100 nm y de forma esférica, mostraron formación de conglomerados. Las pruebas catalíticas revelaron que las ferritas Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, son catalizadores eficientes para la Reducción catalítica selectiva de NO_x (RCS-NO_x), usando un hidrocarburo como agente reductor, alcanzando una conversión máxima de 40% de NO a 350°C y un 95% de selectividad hacia la formación de N₂ debido a la influencia de los metales Cu²⁺ y Co²⁺ sugiriendo la presencia de un efecto sinérgico en el sistema Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄.

Palabras Claves: ferritas, nanopartículas, Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, sol-gel, RCS-NO_x.

SYNERGY IN THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x OVER Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄ FERRITES

ABSTRACT

Ferrite nanoparticles of Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, were synthesized by sol-gel auto-combustion method and characterized using the techniques: Thermo gravimetric (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Surface area (BET), X-ray spectroscopy (XPS), Temperature programmed reduction (TPR) and Temperature programmed desorption (TPD). The obtained particles with an average size of 100 nm and spherical shape. The catalytic tests revealed that the Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄ ferrites are efficient catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x (SCR-NO_x), using a hydrocarbon as a reducing agent in the range of 250-450 °C, obtaining a maximum conversion of 40% NO and 95% selectivity towards the formation of N₂, suggesting the presence of a synergistic effect between Cu²⁺ and Co²⁺ in the system Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄.

Keywords: ferrites, nanoparticles, Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, sol-gel, SCR-NO_x.

1. INTRODUCCIÓN

Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), son una preocupación medioambiental mayor que está en los límites de aumento severos adoptados a nivel mundial. La Reducción Catalítica Selectiva de los NO_x, que usa un hidrocarburo como agente reductor (RCS-NO_x), se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras que permiten eliminar dichos óxidos [1].

Los óxidos de nuestro interés, con estructura espinela pertenecen a una clase de óxidos de fórmula química AB₂O₄, siendo A generalmente un catión divalente que ocupa un sitio tetraédral y B un catión trivalente que ocupa un sitio octaédral. En general las ferroespínelas se utilizan como sistemas catalíticos debido a su alta estabilidad y a sus propiedades catalíticas intrínsecas. Es conocido que la actividad catalítica de las ferroespínelas depende esencialmente de dos factores: El grado de sustitución del catión A y el grado de inversión de la ferrita. Es posible, además obtener variantes de la estructura espinela como la espinela inversa B[AB]O₄, donde la mitad de los cationes B ocupan sitios tetraédrales y la otra sitios octaédrales junto a los cationes A [2].

En los últimos años las nanopartículas de óxidos con estructura espinela, a las que se les incorpora metales de transición, han sido objeto de intenso estudio para posteriores aplicaciones industriales debido a sus propiedades magnéticas y catalíticas. Las nanopartículas de ferroespínelas se utilizan en una gran variedad de aplicaciones que incluyen la catálisis, dispositivos magnéticos, pigmentos, etc [3]. Se ha establecido [4] que las ferroespínelas binarias y ternarias son efectivas para un gran número de procesos industriales como; la oxidación de CO [5], la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos [6], descomposición de CO₂ [7], hidroxilación de fenol, reacciones de alquilación [8], producción de fenoles [9], entre otras.

Este trabajo se centra en estudiar el efecto sinérgico hacia la formación de N₂, observado en el sistema Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, al ser utilizado como catalizador en la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x (RCS-NO_x) usando un hidrocarburo como agente reductor.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los análisis de TGA y DTA se desarrollaron empleando un analizador térmico TA modelo Q600. El equipo utilizado para obtener los patrones de DRX fue un Difractómetro de polvo con goniómetro, Phillips PW-1250. Los análisis de MEB se lograron utilizando un Microscopio HITACHI S-250 sonda de Microanálisis EDX KEVEX tipo Delta III. Las imágenes de MET, se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-7000. Las áreas superficiales, se obtuvieron utilizando un sistema de adsorción de gases ASAP 2010 de Micromeritics. Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando un Espectrómetro de masas marca PFEIFFER VACUUM Omnistar TMGSD 301 O3 controlado por un software QuadstarTM 422 con capacidad de análisis cuantitativo.

2.2 Método

Las nanopartículas de ferritas Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, se sintetizaron usando el método sol-gel de auto-combustión. Los precursores utilizados en este método fueron: Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·6H₂O (Riedel de Haen 98%), C₆H₈O₇ (Scharlau 99%). Partiendo de una relación molar de 1:2 [Co^(II): Cu^(II): Fe^(III)], el ácido cítrico C₆H₈O₇ fue agregado en etanol en una relación 1:1 con respecto a la suma de los metales. La solución se neutralizó con hidróxido de amonio (NH₄OH), hasta llevarla a un pH 7. Esta mezcla fue calentada en un sistema de reflujo a 80 °C por 24 horas, con agitación constante hasta la formación del gel, que luego fue secado durante 24 horas en una estufa a 105 °C. Por último la muestra fue sometida a una rampa de calentamiento de 10°C/min, en una mufla, hasta 500 °C por 2 horas [10].

2.3 Estudios Catalíticos

Las pruebas catalíticas se realizaron haciendo pasar una mezcla de reacción con un flujo total de 18 mL/min a través del lecho catalítico. La mezcla de reacción se formó usando: C₃H₈: 2000 ppm, O₂: 5%, NO: 1000 ppm y Helio-gas como balance (ver Ec. 1)



Se utilizaron 100 mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U, en una atmósfera de oxígeno, a un flujo de 10 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 500 °C en el lapso de 1 hora.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de la Figura 1, confirman la estructura cúbica de tipo espinela para todos los sólidos ferríticos del tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [11]. En general para todas las ferritas se evidencian, picos definidos, de mediana intensidad, que corresponden con las barras del estándar reportado para la ferrita de cobalto obtenido de la base de datos JCPDS No. 00-001-1121.

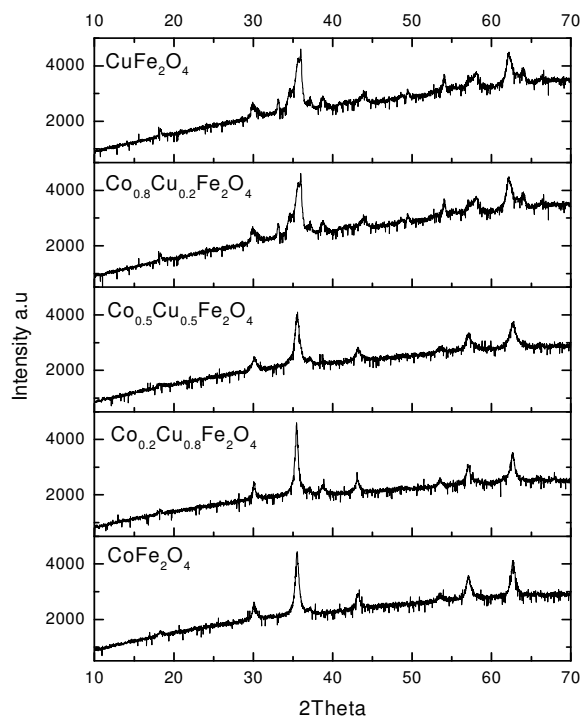


Figura 1. Patrones de difracción de a. CoFe_2O_4 , b. $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, c. $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, d. $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y e. CuFe_2O_4

El diámetro promedio de las nanopartículas se determino a partir del ancho medio del pico (311), usando la ecuación de Scherrer [11].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

donde D es el tamaño promedio de partícula, k es una función de forma la cual tiene un valor de 0.89, λ es la longitud de onda de la radiación ($\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$), β fue determinado de la integración del ancho medio del pico experimental y θ es el ángulo de incidencia. El tamaño promedio de las nanopartículas de ferrita se calculo a partir del ancho medio del pico de difracción (311) para las muestras calcinadas a 500°C se presenta en la Tabla I.

La morfología de las partículas se estudio usando MEB. En la micrografía de la Figura 2(a) se observa la presencia de conglomerados esponjosos y porosos, el pequeño tamaño de las partículas facilita la formación de conglomerados, además la humedad atmosférica contribuye a que este efecto aumente. Estos conglomerados se forman debido a la enérgica y rápida generación de gases durante el proceso de combustión [10].

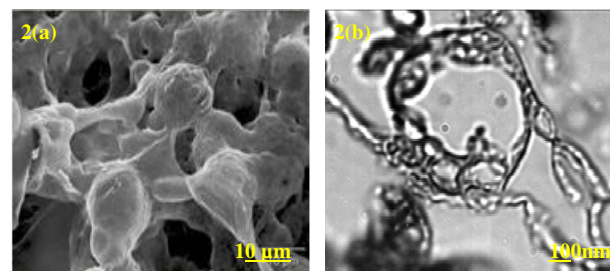


Figura 2. (a) MEB y (b) MET de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

En la Figura 2(b) se puede ver que las ferritas son partículas de forma esférica, con un tamaño promedio de 100 nm y se encuentran conectadas formando una especie de cadenas [12-14].

En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos del tamaño promedio de las ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, utilizando la técnica de MET y los resultados del área superficial por el método BET. A partir de estos valores se puede establecer que el área superficial de las nanopartículas de ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, es superior e incluso llega a ser el doble, que la de las ferritas CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 , lo que podría favorecer la reacción de RCS- NO_x , al ofrecer una mayor superficie de contacto en donde se lleve a cabo la reacción.

Tabla 2. Área superficial y Tamaño promedio de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Tamaño promedio (nm)
CoFe_2O_4	20	73
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	39	118
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	30	140
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	40	125
CuFe_2O_4	12	78

El pequeño tamaño y forma específica de las partículas investigadas determina una fuerte influencia de la superficie en sus propiedades físicas. Por lo tanto es conveniente realizar un estudio concerniente con el estado químico de los elementos constituyentes de la superficie de las partículas. Un método para lograr dicha información es la Espectroscopia de rayos X (XPS).

En la Figura 3, se presentan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Cu2p de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4 . Allí se puede notar, que la ferrita (c) CuFe_2O_4 muestra a señal principal a la más alta energía $933,4 \pm 0,2$ eV que corresponde a Cu2p. En el caso de la ferrita (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ el pico principal corresponde a Cu2p y aparece a $933,8 \pm 0,2$ eV en este espectro se puede ver que la intensidad y la posición del pico correspondiente a Cu2p no cambia con el contenido de Co, esto indica que la densidad de electrones del Cu sigue siendo la misma. En general en la Figura 3 se observa una buena intensidad satélite alrededor de 933 eV en todos los valores de x de las ferritas (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 , indicando que la valencia del cobre es Cu^{2+} [15].

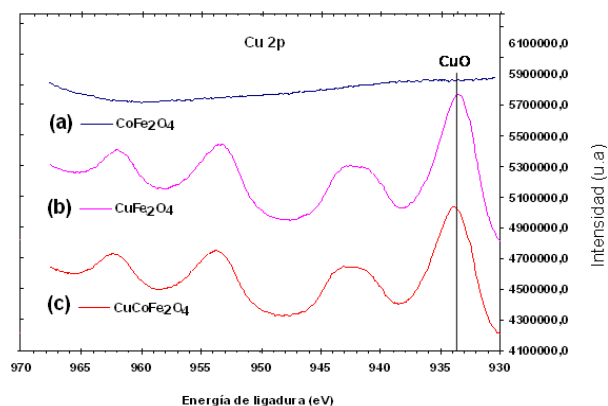


Figura 3. Espectro de fotoemisión Cu2p de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 .

En la Figura 4, se observan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Fe2p, resaltando las señales correspondientes a las especies Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Fe, alrededor de 710,8 eV para las ferritas de CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 , siendo este valor típico de la especie Fe^{2+} , mientras que en el caso de la ferrita $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ la señal se desplaza hacia 711.1 eV, lo que podría estar sugiriendo la aparición de la especie Fe^{3+} en la ferrita $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [16,17].

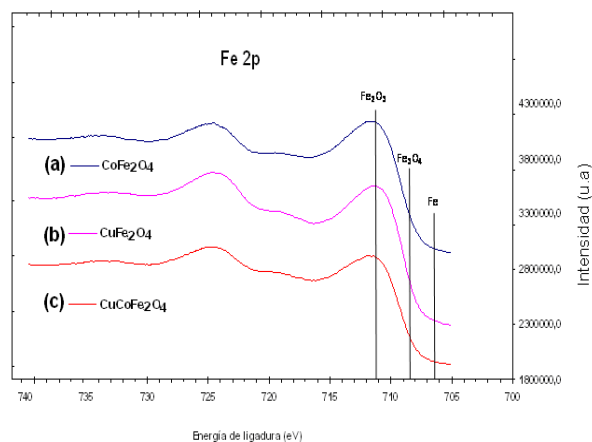


Figura 4. Espectro de fotoemisión Fe2p de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4

En la Figura 5 se observan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Co2p de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4 , identificándose las señales correspondientes a las especies $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$, CoFe_2O_4 y Co, para las ferritas (a) CoFe_2O_4 y (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como 780,4 y 780,8 eV respectivamente.

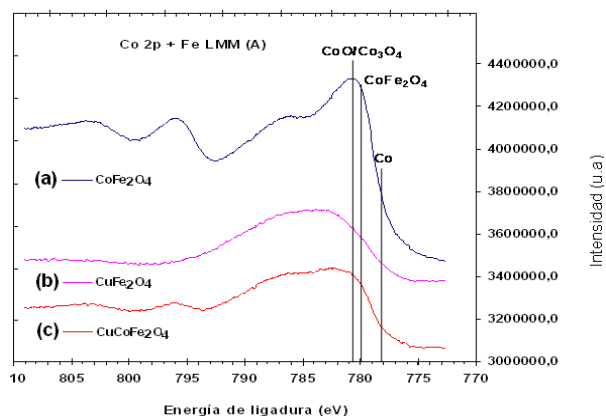


Figura 5. Espectro de fotoemisión Co2p de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 .

A partir de los resultados obtenidos en los espectros en el nivel básico de fotoemisión Co2p, se puede además sugerir que la superficie de las nanopartículas de las ferritas estudiadas está constituida por los iones Co^{2+} y Co^{3+} y que la contribución del Co^{2+} es de alto spin, mientras que la contribución del Co^{3+} es de bajo spin [18].

En la Figura 6 se presentan los perfiles de reducción TPR, de los metales presentes en el sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

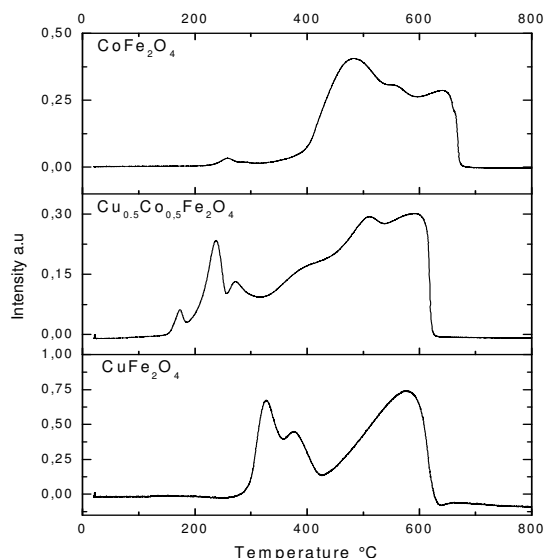


Figura 6. Perfiles de reducción de las ferritas (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4

El primer pico P_1 , aparece en el intervalo de temperatura entre 200 – 300 °C y se atribuye a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ entre 250 – 350 °C, el segundo pico P_2 corresponde a la reducción de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. El tercer pico P_3 aparece a temperaturas entre 400 y 450 °C y es atribuido a la reducción de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [20], el cuarto pico P_4 entre 500 y 550 °C corresponde a la reducción de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ debido a que se ha encontrado que la reducción de Fe^{3+} a hierro metálico no es un proceso directo, sino que va a través del Fe^{2+} como intermediario. La forma del perfil consiste de dos picos parcialmente superpuestos, en el que el componente a altas temperaturas es el reflejo de la reducción a hierro metálico. Por último el pico P_5 entre 550 y 600 °C se debe a la reducción de $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ [21].

Los procesos de desorción de NO realizados en las ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ se muestran en la Figura 7, allí se pueden ver dos zonas de desorción de NO. La primera zona por debajo de los 300°C, relacionada con el NO débilmente quimisorbido o suprafacialmente desorbido, la segunda zona se observa en las ferritas mixtas de cobre y cobalto, por encima de los 500°C y se relaciona con el NO fuertemente quimisorbido o intrafacialmente desorbido. [22,23] Estos resultados sugieren que las ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, presentan una mayor cantidad de sitios vacantes en la superficie para la desorción de NO, lo que podría favorecer su actividad catalítica para la RCS-NOx.

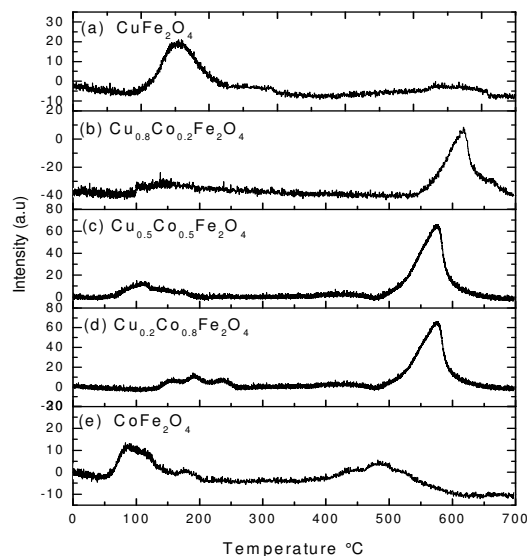
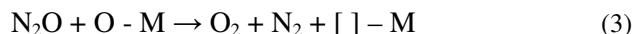


Figura 7. TPD-NO de las ferritas del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

3.1 Actividad y Selectividad

Es generalmente aceptado que la superficie de sitios vacantes son los responsables de la descomposición del óxido nitroso. Debido a la fácil interconversión del NO en N_2O en presencia de O_2 es posible explicar la descomposición de óxido nitroso utilizando el mecanismo análogo del N_2O que ocurre principalmente de tres pasos: (1) la descomposición de N_2O en N_2 , debido a la presencia de un sitio vacante ($[\]-\text{H}$) y el oxígeno adsorbido en la superficie ($\text{O}-\text{M}$), desorción de la superficie de oxígeno por la combinación con otro átomo de oxígeno como gas de O_2 a la fase (2) o por reacción directa con otra molécula de N_2O (3). Los pasos (1) y (3) pueden ser irreversibles, mientras que (2) es reversible. [2]



Los porcentajes de conversión de NO a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 8, allí se evidencia que las nanopartículas de ferritas CuFe_2O_4 y $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, son capaces de reducir el NO en una mezcla de gases, en un rango de temperatura de 250 a 550°C, y alcanzar hasta un máximo de 40% de conversión a 350°C.

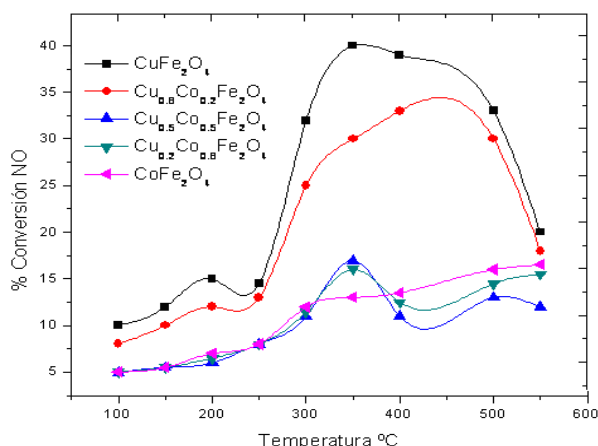


Figura 8. Porcentaje de Conversión de NO en función de la temperatura del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

La actividad catalítica alcanzada en las muestras estudiadas sigue la siguiente escala de valores: $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$. Estos resultados indican claramente que la contribución del cobalto en la formación de las ferritas mixtas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ va acompañado de una disminución significativa del porcentaje de conversión de NO.

En la Figura 9, se muestran los porcentajes de selectividad a N_2 en función de la temperatura, observándose que la ferrita $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ es la que alcanza un mayor porcentaje de selectividad hacia la formación de N_2 , siguiendo una tendencia similar a los resultados obtenidos en las medidas de área superficial de la Tabla 2, por lo que es posible afirmar que en este caso, a medida que aumenta el área superficial del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mayor es el porcentaje de selectividad a N_2 que se alcanza para la RCS- NO_x .

En la Figura 9, se observa el comportamiento de los porcentajes de selectividad hacia la formación de N_2 que siguen las ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a medida que se incrementa la concentración de Co desde $x = 0,2$ a $0,8$. Este efecto podría explicarse de la siguiente forma; Cuando los iones Cu y Co, se encuentran en contacto, los diferentes pasos de la reacción ocurren secuencialmente sobre cada metal, resultando una mayor selectividad a N_2 . La participación simultánea de estos metales en el mecanismo de reducción, explicaría el por qué el efecto sinérgico, es solo observado en las ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ y no en las de CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 . [1]

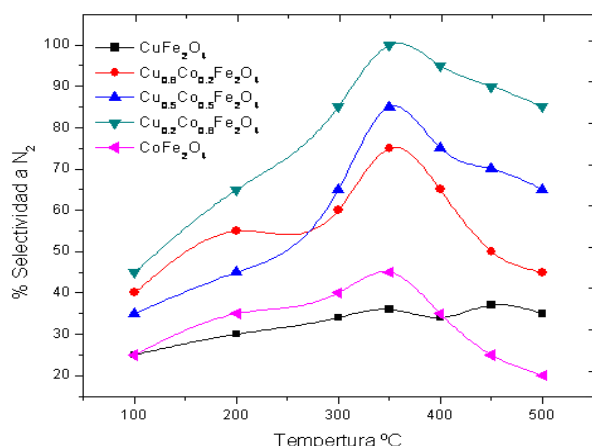
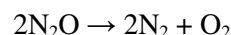
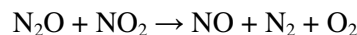
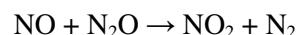
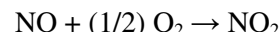


Figura 9. Porcentajes de Selectividad a N_2 en función de la temperatura del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

El efecto sinérgico que se observa en las ferritas mixtas, puede ser explicado por el mecanismo propuesto por Pieterse y Mul [24] donde el NO promueve la actividad de descomposición del N_2O , sobre la superficie del catalizador, acelerando el proceso de adsorción/desorción del oxígeno.



El NO reacciona con el oxígeno para formar N_2O y de igual forma adsorbe NO_2 , que puede reaccionar con el segundo oxígeno del sitio activo continuo, acelerando la recombinación del oxígeno del N_2O y su subsiguiente desorción. La fuerte interacción entre los metales se puede deber a una transferencia de carga de un metal de transición a otro, en consecuencia modificando las propiedades del catalizador.

Según el modelo orbital molecular simplificado para la quimisorción de NO^+ propuesto por Blyholder [25] sobre metales, el enlace de la molécula de NO^+ al átomo de metal involucra (i) el orbital molecular 5σ del NO^+ , que se solapa con un orbital vacío del metal, donando un par de electrones no compartidos que posee, para construir un enlace σ dativo, y (ii) un orbital $d\pi$ lleno del metal que retrodonación electrones a un orbital antienlazante $1\pi^*$ del NO^+ , formándose un enlace π dativo metal-carbono.

La estabilidad relativamente alta del enlace $\text{M}-\text{NO}^+$ se debe al proceso sinérgico que ocurre en su formación, causando un incremento mutuo en la

fuerza de los enlaces σ y π . [26] Con respecto al enlace $N-O^+$ su debilitamiento causado por la ocupación parcial de los orbitales π fuertemente antienlazantes es más importante que su fortalecimiento causado por la deslocalización de sus electrones 5σ débilmente antienlazantes.

Tomando en cuenta la naturaleza del enlace metálico entre el átomo de metal superficial, al cual esta adsorbida la molécula de NO^+ y sus vecinos más cercanos en el seno del metal. Entre los átomos del metal se forman enlaces de tipo π los cuales involucran los orbitales d parcialmente llenos. Por consiguiente, la molécula de NO^+ adsorbida compite por los electrones d del átomo de metal adsorbente [26].

4. CONCLUSIONES

Las diferencias observadas entre los porcentajes de selectividad hacia la formación de N_2 en función de la temperatura para las nanopartículas de las ferritas $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, podrían deberse fundamentalmente a un efecto sinérgico, entre los metales de transición involucrados, en este caso Cu y Co. El efecto observado se explica como una competencia a través de los mismos sitios activos y por el hecho que cada uno de estos metales, es particularmente efectivo para la reducción de NO_x .

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CDCHT – ULA por el financiamiento del proyecto C-1631-08-05-ED.

6. REFERENCIAS

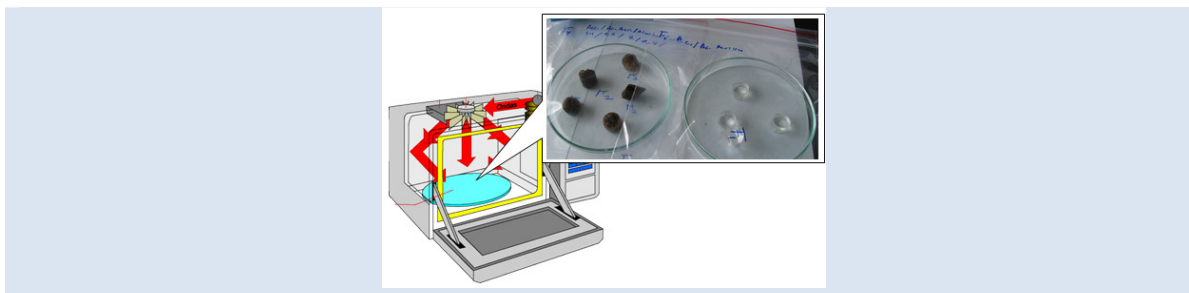
- [1]. Gómez, M. A. Kiennemann. Environ Int. 31. 2005. 445-467
- [2]. Russo N. Fino D. Catal Today. 119. 2007. 228-232
- [3]. Jacobs J. P, Maltha A. J Catal. 147. 1994. 294-300
- [4]. Debanjan Guin, Babita Baruwati, Sunkara V. Manorama. J Mol Catal A-Chem. 242. 2005. 26-31
- [5]. Rashad M and O.A. Fouad. Mat Chem Phys. 94(2-3). 2005. 365-370
- [6]. Toledo. J, Nava N. Appl Catal-Gen. 234(1-2). 2002. 137-144
- [7]. Khedr M., K.S. Abdel Halim and A.H. Zaki. J Anal Appl Pyrol. 81(2). 2008. 272-277
- [8]. Nishamol, K. Rahna K and S. Sugunan. J Mol Catal A-Chem. 209(1-2). 2004. 89-96
- [9]. Mathew T, Sankaran S, Biju M, Munusamy Chilukuri V. Appl Catal-Gen. 273(1-2). 2004. 35-45
- [10]. Zhenxing Y. J Magn Magn Mat. 270(1-2). 2004. 216-223
- [11]. Fino D, Russo N, Saracco G. J Catal. 242. 2006. 38-47
- [12]. Mathew T. Catal Lett. 93. 3-4. 2004. 294-299
- [13]. Mathew T, Shiju N, et al. J Catal. 210. 2002. 405-417
- [14]. Wang J, Ren F. J Alloy Compd. 479(1-2) 2009. 791-796
- [15]. Fujii, T. de Groot, F. Phys Rev B. 59. (4). 1999. 3195-3202
- [16]. Moretti, G. Fierro G. Surf. Inter Anal. 14. 1989. 325-336
- [17]. Mills P and Sullivan J. L. J. Phys. D, 16. 1983. 723-726
- [18]. Jiang J. Mat Lett. 61. 2007. 3239-3242
- [19]. Solymosi F, Kutsan G. Catal. Lett. 11. 1991. 149
- [20]. O. J. Wimmer, P. Arnoldy and J. A. Moulijn, J Phys Chem. 90. 1986. 1331
- [21]. Mark M. F. W. F. Maier, J. Catal. 164. 1996. 122.
- [22]. Russo N. Fino D. Catal Today. 119. 2007. 228-232
- [23]. Russo N. Fino D. Catal Today. 117. (4). 2006. 559-563
- [24]. Pieterse, J. Mul, G. Melian, C. Catal lett. V. 99. 2005. 41- 44.
- [25]. Blyholder G. Surf. Sci. 42. 1974. 249.
- [26]. Fino D, Russo N, Saracco G. Powder Technol. 180. 2008. 74-78

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DIFUSIÓN EN HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO CON TURBA Y ALMIDÓN VIA CALENTAMIENTO CONVENCIONAL Y BAJO RADIACIÓN MICROONDAS

Neudys González¹, José Luis Prin^{1,2}, José Luis Benítez¹, Arnaldo Ramírez¹, Alexander García¹, Marvelis Ramírez³, Marcos Sabino⁴ y Blanca Rojas de Gásque^{1,2*}

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO "Susan Tai", Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela. 2: Nodo UDO de la Red CYTED 208RT0340: Rede Temática IberoAmericana BIOFAB "Biofabricação, Materiais, Processos e Simulação". 3: Universidad de los Andes (ULA), Dpto. de Química, Grupo de Polímeros, Mérida, Venezuela. 4: Universidad Simón Bolívar (USB), Dpto. de Química, Grupo B5IDA, Caracas, Venezuela.

* e-mail: blanca_gasque@yahoo.com



RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizaron hidogeles en base a acrilamida (AAm), ácido acrílico (AAc) turba y almidón, mediante calentamiento convencional y bajo radiación microondas. A los hidogeles se les determinaron sus parámetros cinéticos de hidratación (hinchamiento) usando diferentes modelos (Schott, Fick). Los resultados obtenidos reflejaron que los hidogeles sintetizados de manera convencional, presentaron mayores valores de contenido de agua en equilibrio (m_{∞}), en comparación a los sintetizados vía microondas, por ejemplo para las muestras F2 y F2M se obtuvieron 94,34% y 84,75% respectivamente. El estudio difusional reflejó que, la presencia del almidón y la turba, transfirió el mecanismo de transporte del agua de tipo no Fickiano ($n = 0,87$) en los hidogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-acido acrílico), (F1), que paso a ser de tipo Fickiano (n entre 0,4 y 0,5 en los hidogeles semi-IPN). Mientras que los hidogeles sintetizados en las mismas condiciones en el microondas presentaron valores de n aún más bajos (de 0,3 a 0,4), indicando que la rapidez de penetración del agua es mucho menor que la velocidad de relajación de las cadenas.

Palabras Claves: Hidogeles, polímeros, microondas, difusión.

STUDY OF THE DIFFUSION KINETICS IN HYDROGELS SYNTHESIZED FROM ACRYLAMIDE-CO-ACRYLIC ACID WITH PET AND STARCH BY CONVENTIONAL HEATING AND RADIATION MICROWAVES

ABSTRACT

In this work of investigation polymers were synthesized hydrogels from acrylamide (AAm), acid acrylic (AAc), peat and starch, by means of conventional heating and low radiation microwaves. Hydrogels hydration (swelling) kinetic parameters were determined using different models (Schott, Fick). The results obtained reflected that AAm-co-AAc/starch (F2) hydrogels synthesized of conventional way presented majors values of water content (m_{∞}) 94,34%, in comparison with synthesized in microwaves AAm-co-AAc/starch (F2M) that display values of m_{∞} 84,75%. On the other hand, the obtained results of the diffusion study reflected that hydrogels copolymers conventional showed a diffusion behaviour of the anomalous type. Whereas in the semi-IPN hydrogels, the presence of starch and peat transfer the n from 0,87 to n lower (between 0,4 and 0,5), controlled by a Fickian diffusion. Hydrogeles synthesized in the same conditions by microwaves, showed n smaller (between 0,3 and 0,4), because penetration rate is much below the polymer chain relaxation rate.

Keywords: hydrogels, polymers, microwaves, diffusion.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos veinte años, la investigación en la ciencia de los materiales, ha estado centrada en el desarrollo de nuevos materiales, como es caso de los hidrogeles. Un gel consiste de un polímero entrecruzado, el cual contiene un fluido en los espacios intersticiales de la red. Muchos organismos vivos están constituidos por geles, los tejidos de los mamíferos son materiales altamente acuosos, compuestos de proteínas y polisacáridos reticulados en los cuales el contenido de agua se eleva hasta en un 90%. Lo cual facilita al organismo el transporte efectivo de los iones y de las moléculas [1-3]. Es por ello que el estudio del fenómeno de difusión del agua en los hidrogeles es de gran importancia para clarificar el desempeño que pueden tener estos polímeros en el campo de los biomateriales [4-5].

En la síntesis de los hidrogeles, han cobrado interés la incorporación de las llamadas redes interpenetradas (IPN) o semi-IPN, las cuales han sido definidas como la combinación de dos o más polímeros, donde al menos uno de ellos es reticulado en presencia del otro [6-8]. Esto genera múltiples posibilidades en el campo de los hidrogeles pues el monómero en estudio puede ser entrecruzado en la presencia de un biopolímero lineal. En este sentido, se presentan en este trabajo como biopolímeros el almidón y la turba, que quedaran ocluidos durante la síntesis en el hidrogel. El uso de la turba es de sumo interés, pues puede proporcionar un carácter biodegradable a los hidrogeles, tal como lo imparte el almidón. La turba posee una estructura fibrosa de materia orgánica descompuesta, su contenido de materia orgánica oscura supera el 30% [9]. El uso de la turba es de sumo interés, pues no solo da carácter biodegradable a estos hidrogeles conjuntamente con el almidón, sino que se ha reportado que esta tiene buena capacidad en la remoción de metales pesados de agua o efluentes contaminados [10]. Finalmente, se aprovecharan los últimos avances reportados en la química del microondas para lograr reducir los tiempos de polimerización en relación a los calentamientos convencionales y a la modificación de los niveles de reticulación, dada la eficiencia en la transmisión de energía que se logra vía microondas para formar los enlaces [11-13].

El hinchamiento de los hidrogeles implica movimientos segmentales de gran escala, que generan como respuesta una separación entre las

cadenas de los hidrogeles que se va incrementando cada vez más con el hinchamiento. En estos sistemas a medida que se difunde el disolvente dentro del hidrogel, la respuesta de las cadenas no es inmediata. [14-16]. De manera que la penetración de las moléculas de agua dentro de las redes de un hidrogel (HG) es una función de la estructura de la red. En una estructura rígida con una alta densidad de entrecruzamientos disminuyen los espacios entre las cadenas del hidrogel y la misma no podrá ser expandida ni mantener una gran cantidad de agua [17-19]. En este sentido, el análisis de los mecanismos de difusión del agua en los hidrogeles ha recibido considerable atención en los últimos años debido a la importante aplicación de estos polímeros en el campo de la biomedicina, en el área farmacéutica y ambiental, así como en la ingeniería agroindustrial. El estudio de la difusión es importante también en el ámbito de la liberación de fluidos, donde se ha reportado que la velocidad de liberación de un fármaco u otra sustancia, desde la matriz de un hidrogel va a estar controlada por el volumen de los poros presentes, y de su cantidad e interconexiones, así como del tamaño macromolecular de la sustancia a liberar y de las composiciones químicas del hidrogel y de la sustancia [20].

En este trabajo a partir de las clásicas curvas de hinchamiento de los hidrogeles, se calcularon diferentes parámetros cinéticos derivados de modelos y ecuaciones aplicadas a la data de estas curvas. Aunque las condiciones termodinámicas de equilibrio (cuando el hidrogel ha alcanzado su hinchamiento máximo) siempre se reportan en los trabajos de síntesis de hidrogeles [2-4, 14-17], estudios metódicos sobre la rapidez a la cual se alcanza este límite de hinchamiento, ha recibido escasa atención.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizaron los monómeros acrilamida (AAm), (Promega, masa molar: 71,08 g/mol, densidad: 1,04 g/ml) y ácido acrílico (AAc), (Merck, masa molar: 72,07 g/mol, densidad: 1,05 g/ml). Como agente entrecruzante, N, N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) y persulfato de amonio como iniciador, ambos de la Cia. Riedel de Haën, mientras que el almidón fue suministrado por la Cia. Mandioca. La turba es proveniente de las riberas del río

Orinoco (suministrada por la Unidad de gestión ambiental (UGA) de la Universidad Simón Bolívar, USB). La turba es un material orgánico compacto, de color pardo oscuro, rico en carbono; formado por una masa esponjosa y ligera en la que aún se pueden apreciar los componentes vegetales que la originaron por descomposición enzimática.

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Se obtuvieron copolímeros de acrilamida (AAm)/ácido acrílico (AAc), 70/30 % m/m, combinados con almidón y turba (Tabla 1). Para todos los hidrogeles se utilizó 1% de agente entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) con respecto al peso de los monómeros, y 0,5% del iniciador (persulfato de amonio, PSA). El sistema se colocó a una temperatura de 90°C durante 3 horas bajo calentamiento convencional (agua).

Al final de la síntesis se obtienen los copolímeros en forma de hidrogeles, ya que es una polimerización en solución, usando como solvente de los monómeros el agua, de manera que una vez formado el gel, este absorbe el solvente del medio hinchándose.

Los hidrogeles obtenidos se colocaron en 500 ml de agua desionizada, donde se realizaron lavados continuos (cada 24 h) hasta ajustar el pH de agua aproximadamente a 7. Por último, los hidrogeles se secaron a temperatura ambiente, y se almacenaron protegidos de la luz y el aire. Las condiciones experimentales descritas, así como la proporción de alimentación de los monómeros, NNMBA y PSA, han sido optimizada en trabajos previos reportados [21-26].

Tabla 1. Proporciones de alimentación utilizadas para la síntesis de los copolímeros hidrogeles de acrilamida (AAm), ácido acrílico (AAc), turba y almidón (convencional y vía microondas).

	AAm (g)	AAc (g)	Almidón (g)	Turba (g)
F1	1,4	0,6	----	----
F2	1,4	0,6	2	----
F3	1,4	0,6	2	0,2
F4	1,4	0,6	----	1,0

2.3 Síntesis de los hidrogeles en microondas

Las mismas formulaciones anteriores (Tabla 1) fueron polimerizadas bajo radiación microondas, usando un microondas casero con una potencia máxima de 1250 W. Se disolvió la acrilamida en 2ml de agua destilada. Luego se agregó el ácido

acrílico en 2 ml de agua y se agitó hasta disolverse. Seguidamente se adicionó el 3% en masa del entrecruzante (NNMBA) en 2 ml de agua. En otro tubo de ensayo se disolvió el iniciador en 1 ml de agua y se adicionó a la mezcla. El tubo de ensayo se introdujo en el microondas donde se realizaron 5 ciclos consecutivos de 30 segundos dejándose reposar por 60 segundos entre los ciclos. Para estos ensayos se colocó el microondas al 10 % de su potencia máxima (125 w), este porcentaje y estos pasos se optimizaron, ya que se obtuvieron hidrogeles desintegrados cuando se uso toda la potencia del horno (Figura 1). Una vez obtenidos los hidrogeles se purificaron y secaron de la forma ya descrita.

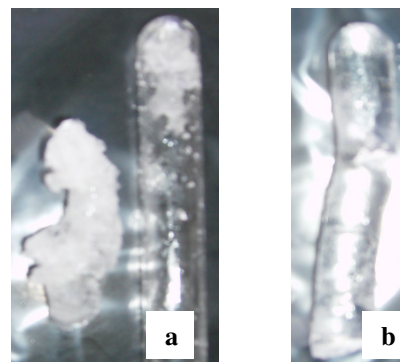


Figura 1. Hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) extraídos del tubo de ensayo sintetizados en el microondas: (a) con toda la potencia (b) con 10 % de su potencia máxima (125 w).

2.4 Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los hidrogeles obtenidos se dejaron secar, hasta que alcanzaron su estado de xerogel. De cada pastilla seca se pulverizaron 0,015 g, que se colocaron en una estufa durante una semana aproximadamente para eliminar toda el agua presente en las mismas. Transcurrido ese tiempo, la muestra se mezcló con 0,045 g de bromuro de potasio (KBr), y se compactó en forma de pastilla, la cual fue analizada en un espectrofotómetro FTIR, marca Perkin Elmer 1000 PC. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.5 Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua destilada.

La determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles se realizó gravimétricamente [1,26],

desde su estado de xerogel, en agua a temperatura ambiente y pH neutro (25°C, pH 6,23) de la siguiente forma: se colocó una pastilla seca de masa 0,1 g en agua destilada, la cual fue extraída a intervalos fijos de tiempo, se secó su superficie cuidadosamente con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en agua. Este procedimiento se repitió hasta que no se observaron variaciones de la masa con el tiempo. El grado de hinchamiento (%H) se determinó en función del tiempo a partir de la siguiente ecuación:

$$\% H = \left(\frac{m_{\text{húmeda}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde, $m_{\text{húmeda}}$ es la masa del gel hinchado a un tiempo t y m_{seca} es la masa del hidrogel en estado seco (xerogel).

2.6 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los hidrogeles sintetizados de manera convencional y en microondas (F2 y F2M), fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo analítico, modelo S-800 FE marca Hitachi. Se parte del polímero en estado de hidrogel. Con previa deshidratación paulatina en soluciones de etanol/agua 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% y 70% por 25 minutos en cada solución. Una vez culminado este proceso, las muestras fueron procesadas en el secador de punto crítico, marca Hitachi modelo HCP-2. Finalmente, se colocaron en un taco de aluminio con cinta conductora de doble adhesión y evaporación de cromo en un evaporador de alto vacío, marca Hitachi modelo HUS-5GB. Para poder obtener las micrografías se analizaron los geles secos en el MEB, operado a 8 KeV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los hidrogeles sintetizados mediante FTIR

En todos los espectros infrarrojos de los hidrogeles sintetizados (Figura 2) de la manera convencional (F1, F2, F3 y F4) se destacó la presencia de las siguientes bandas de absorción: estiramiento del grupo O-H a 3400 cm^{-1} correspondiente al ácido acrílico, estiramiento o tensión del grupo N-H de la acrilamida a 3200 cm^{-1} ; estiramiento del grupo C-H a 2950 cm^{-1} ; estiramiento del grupo C=O y movimientos de flexión del grupo N-H a 1640 cm^{-1}

y flexiones fuera del plano de los enlaces N-H a 700 cm^{-1} . Es importante destacar que en los espectros F2 y F3 también aparecen bandas de absorción a 1150 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo C-O-C del almidón y el estiramiento del grupo O-H del almidón se solapa con la señal del ácido acrílico (3400 cm^{-1}). Los espectros infrarrojos de los hidrogeles sintetizados en microondas presentaron bandas de absorción análogas a los hidrogeles sintetizados de manera convencional.

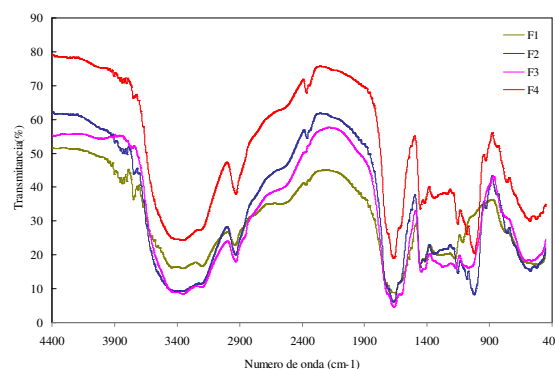


Figura 2. Espectros Infrarrojo de los hidrogeles sintetizados de la manera convencional.

3.2 Exponente de difusión del agua en el HG

La Figura 3 presenta las curvas de hinchamiento obtenidas para algunos de los hidrogeles. Para determinar la naturaleza de la difusión del agua hacia el interior del hidrogel, se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \quad (\text{Ec. 2})$$

donde, k es la constante característica del sistema red del polímero/solvente y n es el exponente difusional que rige el modo de transporte del agua, m_t es la masa de agua absorbida a un tiempo t y m_∞ se refiere a la absorción lograda en el equilibrio. Graficándose $\ln(m_t/m_\infty)$ en función de $\ln t$, se determinó el exponente difusional (n) (Tabla 2). Para formas cilíndricas un valor de n entre 0,45 y 0,50 indica un mecanismo de difusión Fickiana, mientras que si n está entre 0,5 y 1 define un mecanismo de difusión anómalo o no Fickiano [4, 16]. En este último caso, los valores indican que durante el proceso de hinchamiento, el fenómeno de difusión, está simultáneamente acompañado por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero (ambos procesos tienen velocidades similares) [27].

Más recientemente [28] se ha reportado que $n=1$

corresponde a una difusión anómala No-Fickiana tipo transporte caso II donde la penetración del agua hacia el hidrogel es controlada por la rapidez de relajación de las cadenas del polímero.

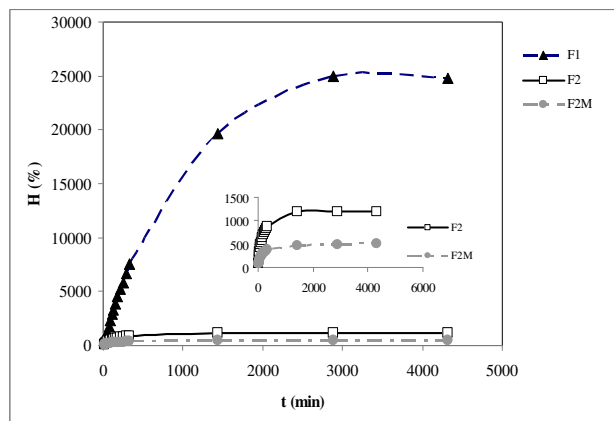


Figura 3. Isoterma de absorción de los hidrogeles F1 y F2 sintetizados de la manera convencional y F2M en microondas.

En la Tabla 2, se observa que, para los hidrogeles semi-IPN obtenidos, n arrojó valores entre 0,35 y 0,50, excepto para los copolímeros AAm-co-AAc F1 y F1M. Los valores de n cercanos a 1/2 indican que el proceso de hinchamiento está controlado únicamente por el fenómeno de difusión del agua a través de la matriz polimérica. La difusión Fickiana se refiere a la situación donde la rapidez de la penetración de agua (o de cualquier otro medio) es inferior a la rapidez de relajación de las cadenas del polímero, por lo tanto un valor de $n = 0,5$ indica un proceso Fickiano perfecto este caso se presenta en la muestra F4. Muy pocas publicaciones [29, 30], han reportado valores del coeficiente de difusión menores que 0,5, sin embargo cuando la rapidez de penetración del agua es mucho más baja que la rapidez de relajación de las cadenas es posible obtener valores de $n < 0,5$ (se presenta en la mayoría de las muestras), aunque el proceso sigue siendo Fickiano, tal comportamiento se conoce como “less Fickian behavior” [30, 31].

No obstante, vale resaltar que numerosos autores han reportado en hidrogeles preparados con AAm y otros monómeros, mecanismos de tipo no Fickiano o anómalo [14-16].

Una excepción en la Tabla 2 la constituye el

copolímero F1 (que no tiene almidón ni turba) donde n dio un valor de 0,87. Esto indica que efectivamente en el resto de los hidrogeles la presencia de fases interpenetradas como el almidón o la turba está afectando el proceso de absorción de agua.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de los hidrogeles sintetizados de la manera convencional y en microondas.

Muestras	k (min^{-1}) (Schott)	w_{∞} (Schott)	D ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) (Fick)	n (Fick)
F1	$26,7 \times 10^{-4}$	100	$7,07 \times 10^{-6}$	0,87
F2	$5,26 \times 10^{-4}$	94,34	$5,53 \times 10^{-6}$	0,42
F3	$5,19 \times 10^{-4}$	92,59	$2,27 \times 10^{-6}$	0,37
F4	$6,36 \times 10^{-4}$	93,46	$4,44 \times 10^{-6}$	0,50
F1M	$4,35 \times 10^{-4}$	92,59	$5,80 \times 10^{-6}$	0,31
F2M	$4,73 \times 10^{-4}$	84,75	$4,68 \times 10^{-6}$	0,27
F3M	$5,24 \times 10^{-4}$	91,74	$2,21 \times 10^{-6}$	0,38
F4M	$4,23 \times 10^{-4}$	91,74	$4,27 \times 10^{-6}$	0,35

Por su parte, en F1 el valor $n > 0,5$ indica que el mecanismo de difusión del agua hacia el interior del hidrogel es anómalo. Tasdelen *et al* [32] han reportado en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida/ácido maleico), que a medida que el contenido de ácido en la estructura del hidrogel aumentaba, n se incrementó desde 0,49 hasta 0,61 indicando que el mecanismo de transporte fue transferido de Fickiano a transporte no Fickiano. Un efecto análogo de conversión en los mecanismos de difusión se encontró con la adición de turba y almidón, de F1 respecto a F2, F3 y F4. Estos resultados indican las variaciones generadas en el grado de relajación de la matriz polimérica, por efecto de las diferencias estructurales en los sistemas estudiados.

La variación en la naturaleza de la difusión en hidrogeles hacia mecanismos de difusión anómalo se ha reportado [18, 32] ligados a incrementos en el grado de hinchamiento. Una tendencia similar en m_{∞} puede apreciarse entre los hidrogeles copolímeros de AAm-co-AAc preparados con la formulación F1 ($n=0,87$) de manera convencional y la misma formulación sintetizada vía microondas, F1M ($n=0,31$).

3.3 Ley de Fick

Cuando el hinchamiento está controlado por un

mecanismo Fickiano se puede determinar el coeficiente de difusión (**D**) mediante el uso de la Ley de Fick:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4\sqrt{\frac{D_t}{\pi l^2}} \quad (\text{Ec } 3)$$

A partir de la cual se puede graficar m_t/m_∞ en función a la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$), ya que l es el espesor de la pastilla, se obtiene una línea recta y de su pendiente se adquiere el valor del coeficiente de difusión (**D**).

En la Tabla 2, se observa que los hidrogeles semi-IPN en cuya composición estaban presentes simultáneamente el almidón y la turba (F3 y F3M), presentaron los valores de **D** más bajos, comprobándose de esta forma que la difusión en su interior estaba más impedida, independientemente de que fueran preparados de manera convencional o vía microondas. Mientras que, los hidrogeles que solo contienen almidón (F2 y F2M) o turba (F4 y F4M) presentaron valores de **D** análogos. Estos resultados confirman que la presencia de almidón y turba en los hidrogeles semi-IPN disminuyó el volumen libre entre las cadenas del hidrogel.

Por su parte, el copolímero de AAm-co-AAc (F1) presentó el coeficiente de difusión más alto, indicando que la difusión del agua en el hidrogel preparado de manera convencional es más rápida. Esto está en concordancia (como también lo han reportado otros autores [33]) con el mayor m_∞ que posee, el cual indica que en F1 hay una menor densidad de entrecruzamientos respecto a F1M que fue preparado vía microondas, y al resto de los hidrogeles.

Finalmente, es importante destacar que a pesar de la presencia de las fases interpenetradas, la radiación microondas fue efectiva para generar mayores niveles de reticulación en los hidrogeles, en menos de 400 segundos, que los entrecruzamientos que fueron alcanzados mediante el calentamiento convencional durante 3 horas.

3.4 Parámetros cinéticos a largos períodos de hinchamiento

Para tiempos mayores a 100 horas de hinchamiento el espesor de la pastilla del hidrogel no permanece constante y la Ec. 2 no es aplicable.

Schott [34] ha considerado esta tendencia y presenta una cinética de segundo orden para el cálculo de los parámetros:

$$\frac{t}{w} = A + Bt \quad (\text{Ec. } 4)$$

donde w es el hinchamiento a un tiempo t , al graficar t/w versus t , del intercepto de la línea recta se puede calcular la constante de hinchamiento k y el hinchamiento en el equilibrio (w_∞) ya que:

$$A = \frac{1}{kw_\infty^2} \quad B = \frac{1}{w_\infty}$$

Un ejemplo ilustrativo de las gráficas realizadas a partir de la data de hinchamiento se presenta en la Figura 4 para los hidrogeles obtenidos vía microondas, donde se puede apreciar la excelente correlación lineal que permitió extraer de la pendiente el valor de w_∞ las muestras.

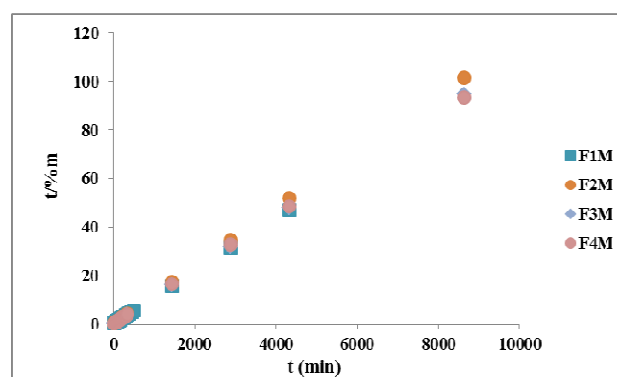


Figura 4. Gráficas obtenidas a partir de la data de absorción de los hidrogeles sintetizados en el microondas.

De los resultados obtenidos (Tabla 2) se puede apreciar que todos los HG tienen valores de k del mismo orden de magnitud, con la excepción de F1 que arrojó el mayor valor de k indicando que su hinchamiento se produce a mayor rapidez. Estos resultados obtenidos por la Ley de Schott [34], corroboran que el hidrogel F1 posee el mayor volumen libre entre las cadenas del polímero.

3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El aspecto físico de los hidrogeles semi-IPN vino determinado por el tipo de biopolímero ocluido, de manera que en las imágenes de la figura 5, pueden apreciarse las diferencias entre los colores que impartió la turba y el almidón al hidrogel de poli(acrilamida-co-acido acrílico) (F1). La coloración oscura que imparte la turba es análoga a la que imparte la lignina a los hidrogeles, tal como ha sido reportada en trabajos anteriores [10].

En la figura 6, se observa la morfología de los hidrogeles AAm-co-AAc/almidón sintetizados de

manera convencional (F2) y en microondas (F2M). En ellas puede apreciarse una estructura tridimensional en forma de malla. Una morfología similar presentaron los demás hidrogeles.

La presencia de grandes poros interconectados le confiere al material la propiedad de capilaridad que le permite recibir una mayor cantidad de líquido. De acuerdo a lo reportado en la literatura [35], esta es una de las características de los polímeros superabsorbentes (SPHs). En todas las micrografías MEB obtenidas se observó que los poros que conforman la morfología de los hidrogeles presentaban interconexiones.

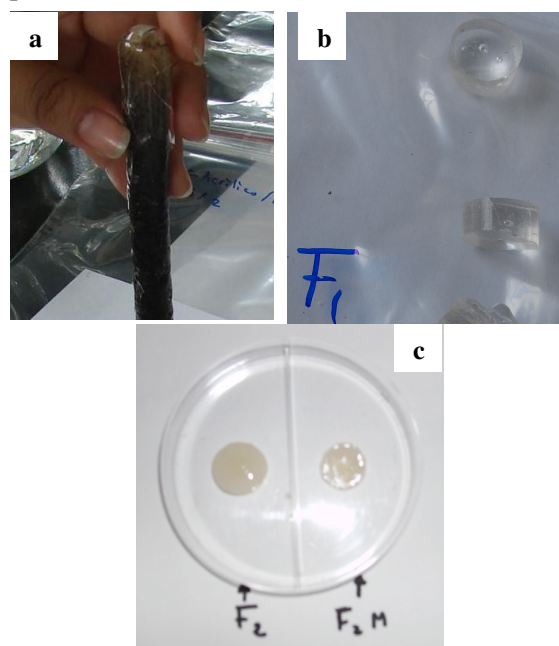


Figura 5. Imágenes de algunos de los productos obtenidos: (a) hidrogel de AAm-co-AAc/turba extraído del tubo de ensayo (F4), (b) hidrogel de poli(acrilamida-co-acido acrílico) (F1), (c) hidrogel semi-IPN con almidón sintetizado convencionalmente (F2) y por microondas (F2M).

A partir de las micrografías MEB de la figura 6a, se realizaron medidas de los poros en diferentes micrografías con la ayuda de una Microlupa Peak. En promedio, los tamaños de poros en los hidrogeles sintetizados convencionalmente oscilaron entre 15 y 21 μm . Mientras que el hidrogel sintetizado vía microondas (figura 6b) arrojó menores tamaños de poros, que estuvieron en el rango entre 0,50 y 15,1 μm . Estos resultados permitieron corroborar que durante la síntesis por microondas se obtuvieron hidrogeles más reticulados, y que las constantes

cinéticas determinadas, se ajustan a estas características morfológicas. Es posible entonces que la alta radiación microondas, haya generado un mayor número de especies activas, durante la etapa de propagación de la cadena polimérica, que incrementó la densidad de reticulación, respecto a la síntesis por calentamiento convencional.

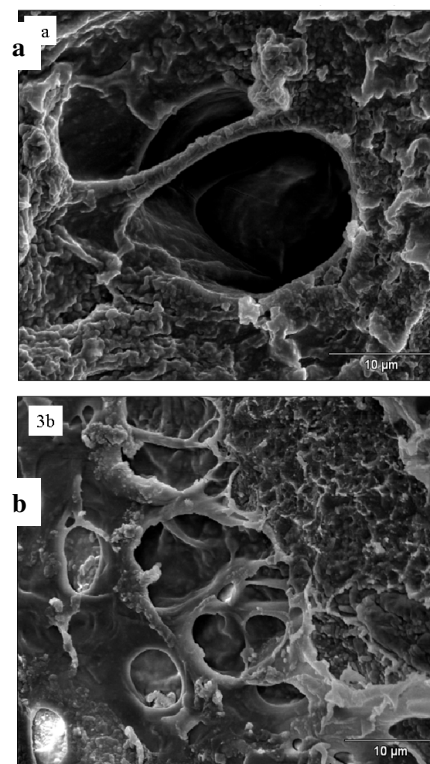


Figura 6. Micrografías MEB de los hidrogeles AAm-co-AAc/almidón: a) Sintetizado de manera convencional y b) Sintetizado vía microondas.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos reflejaron que los hidrogeles generados, al añadir el almidón y la turba presentan un menor grado de hidratación que los copolímeros de AAm-co-AAc (F1).

De acuerdo con los valores obtenidos de n , en los hidrogeles sintetizados, la presencia de la turba y el almidón durante la reticulación hizo que el mecanismo de transporte cambiara de no Fickiano (en los copolímeros AAm-co-AAc) a transporte de tipo Fickiano (controlado por la difusión) en los semi-IPN. De igual forma ocurrió con el copolímero F1M sintetizado en el microondas.

Todos los hidrogeles sintetizados con radiación microondas presentaron valores menores de m_{∞} , reflejando un mayor grado de entrecruzamiento en sus cadenas.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Red CYTED 208RT0340: Rede Temática Iberoamericana BIOFAB “Biofabricação, Materiais, Processos e Simulação” y a la Universidad de Oriente (UDO). Al grupo B5IDA (USB, Caracas) y a su director el Prof. Marcos Sabino por la pasantía corta de la Lic. Neudys González (IIBCAUDO, Cumaná) en su laboratorio, financiada por el Proyecto UDO PN15.1/2008. También, al Consejo de Investigación de la UDO por el Proyecto CI-5-1902-166/03.

6. REFERENCIAS

- [1]. Katime I, Rodriguez E. *Journal of Macromolecular Science* 2001; **5**: 543-558.
- [2]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, Prin J, Torres C, *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2006; **7**(3): 199-210.
- [3]. Osada Y, Ping Gong J, Tanaka Y. *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews* 2004; **C44** (1): 87-112.
- [4]. Ekici S, Isikver Y, Saraydin D, *Polymer Bulletin* 2006; **57**: 231-241.
- [5]. Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B, *Macromol. Chemical. Phys.* 1999; **200**: 231-238.
- [6]. Frisch KC, Klempner D, Frisch HL. *Polym. Eng. Sci.* 1985; **25** (8): 488-493
- [7]. Zhao Y, Kang J, Tan T. *Polymer* 2006; **47**: 7702-7710.
- [8]. Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B, *Macromol. Chem. Phys.* 1999; **200**: 231-238.
- [9]. Pontevedra-Pombal X, Martínez-Cortizas A, García-Rodeja E., Buurman P, Van Lagen B. *Edafología* 2001; **8**: 67-79.
- [10]. Peñaranda J E, Sabino MA, *Polymer Bulletin* 2010; **65**: 495-508.
- [11]. Hamshary H, *European Polymer Journal* 2007; **43**: 4830-4838.
- [12]. Keshava P, Murali Y, Sreeramulu J, Mohana K, *Reactive & Functional Polymer* 2006; **66**: 1482-1493.
- [13]. Faroongsarng D, Sukonrat P, *International Journal of Pharmaceutics* 2008; **352**: 152-158.
- [14]. Karadag E, Saraydin D, Güven O. *Macromol. Mater. Eng.* 2001; **286**: 34-42.
- [15]. Isik B, *Turk. J. Chem.* 2000; **24**: 147 - 156.
- [16]. Karadag E, Saraydin D. *Turk. J. Chem.* 2002; **26**: 863 - 875.
- [17]. Caykara T, Kiper S, Demirel G. *European Polymer Journal* 2006; **42**: 348-355.
- [18]. Caykara T. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; **92**: 763-769.
- [19]. Singh B, Sharma D K, Gupta A. *Journal of Hazardous Materials* 2008; **154**: 278-286.
- [20]. Hoffman AS, *Advanced Drug Delivery Reviews* 2002; **43**, 3-12.
- [21]. Villarroel H, Prin JL, Ramírez M, Bolívar G, Rojas de Astudillo L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2010; **11**: 625-631.
- [22]. Fuentes MV, Rojas de Gascue B, Rojas de Astudillo L, Bucarito J, Prin JL. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 2011; **27**: 5-17.
- [23]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2010; **30**: 28-39.
- [24]. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Ramírez M, García A, Arenas F, Bejarano L, Aguilera R, Katime I. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2008; **9**: 158-163
- [25]. Bejarano L, Rojas de Gáscue B, Prin JL, Mohsin M, García A, Britt Mostue M, Rojas L, Ramírez M, Katime I. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2008, **9**: 307-312
- [26]. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, Katime I, *Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia* 2007; **30**: 74-84
- [27]. Muñoz G, Zuluaga F, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 2009, **XXXIII** (129): 539-548
- [28]. Karadag E, Saraydin D, Sahiner N, Güven O, J. *Macromol. Sci.—Pure Appl. Chem.* 2001. **A38**(11): 1105-1121.
- [29]. Escobar JL, García DM, Valerino A, Zaldivar D, Hernández E, Katime I. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2003; **24**: 1-13
- [30]. Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E, *Iran Polym J* 2010; **19**: 375-398
- [31]. Wang J, Wu W, Lin Z, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008; **109**: 3018-3023.
- [32]. Tasdelen B, Kayaman-Apohan N, Güven O, Baysal B M, *Radiation Physics and Chemistry* 2004; **69**: 303-310.
- [33]. Escobar J, García D, Zaldivar D, Katime I, *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2001, **3**(1):1-14.
- [34]. Schott H, *J. Pharm. Sci.*, 1992. **81**(5): 467- 470
- [35]. Chaterji S, Kwon IK, Park K, *Progress in Polymer Science*, 2007; **32**: 1083-1122

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

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

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

* e-mail: 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, 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.

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.

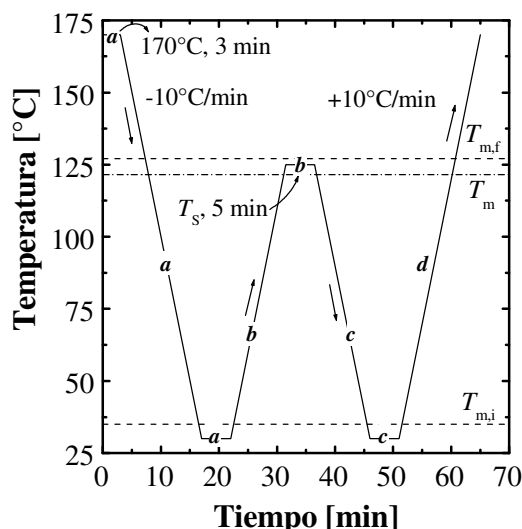


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	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 ptos), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 ptos). 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 ptos.

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 apellido 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).

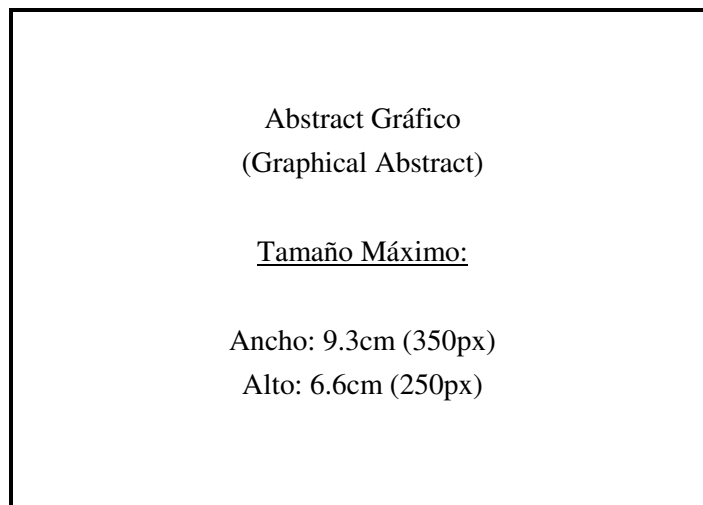
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el 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 Fractura 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 (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; si 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.