

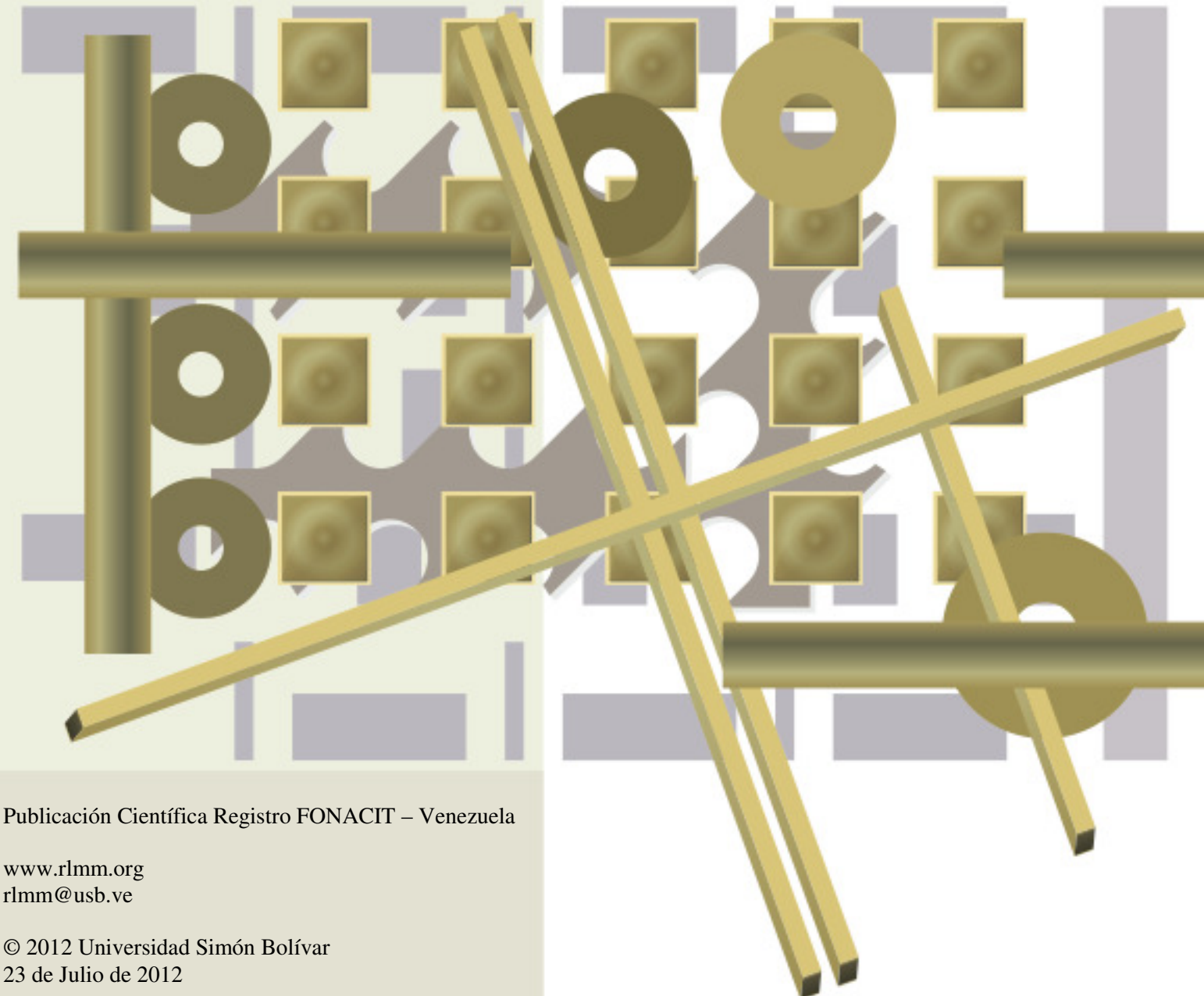


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 33 No. 1 (p. 1-170)



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
23 de Julio de 2012

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. Pablo Botta*
(*Ceramics*) Universidad Nacional del Mar del Plata, Argentina.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Joan Josep Roa
Université de Poitiers, Poitiers, Francia.

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.
Texas, USA.

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

Consejo Editorial | Editorial Board

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

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

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

Patrocinadores | Sponsors

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

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

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 33, No. 1 (2013)

CONTENTS: Volume 33 Nr. 1 (2013)

Editorial RLMM	1
----------------	---

ARTÍCULO INVITADO:

HYPERBRANCHED AND HIPERFUNCTIONALIZED MATERIALS FROM DENDRITIC CHEMISTRY (MATERIALES HIPERRAMIFICADOS E HIPERFUNCIONALIZADOS DERIVADOS DE LA QUÍMICA DENDRÍTICA) <i>Marcelo Calderon, Miriam Strumia (Alemania, Argentina)</i>	2
--	---

ARTÍCULOS REGULARES:

ANALISIS DE PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE DOS MATERIALES METALICOS (X-RAY DIFFRACTION PEAK ANALYSIS OF TWO METALLIC MATERIALS) <i>Claudio Aguilar, Danny Guzman, Carlos Iglesias (Chile)</i>	15
---	----

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FIBRA E POLPAS DE <i>Bambusa vulgaris</i> Schrad PARA UTILIZAÇÃO EM COMPOSTOS POLIMÉRICOS (PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF FIBER AND PULP OF <i>Bambusa vulgaris</i> Schrad FOR USE IN POLYMERIC COMPOSITES) <i>Mario Guimarães Junior, Kátia Monteiro Novack, Vagner Roberto Botaro, Thiago de Paula Protásio, Allan Motta Couto (Brasil)</i>	33
---	----

SÍNTESIS DE NANO-Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METALICOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO (SYNTHESIS NANO-Au SUPPORTED IN OXIDES METALLIC AND CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION REACTION OF CO) <i>Juan Carlos Díaz Araujo, Bernardo Fontal, Diego Merchan Combata, Cristina Martinez, Avelino Corma (España, Venezuela)</i>	43
--	----

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE COMPUESTOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE MÚLTIPLE PARED (MWCNT) EN UNA MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE POLIÉTER SULFONA (PES) (COMPARATIVE STUDY OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES WITH CARBON NANOFIBRES (CNF) AND MULTIWALL CARBON NANOTUBE (MWCNT) IN A POLYETHER SULFONE (PES) MATRIX) <i>Bladimir Azdrubal Ramón Valencia, Natalia Hernandez Montero, José Ramón Sarasua Oiz (España, Colombia)</i>	54
--	----

PRODUCCIÓN Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS DE NITRURO DE NIOBIO-NIOBIO (PRODUCTION AND CORROSION RESISTANCE OF NIOBIUM NITRIDE-NIOBIUM MULTILAYERS) <i>Jhon Jairo Olaya Florez, Wilson Hernandez Muños (Colombia)</i>	66
--	----

ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA EN EL ALEADO MECÁNICO EN LOS SISTEMAS Cu-3% EN PESO DE Cr Y Cu-3% EN PESO DE Mo (ESTIMATION OF ENERGY DISTRIBUTION IN MECHANICAL ALLOYING OF THE SYSTEMS Cu-3Wt. %Cr AND Cu-3Wt. %Mo) <i>Claudio Aguilar, Danny Guzmán, Stella Ordoñez, Paula A Rojas (Chile)</i>	74
--	----

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y MECÁNICA DE MEZCLAS TERNARIAS DE POLILACTIDA (PLLA), POLICAPROLACTONA (PCL) Y ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS) (PREPARATION AND PHYSICAL-CHEMICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TERNARY BLENDS OF POLYLACTIDE (PLLA), POLYCAPROLACTONE (PCL) AND THERMOPLASTIC STARCH (TPS)) <i>Jose Hermisul Mina Hernandez, Alex Valadez González, Pedro Jesus Herrera Franco, Hector Fabio Zuluaga Corrales, Silvio Delvasto Arjona (Colombia, México)</i>	82
INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN EN LA POROSIDAD Y ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIOS DEL SISTEMA 31SiO ₂ -11P ₂ O ₅ -51CaO-7MgO ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA (INFLUENCE OF DEPOSITION PARAMETERS ON THE POROSITY AND ADHERENCE OF COATINGS SPRAYED BY COMBUSTION FLAME FROM 31SiO ₂ -11P ₂ O ₅ -51-CaO-7MgO BIOGLASSES) <i>Raul Correa, Mónica Monsalve Arias, Esperanza Lopez Gomez, Francisco Javier Bolívar Osorio, Fabio Vargas Galvis, Tatiana Rios, Andrea Muñoz (Colombia)</i>	92
OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN EL SISTEMA SnCl ₂ -H ₂ O: MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS (OBTAINING OF TIN OXIDE IN THE SYSTEM SnCl ₂ -H ₂ O: MECHANISM OF FORMATION OF PARTICLES) <i>Carol Julieth Aguilar Paz, Yasser Halil Ochoa Muñoz, Jorge Enrique Rodríguez Páez (Colombia)</i>	100
EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE POLVOS CERAMICOS DE K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ OBTENIDOS POR EL METODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN (EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ CERAMICS POWDER OBTAINED BY COMBUSTION REACTION SYNTHESIS) <i>Oscar E. Anacona, Ducinei Garcia, Ruth Herta Kiminami, Claudia Fernanda Villaquirán R. (Brasil)</i>	108
PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CIRCONIO POR ESPRAY PIRÓLISIS (PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM OXIDE COATINGS BY SPRAY PYROLYSIS) <i>Gloria Iyonne Cubillos González, Jhon Jairo Olaya Flórez, Manuel Bethencourt Núñez, Gustavo Cifredo Chacón, José Francisco Marco Sanz (Colombia, España)</i>	116
INFLUENCIA DE LA BASICIDAD Y COMPOSICIÓN ANIÓNICA CROMATO-BROMURO EN LA SÍNTESIS DEL SISTEMA CANCRINITA – SODALITA (INFLUENCE OF BASICITY AND CHROMATE-BROMIDE ANIONIC COMPOSITION IN THE SYNTHESIS OF THE CANCRINITE-SODALITE SYSTEM) <i>Freddy William Ocanto Uzcategui, Elizabeth Florenzano, Carlos F Linares (Venezuela)</i>	131
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO AISI-SAE 1020 IMPLANTADO CON IONES DE TITANIO (EXPERIMENTAL STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF AISI-SAE 1020 CARBON STEEL IMPLANTED BY TITANIUM IONS) <i>Ely Dannier Valbuena Niño, Dario Yesid Peña Ballesteros, Martha Sofia Reyes Corzo, Valeriy D Dugar-Zhabon (Colombia)</i>	138
CHARACTERIZATION OF LOW-ALLOY STEELS BY MEANS OF DIFFERENT TECHNIQUES (CARACTERIZACIÓN DE ACEROS DE BAJA ALEACIÓN POR MEDIO DE DIFERENTES TÉCNICAS) <i>Juan Carlos González, Ney José Luiggi (Venezuela)</i>	147

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4
USANDO PEG COMO SURFACTANTE

*(SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF CoFe_2O_4 NANOPARTICLES USING PEG AS
SURFACTANT)*

Juan Carlos González, Ney José Luiggi (Venezuela)

156

Instrucciones para Autores

163

Información sobre la Revista

169

EDITORIAL

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) arriba a su volumen 33, número 1 (primer semestre del año 2013). En este número se publican un artículo invitado y 15 artículos regulares de autores iberoamericanos. La colección COMPLETA de la RLMM se encuentra digitalizada y a disposición de todos de manera gratuita en nuestra página web:

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

<http://www.rlmm.org/library.php>

el cual contiene todos los artículos publicados por nuestra revista desde 1981 hasta el año 2008 (además de los números suplementarios publicados en 2009).

El resto de la colección se encuentra publicada en el formato nuevo de la página web. Desde que se comenzó a utilizar el sistema automatizado en el año 2009 la RLMM ha procesado más de 300 artículos (entre artículos regulares y aquellos publicados en suplementos). La RLMM en los actuales momentos solo publica en sus números regulares aproximadamente un 50% de los artículos recibidos, ya que el resto son finalmente rechazados luego del riguroso proceso de arbitraje por pares que se emplea.

Los invitamos a consultar la sección de los artículos más visitados de nuestra revista, listados en orden del número de veces que han sido descargados desde nuestra página web:

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

y también la sección de estadísticas de visitas que revela el carácter verdaderamente internacional que ha logrado adquirir la RLMM:

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

La RLMM se complace en anunciar que ya se ha regularizado la suscripción a la base de datos ScieLo y actualmente se encuentran en proceso de indexación los números correspondientes a 2010 al 2012.

Prof. Alejandro J. Müller S.

Editor en Jefe

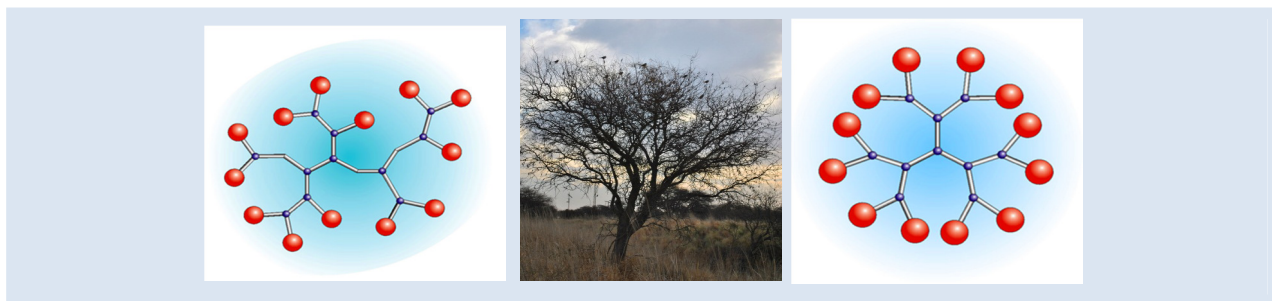
HYPERBRANCHED AND HIPERFUNCTIONALIZED MATERIALS FROM DENDRITIC CHEMISTRY

Marcelo Calderón¹ and Miriam Strumia²

1: Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustrasse 3, 14195 Berlin, Germany.

2: Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional de Córdoba, 5000, Córdoba, Argentina.

* e-mail: marcelo.calderon@chemie.fu-berlin.de, mcs@fcq.unc.edu.ar



ABSTRACT

Dendritic molecules are highly ordered, regularly branched, and monodisperse macromolecules. Due to their unique and well-defined macromolecular structure they are attractive scaffolds for a variety of high-end applications and constitute a fascinating nanoscale toolkit. They are of great interest to both, nano and polymer science, as building blocks due to their unique macromolecular properties. In recent years, research in the field of dendritic chemistry has experienced an exponential development in academic and technological areas and such macromolecular structures have also been extensively explored in materials science, specifically in biomedical areas. The unique advantages offered by dendritic architectures over conventional macromolecules and polymers are the presence of multiple functional groups and their amenability to further chemical modification, extremely low molecular weight dispersity, low solution viscosity, reduced molecular entanglement, and nanoscopic size within the range of 1 to 10 nm.

The objective of this review is to show the advantage of the dendritic structures, their main properties, and to reflect on their development and use in various science applications. Particular emphasis will be placed on biomedical and nanomedicine applications. Therefore, key examples will be discussed to illustrate the main principles involved in dendritic chemistry, and the applications of the dendritic structures at the interfaces between chemistry, biology and biomedicine.

Keywords: dendrimer, hyperbranched polymer, functional polymer, biomedicine, dendritic effect.

MATERIALES HIPERRAMIFICADOS E HIPERFUNCIONALIZADOS DERIVADOS DE LA QUÍMICA DENDRÍTICA

RESUMEN

Las moléculas dendríticas son altamente ordenadas, regularmente ramificadas y monodispersas. Debido a su estructura macromolecular única y bien definida, ellas constituyen una atractiva plataforma hacia una gran variedad de aplicaciones; siendo además, una fascinante herramienta para la construcción de materiales a escala nanométrica. Por lo tanto, debido a sus destacadas propiedades macromoleculares hay un gran interés en el uso de las mismas como unidades de construcción, tanto para la ciencia de polímeros como para la nanociencia. En los últimos años la investigación en el campo de la química dendrítica ha experimentado un desarrollo exponencial, tanto en el área académica como en la tecnológica. Por lo tanto, tales estructuras macromoleculares han sido extensivamente exploradas en la ciencia de los materiales, mas específicamente en áreas biomédicas. Las arquitecturas dendríticas ofrecen ventajas únicas con respecto a otras macromoléculas y polímeros convencionales, como son la presencia de múltiples grupos funcionales y su versatilidad para sufrir posteriores modificaciones químicas, baja dispersidad en pesos moleculares, baja viscosidad, reducido enredamiento molecular y tamaño nanoscópico dentro del rango de 1 a 10 nanómetros. El objetivo de esta presentación es mostrar las ventajas de las estructuras dendríticas, sus principales propiedades, desarrollo y uso en varias ciencias aplicadas. Particularmente, se hará énfasis en aplicaciones biomédicas y en nanomedicina. Por lo tanto, se discutirán ejemplos claves que ilustrarán los principios más importantes en los cuales se basa la química dendrítica, y las principales aplicaciones de las estructuras dendríticas en la interface entre la química, la biología y la biomedicina.

Palabras claves: Synthesis, Characterization, Nanoparticles, Cobalt ferrite, Magnetic properties.

1. INTRODUCTION

The three traditional macromolecular architectural classes (i.e., linear, cross-linked, and branched) are widely recognized to generate rather polydisperse products of different molecular weights. In contrast, a new route to create very well-defined, monodisperse, stable molecular level nanostructures is being studied based on the “dendritic state” architecture.

Dendrimers are highly defined macromolecules, characterized by their precisely branched tree-like structures with a combination of high end-group functionality with globular shape and compact molecular structure. A typical dendrimer is composed of a focal core from which several repetitive units of building blocks are radially arranged forming the branches. Such a modular arrangement of branches provides two structural parameters to a dendritic molecule: (a) with increasing number of generation, the molecule takes on a spherical shape due to symmetrical crowding of the branching fragments over the periphery of the molecule, and (b) the multiple surface functional groups are amenable for wide range of chemical modification. Another important feature of a dendritic architecture is the supramolecular voids located within the structure due to their core-shell character.[1, 2]

The stepwise synthesis of dendrimers affords molecules with a highly regular branching pattern, a unique molecular weight or a low dispersity index, and a well-defined number of peripheral groups. They possess three key architectural features, namely (1) an initiator core (or focal point), (2) interior branching units (branch cells), and (3) mathematically defined numbers of functional surface groups, as a function of generation (G) level.[3-5] Studies on dendritic polymers are based on their “dendritic state” architecture and comprise sub-classes such as dendrimers, dendrons, hyperbranched polymers, and dendrigraft polymers (Figure 1).

The convergence of architecturally driven “dendritic effects” together with the ability to control the nanoscale size, shape, and chemical functionality of these dendritic constructs have led to many new unprecedented properties. The unique advantages offered by a dendritic molecule over conventional macromolecules and polymers have spurred

extensive interest within the scientific community to explore their potential applications in areas such as medicine, biology, catalysis, optics, electronics, surface science, and many other fields. Recently, several review articles regarding dendritic polymers applications in various fields have been published.[6-9] In this article, we will focus on their synthetic methodologies as well as on their potential biomedical applications.

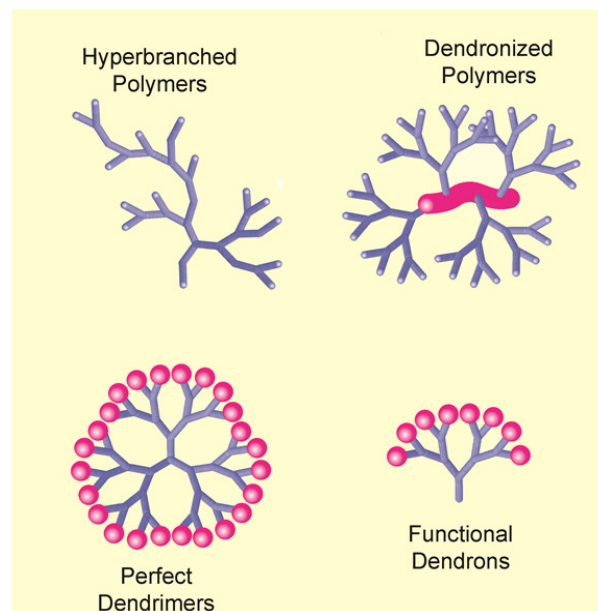


Figure 1. Subclasses given at the dendritic state. Modified with permission from [2]. Copyright 2004, John Wiley and Sons.

1.1 Synthesis of dendritic polymers

Since the seminal work in the dendritic field, published about three decades ago,[10-13] a large number of dendrimer structures have been developed. The development of novel synthetic methodologies and the screening of potential uses have become a subject of intense interdisciplinary research efforts, bringing together scientists from entirely different areas. The structural advantages of the dendrimers have established them as valuable model compounds to study fundamental electrochemical, photophysical, and supramolecular properties.

Synthetically, dendrimers can be prepared by either a divergent or convergent approach, each of which have their own synthetic advantages and limitations. In the divergent method, as pioneered by Tomalia et al.,[14] dendrimers are synthesized radially from a central core molecule (Figure 2.2, top panel). The

dendrimer synthesis takes place through a stepwise layer-by-layer modification that starts from the focal core and builds up the molecule towards the periphery using two basic chemical manoeuvrings: firstly, the building blocks are coupled to the core, and secondly, the end-group functionalities of the attached building block are modified for further

growth. The divergent approach is strategically straightforward and controllable. Nevertheless, synthesis of high-generation of dendrimers is often defected due to steric effects and purification of the final product is usually difficult.

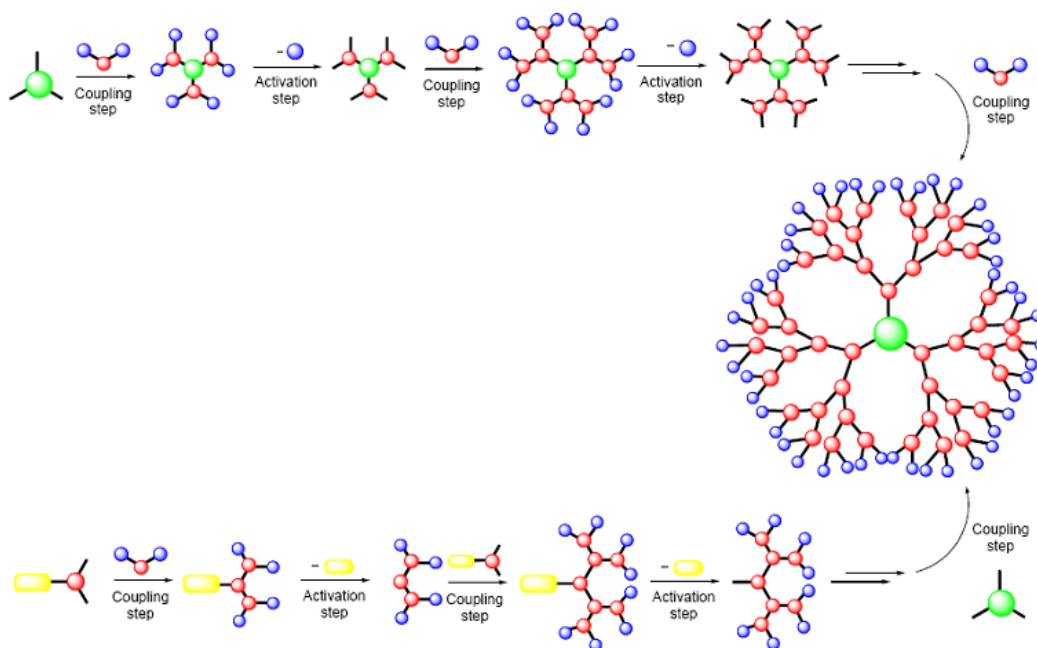


Figure 2. Divergent (A-top panel) and convergent (B-bottom panel) synthesis of dendrimers.[15]

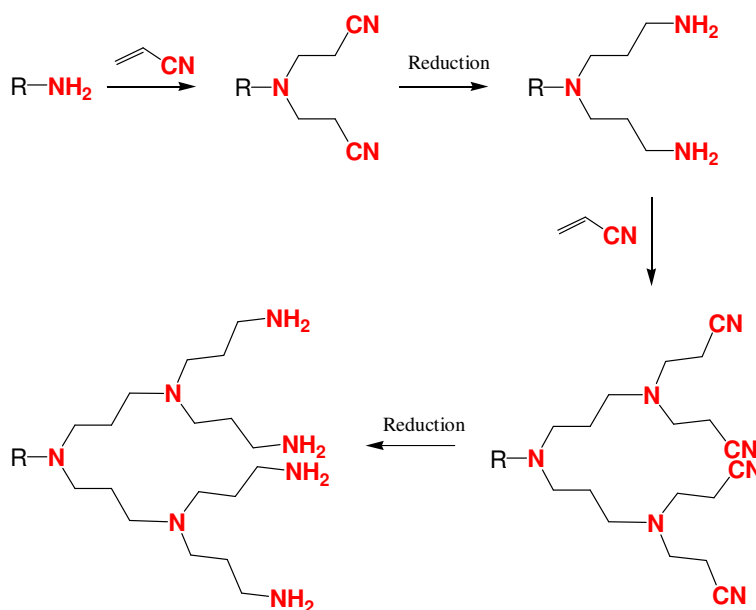


Figure 3. Original repetitive synthesis using a divergent iterative methodology developed by Vögtle et al.

Vögtle and coworkers reported the first preparation of simple dendritic structures via a divergent iterative methodology (Figure 3). They described this cascade synthesis as “reaction sequences” that can be carried out repetitively. Interesting examples about divergent methodology are the reports from

Newkome et al. [16] and Tomalia et al. [17] published in 1985, who described different divergent routes to 1→3 C-branching arborols (Figure 4) and 1→2 N-branching dendrimers, respectively.

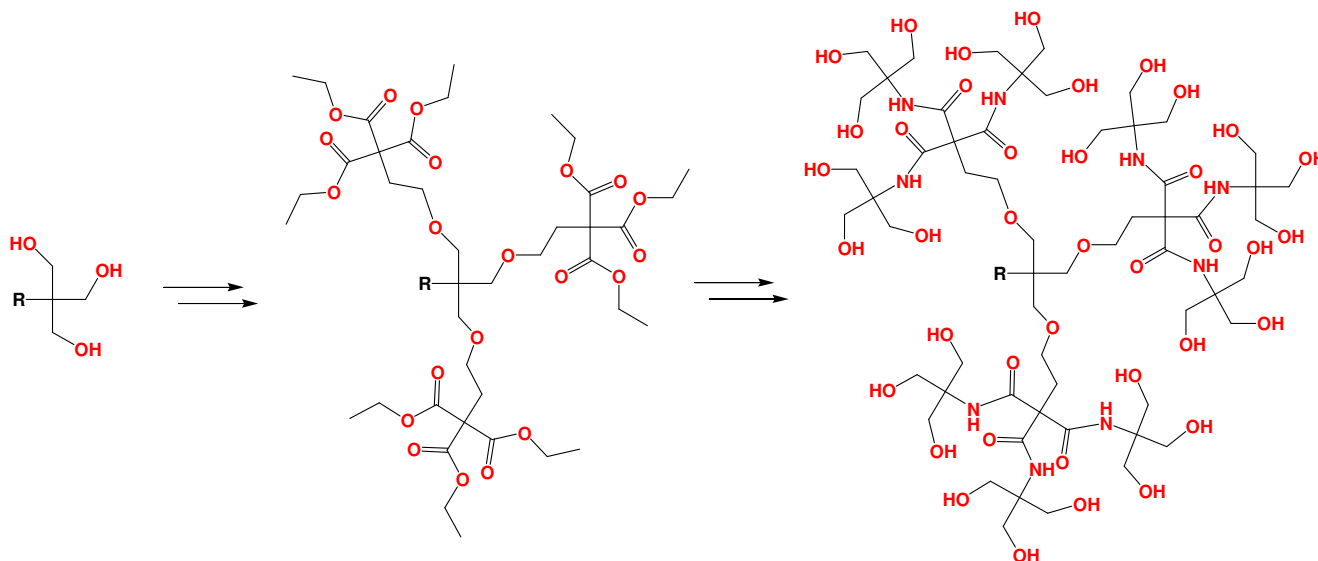


Figure 4. Synthesis of dendrimers using divergent routes to 1→3 C-branching arborols developed by Newkome et al.[16]

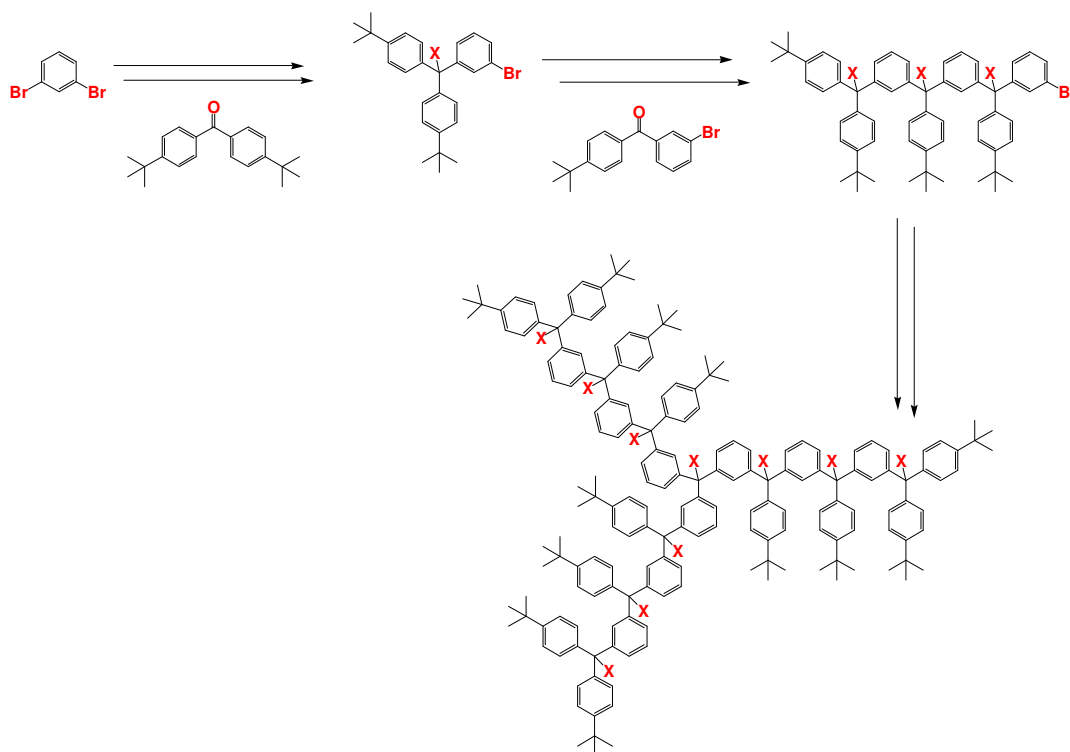


Figure 5. Synthesis of poly(arylmethyl) dendrimers using convergent methodology.[19]

On the other hand, the convergent method reported by Fréchet and Hawker involves the preferential construction of branched subunits (dendrons), which are then attached to a multi-functional core (Figure 2.2, bottom panel).[18] The convergent approach overcomes some of the problems associated with the divergent approach, mainly those associated with purification due to a difference of molecular weight between the preformed branches and the core molecule. The major disadvantage of dendrimer synthesis by this method is again the steric crowding. As the dendrimer generation increases, the reactive groups are buried at the focal point of the dendrons, and the attachment of the preformed units to the core-fragment becomes increasingly

difficult.

Rajca [19] reported in 1991 an elegant route for the construction of dendritic thiphenylmethyl polyradicals and polyanions using the convergent methodology (Figure 5). The largest molecule yet reported in this series had an extended diameter of 3 nm and a molecular mass of approximately 2800 g mol^{-1} .

Fréchet et al. described the synthesis of dendrimers via a “double stage convergent growth method as described in Figure 6 [20]. Essentially, the approach leads to dendrimers comprised of different monomers at different generations.

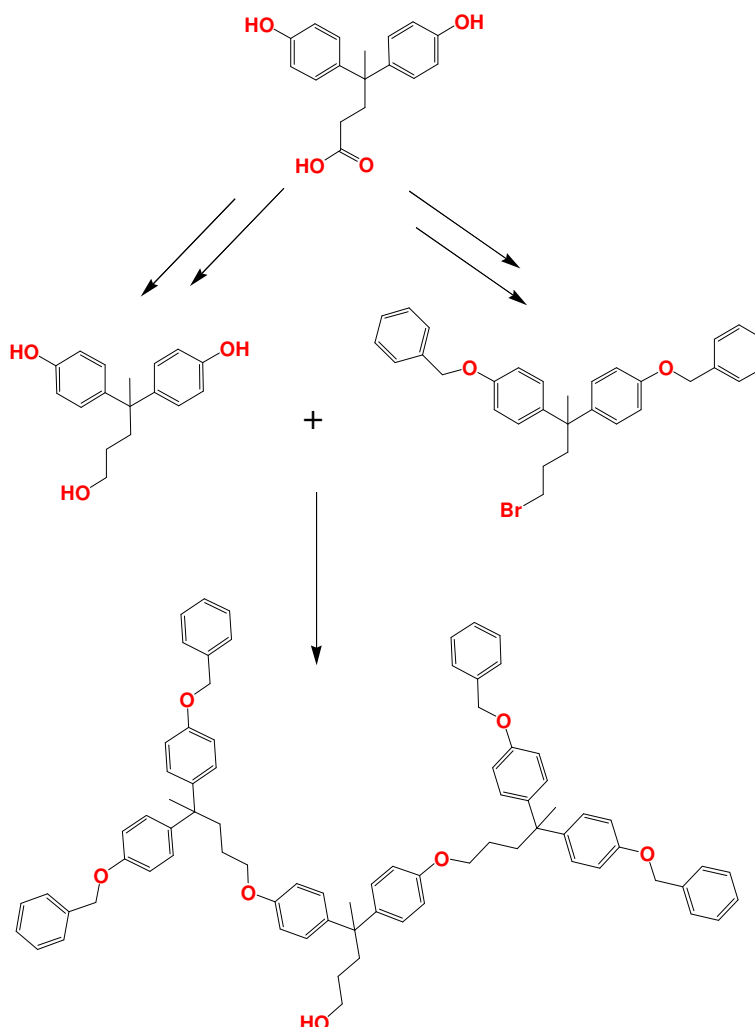


Figure 6. Preparation of dendrimers via a double stage convergent growth method [20].

The use of the convergent and divergent approaches has led to the synthesis of over one hundred compositionally different dendrimer families and, in addition, more than 1000 differentiated chemical surface modifications.[12, 21, 22] However, even today complex polymer structures, including dendritic materials, have struggled to be commercialized on a large scale by industries. The main reason is that they are, in most cases, difficult to synthesize, leading to extremely high production costs. Traditional synthetic procedures involve repetitive stepwise growth and deprotection/activation protocols with careful purification procedures between each generation.[4] Typically, the synthesis of G4 dendrimers requires a minimum of 8 reaction steps, not including the monomer synthesis. In such way, their synthesis is time-consuming and generates significant quantities of waste. Simplifying the synthetic preparation of dendrimers, therefore, has been a major challenge, and a continuous improvement of synthetic methodologies for dendritic structures is a crucial step towards their commercial success. Recent synthetic advances in the field of organic and polymer chemistry have provided researchers with new tools to prepare these intricate structures more efficiently. As result, controlled synthesis of hyperbranched polymers[23, 24], as well as novel “dendronization” techniques[25-35] have emerged as alternative to the conventional dendrimer syntheses described above.

Instead of the step-wise and tedious procedures used for synthesis of perfect dendrimers, hyperbranched polymers are prepared in a one-step synthetic strategy. Due to their similar physicochemical properties like low viscosity, good solubility, and multi-functionality, dendrimers and hyperbranched polymers are used indistinctly in several fields of application. Hyperbranched polymers exhibit a similar tree-like structure which is more flexible than dendrimers due to lower degree of branching. The common polymerization reactions to assess hyperbranched polymers are classified into three categories: step-growth polycondensation of AB_x monomers, self-condensing vinyl polymerization of AB monomers, and multibranching ring-opening polymerization of latent AB_x monomers. In 1992,[36] Suzuki et al. reported palladium catalyzed, ring-opening polymerization (ROP) of a cyclic carbamate. The polymerization was proposed to be an in situ multibranching process. The

molecular weight of the polymers could be controlled by the initiator/monomer ratio.

Toward the synthesis of hyperbranched polymers for biomedical applications, the first hyperbranched polymer obtained via ROP was poly(ethylene imine) (PEI). The recent focus by Haag et al. on the development of hyperbranched polyglycerols (PG) have yielded a family of dendritic compounds with a wide range of biomedical applications.[37] Hyperbranched PG is typically synthesized from the commercially available and highly reactive hydroxy epoxide, glycidol, representing a latent AB₂ monomer by utilizing the ring-opening multibranching polymerization (ROMBP) process (Figure 7).[38, 39]

Dendronization techniques, on the other hand, have shown a great versatility for the preparation of dendronized materials. The structural information programmed into the dendritic architecture can be used in the dendronization process to generate nanostructures with specific tailored properties.[33] The use of different dendrons, with diverse chemical structure and size, has been extensively explored to functionalize diverse substrates like linear polymers, and plane and curved inorganic surfaces (Figure 8). Dendronized polymers offer a new kind of molecules that can have rich and complex equilibrium and dynamic behavior with significant applications in nanotechnology. The molecular architecture of dendronized polymers can be turned on to obtain nanoscale objects with tailored properties. Functionality and branching are important aspects to be considered for changing/modifying the properties of base linear polymers through a careful selection of the chemical structure and polarity of the branched units.

On analysis of these ubiquitous dendritic patterns it is evident that these highly branched architectures offer unique interfacial and functional performance advantages. Based on the rapid advances in this area over their history, the quest for practical applications for dendrimers is on the rise. At present, there are more than 10000 scientific reports, increasing by more than 1000 per year, as well as about 150 patents dealing with dendritic structures.[26, 46-48]

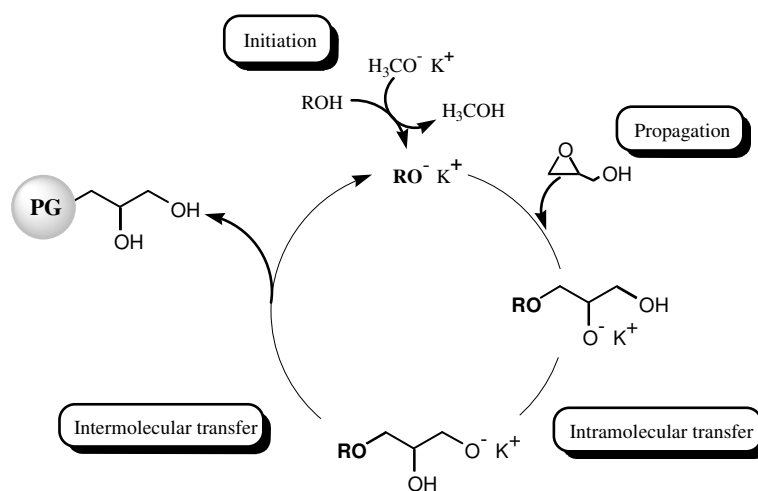


Figure 7. Mechanism of anionic polymerization of glycidol to form well-defined hyperbranched polyglycerols by slow monomer addition.[37]

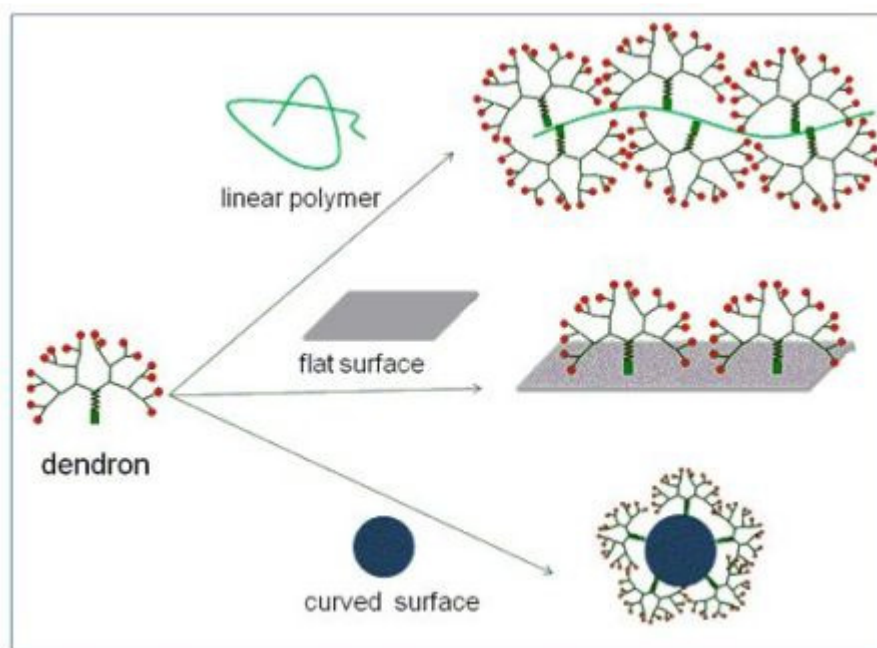


Figure 8. Dendronization process of different substrates.

2. BIOMEDICAL APPLICATIONS OF DENDRITIC POLYMERS

Based on the rapid advances in the dendritic chemistry over the past 20 years, the quest for practical applications for dendrimers is becoming increasingly intense. Owing to the tedious stepwise synthetic construction of dendrimers, future applications will have to be highly specific and a precise nanoengineered structure will be a crucial

prerequisite for the targeted application. Bulk applications, for example, as processing additives, specialty coatings, or as rheology modifiers will be realized with random cascade-branched hyperbranched materials, which are structurally less defined but can be prepared in a single polymerization step. Dendronization methodology used onto classic linear polymers or on small organic molecules, is other easy strategy that allow

obtaining dendritic effect in a rapid manner [27, 29]. Therefore, it allows increasing the scale of the synthesis of final materials.

Considering the amount of reports published in the last decade, it is apparently clear that a substantial part of dendrimer research has been focused towards the utilization of these molecules for the development of biomedical tools and related technologies. Such a huge surge in engaging dendrimers in biomedicine stems from several unparallel biological properties of dendrimers not offered by conventional polymers or self-assembled nanostructures like liposome or micelles. Owing to the special chemical, physical, and biological features of dendrimers, and their application mechanism as described above, an extensive effort has been pushed forward to utilize these special molecules in therapeutic and diagnostic purposes for the treatment of several diseases. In addition, novel approaches have been explored where the dendritic scaffold itself can be utilized as a therapeutic agent.[1]

2.1 Dendrimers for drug delivery

A comparison of the features of dendrimers with those of linear polymers shows that the dendritic architecture can provide several advantages for drug delivery applications. In dendrimer-based drug delivery systems, a drug is either non-covalently encapsulated in the interior of the dendrimer or covalently conjugated to form a macromolecular prodrug. Initial studies of dendrimers as potential delivery systems focused on their use as unimolecular micelles and dendritic boxes for the non-covalent encapsulation of bioactive agents.[49] For example, in early studies, DNA was complexed with PAMAM dendrimers for gene delivery applications [50] and hydrophobic drugs and dye molecules were incorporated into various dendritic cores.[51, 52] In addition, the controlled multivalency of dendrimers can be used to attach several drug molecules, targeting groups and solubilizing groups to the periphery of the dendrimers in a well-defined manner as described in Figure 9.

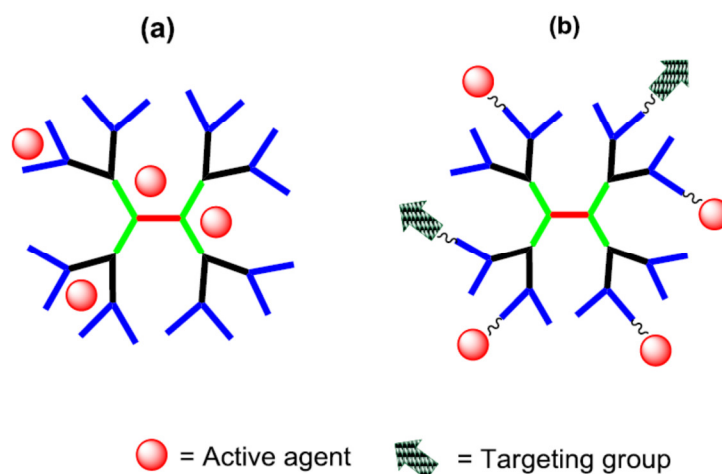


Figure 9. Dendritic polymers as drug delivery scaffolds: (a) non-covalent encapsulation, (b) multifunctional dendritic polymer. Copyright 2012, Elsevier. [53]

The non-covalent approach has paved the way to the use of core-shell dendritic motifs prepared by the covalent modification of dendritic macromolecules with an appropriate shell. This results in stable micelle-type structures that are suitable for non-covalent encapsulation of guest molecules. Dendritic polymers with their regular and well-defined unimolecular architecture can be chemically

modified either at the core (to increase hydrophobicity) or at the shell (to increase hydrophilicity) thereby tailoring the solubility profile of such nanotransport systems. Based on this concept, a simple and general method for the generation of core-shell type architectures from readily accessible hyperbranched polymers was extensively explored by Haag et al.[54-58]

Universal nanotransporters as well as several pH sensitive nanocarriers have been prepared by attaching pH sensitive shells through acetal or imine bonds to commercially available dendritic core structures, such as polyglycerol and polyethyleneimine. Various guest molecules, such as polar dyes, oligonucleotides, and anticancer drugs have been encapsulated inside these dendritic core-shell architectures and transported to intracellular compartments.

The covalent approach, on the other hand, allows to better control the drug loading by varying the generation number of the dendrimer, and the release kinetics by incorporating degradable linkages between the drug and the dendritic polymer. As example, Duncan and coworkers pioneered this field by preparing conjugates of PAMAM dendrimers with cisplatin, a potent anticancer drug with nonspecific toxicity and poor water solubility.[59] The conjugates showed increased solubility, decreased systemic toxicity, and selective accumulation in solid tumors. Several other examples have been described by Haag and others which are extensively described in literature.[60-63]

The unique features from the dendritic architecture have the additional advantage that they lead to particular pharmacological profiles. For instance, the low polydispersity of dendrimers should provide reproducible pharmacokinetic behavior in contrast to that of some linear polymers containing fractions with vastly different molecular weight within a given sample. Furthermore, the more globular shape of dendrimers, as opposed to the random coil structure of most linear polymers, could affect their biological properties, leading to the discovery of interesting effects related to macromolecular architecture. Their structural advantages allow a rapid cellular passage, higher cell-membrane permeability, reduced macrophage activation, controllable toxicity, and amplification of molecular effects or the creation of extremely high local concentrations of drugs, molecular labels, or probe moieties in a specific sites, as example a tumor or malign tissues.

2.2 Dendrimers for diagnosis (Imaging)

Dendritic polymeric architectures have been widely used for in vivo imaging purposes in versatile research approaches. A broad variety of probes have been synthesized for magnetic resonance imaging

(MRI), X-ray imaging, ultrasound, radiodiagnostics, and optical imaging, as well as multimodal techniques combining these diagnostic techniques.[64]

There are two major design principles that combine dendritic structures and diagnostic entities. The first is that dendritic polymers are covalently linked to one or multitude of signaling molecules on their periphery, thereby introducing the physical detectability into a polymeric or dendritic conjugate. For instance, application for the less sensitive MRI and X-ray techniques require doses of contrast agents, which are achieved only through multimerization of the signaling molecules, such as gadolinium complexes or tri-iodinated benzenes.[63] The molecular imaging techniques of radio imaging and fluorescence have high instrumental sensitivity requiring not more than one signaling molecule, e.g. a chelator for ^{99m}Tc , ^{111}In (*Single Photon Emission Computed Tomography*, SPECT), ^{64}Cu , ^{68}Ga (Positron emission tomography, PET), or a fluorescent dye, in a given macromolecular or dendritic targeting entity.[65]

The other design is a complementary class of imaging probes that is based on inorganic nanoparticles being combined with dendritic structures which impart stability and biocompatibility to the particles and provide multivalent surface architecture. The most studied particles have been semiconductor quantum dots for fluorescence detection,[66] gold nanoparticles and nanorods suited for optoacoustic/photoacoustic detection,[67] and iron oxide particles for MRI.[68]

Both design approaches additionally incorporate a multitude of targeting moieties in order to achieve multivalent target binding properties, for example, by using low molecular weight peptides, glycans, or other biological or synthetic targeting moieties. Furthermore, a combination of different signaling units permits multimodality imaging applications, by e.g. doping a quantum dot (QD) surface with a radioisotope or an iron oxide particle with a fluorescent dye.[69]

As example, dendritic polymers have been extensively studied as MRI contrast agents. The main properties of the dendritic structures for their application in this area of the biomedicine are the incorporation of many paramagnetic centers which can be used due to their appropriate pharmacokinetic properties in combination with

shortening of proton relaxation times and signal intensification.[70-72] In addition, the multifunctional nature of dendritic polymers provides an ideal platform to realize agents with multimodal imaging capability combined with active targeting.[70,73] Pioneering work by Wiener et al.[74] resulted in the development of folate-conjugated PAMAM dendrimers capable of both MRI and fluorescence imaging.[75]

2.3 Dendrimers for therapy

A recent increasing interest has been devoted to novel approaches where the dendritic scaffold itself can be utilized as a therapeutic agent. The first of this kind of dendrimers that have already entered into phase II human clinical trials are the anionic functionalized poly(L-lysine) dendrimers, that are called Vivagel and were developed by Starpharma (Melbourne, Australia). Vivagel is the first dendrimer-based product to have received Fast Track Status from the FDA under an investigational new drug application for the prevention of genital herpes. A G4 poly(L-lysine)-based dendrimer with naphthalene disulfonic acid surface groups (i.e. SPL7013) is the active ingredient in Vivagel1. Another innovative approach is the so-called “self-immolative dendrimers” designed by Shabat et al. This innovative prodrug concept can open the way to stimuli-responsive dendrimers which release the drug upon activation by specific molecular markers over-expressed in cancer tissues.[76]

Dendritic polyglycerol (PG) sulfates hold the promise for treatment of chronic inflammation related diseases. Such polymers have been initially reported as new heparin analogues.[77] They were found to prolong the time of activated partial thromboplastin as well as thrombin and to inhibit both the classical and alternative complement activation more effectively than heparin itself. The biocompatible and well-tolerated PG sulfate acts as multivalent selecting ligand mimetics and efficiently blocks leukocyte migration. L- and P-selectin binding to immobilized ligands was drastically reduced by the PG sulfates in vitro and gave IC₅₀ values in the low nanomolar range.[78] In an in vivo model it was observed that the administration of dendritic PG sulfates in a contact dermatitis model dampened leukocyte extravasation as effectively as did glucocorticoids, and edema formation was significantly reduced. In order to investigate whether dPGS address inflamed tissue, imaging

studies were performed using dPGS labeled with the near infrared (NIR) dye indocyanine green (ICG) in an animal model of rheumatoid arthritis. The in vivo accumulation results demonstrated a fast and selective uptake which enabled the differentiation of disease scores and allowed identification of joints with early signs of inflammation. Localization in tissues using fluorescence histology showed that the conjugates are mainly deposited in the inflammatory infiltrate in the synovial membrane, whereas non-sulfated control was not detected in association with disease (Figure 10). [79, 80]

3. CONCLUSIONS

It is known that dendrimers have unique qualities, making them ideal candidates as materials in a number of nanoscale and high-value added applications. The high level of control over their architecture, size, shape, branching length, and density, and their surface functionality, makes these compounds ideal carriers in biomedical applications such as drug delivery, gene transfection and imaging. Furthermore, the high density of surface groups allows attachment of targeting groups as well as groups that modify the solution behavior or toxicity of dendrimers. Unfortunately, the commercialization of monodisperse dendritic structures has been restricted by their tedious and costly synthesis. However, progress on the study of different synthetic methodologies has been getting on the nanometer scale structures that preserve the dendritic effects, which have shown interesting applications in several areas. Clear examples of this, are the hyperbranched polymers, dendronized nanoparticles and polymers, and materials obtained from self-assembly of dendrons. Since most applications rely mainly on the high end group functionality of dendrimers and not on their unique structural perfection, randomly branched dendritic materials represent a promising alternative. Although it has been demonstrated that the structural perfection of dendrimers is an important prerequisite for magnetic resonance imaging, a monodisperse structure may not be required for numerous other applications.

This review of dendritic materials illustrates that one of the main applications of dendrimers is clearly defined to nanomedicine and shows the potential of this new “fourth architectural class of polymers” and substantiates the high optimism for the future of dendrimers in this important fields. However, higher

functionality and regularly branching are important aspects to be considered for changing/modifying the properties of base materials to give them specifically properties derived of the dendritic chemistry and it

is achieved through careful selection of a synthetic methodology to obtain dendritic properties in a more fast, simple and inexpensive way.

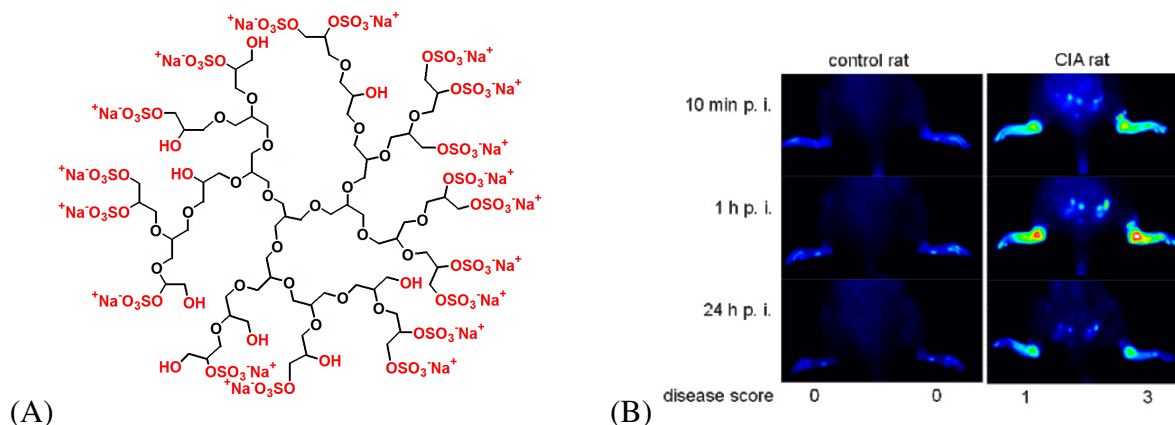


Figure 10. (A) Schematic representation of dendritic polyglycerol (dPGS). (B) Comparison of fluorescence images in false colors (normalized to a fluorescence reference cube) of a control rat and rats with collagen-induced rheumatoid arthritis (different clinical scores are indicated) after 10 min, 1 h and 24 h post injection of 6 (4 mg/kg b.w.). One representative example of at least $n = 5$. Copyright 2012, American Chemical Society. [80]

4. REFERENCIAS

- [1]. Quadir MA, Calderón M, Haag R, Dendritic Polymers in Oncology: Facts, Features, and Applications, in Cancer Drug Delivery, W.-V. Books, Editor. 2011. 513-553.
- [2]. Haag R, Vögtle F, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2004; 43: 272-273.
- [3]. Fréchet JMJ, Tomalia DA, Dendrimers and Other Dendritic Polymers. 2001, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4]. Huang B, Tomalia DA, J. Lumin. 2005; 111: 215-223.
- [5]. Huang B, Tomalia DA, Inorg. Chim. Acta 2006; 359: 1961-1966.
- [6]. Astruc D, Boisselier E, Ornelas Ct, Chemical Reviews 2010; 110: 1857-1959.
- [7]. Newkome GR, Shreiner C, Chemical Reviews 2010; 110: 6338-6442.
- [8]. Mintzer MA, Grinstaff MW, Chemical Society Reviews 2011; 40: 173-190.
- [9]. Caminade A-M, Turrin C-O, Laurent R, Ouali A, Delavaux-Nicot B, Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses, ed. Wiley. 2011: Wiley.
- [10]. Buhleier E, Wehner W, Vögtle F, Synthesis 1978; 78: 155-158.
- [11]. Zeng F, Zimmermann S, Chem. Rev. 1997; 97: 1681-1712.
- [12]. Fischer M, Vögtle F, Angew. Chem. 1999; 111: 934-955.
- [13]. Stiriba S, Frey H, Haag R, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2002; 41: 1329-1334.
- [14]. Tomalia DA, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P, Polym. J. 1985; 17: 117-132.
- [15]. Wyszogrodzka M, Doctoral Thesis, Freie Universität Berlin, Germany 2008;
- [16]. Newkome GR, Yao Z, Baker GR, Gupta VK, The Journal of Organic Chemistry 1985; 50: 2003-2004.
- [17]. Tomalia DA, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P, Polymer Journal 1985; 17: 117-132.
- [18]. Hawker CJ, Frechet JMJ, J. Am. Chem. Soc 1990; 112: 7638.
- [19]. Rajca A, The Journal of Organic Chemistry 1991; 56: 2557-2563.
- [20]. Wooley KL, Hawker CJ, Frechet JMJ, Journal of the American Chemical Society 1991; 113: 4252-4261.
- [21]. Bosman A, Janssen H, Meijer E, Chem. Rev. 1999;

- 99: 1665-1688.
- [22]. Tomalia D, Majoros I, Supramolecular Polymers, A.C. (Ed.). Editor. 2009, Marcel Dekker: New York. 359-435.
- [23]. Calderon M, Welker P, Licha K, Graeser R, Kratz F, Haag R, J. Control Release 2010; 148: e24-5.
- [24]. Yan D, Gao C, Frey H, Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications 2011: John Wiley & Sons, Inc.
- [25]. Martinelli M, Calderón M, Rodríguez E, Freire J, Strumia M, Eur. Polym. J. 2007; 43: 1978-1985.
- [26]. Frauenrath H, Prog. Polym. Sci. 2005; 30: 325-384.
- [27]. Martinelli M, Calderón M, I. CA, Strumia M, React. Funct. Polym. 2007; 67: 1018-1026.
- [28]. Paez JI, Froimowicz P, Baruzzi AM, Strumia MC, Brunetti V, Electrochemical Comm. 2008; 10: 541-545.
- [29]. Calderon M, Monzón L, Martinelli M, Juarez A, Strumia M, Yudi L, Langmuir 2008; 24: 6343-6350.
- [30]. Calderón M, M.Velasco, Strumia M, Lorenzo A, Müller A, M. Rojas, Sáez. A, J. Colloid Interface Sci. 2009; 336: 462-469.
- [31]. Aldana A, Martinelli M, Strumia M, Macromol. Symp. 2010; 298: 99-107.
- [32]. Cuggino JC, Calderón M, Alvarez CI, Strumia MC, Silva KN, Penott-Chang EK, Müller AJ, J. Colloid Interface Sci. 2011; 357: 147-156.
- [33]. Paez JI, Martinelli M, Brunetti V, Strumia MC, Polymers 2012; 4: 355-395.
- [34]. Cuggino JC, Calderón M, Alvarez CI, Strumia MC, Silva KN, Penott-Chang EK, Müller AJ, Journal of Colloid and Interface Science 2011; 357: 147-156.
- [35]. Calderón M, Velasco MI, Strumia MC, Lorenzo AT, Müller AJ, Rojas MR, Sáez AE, Journal of Colloid and Interface Science 2009; 336: 462-469.
- [36]. Suzuki M, Ii A, Saegusa T, Macromolecules 1992; 25: 7071-7072.
- [37]. Calderón M, Quadir MA, Sharma SK, Haag R, Advanced Materials 2010; 22: 190-218.
- [38]. Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mülhaupt R, Macromolecules 1999; 32: 4240-4246.
- [39]. Sunder A, Mülhaupt R, DE Patent 19947631 A1, 1998. PCT Int. Appl. 2000
- [40]. Kim YHJ, Polym. Sci. Polym. Chem. 1998; 36: 1685.
- [41]. Voit BI, Acta Polym. 1995; 46: 87.
- [42]. Frechet JM, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc MR, Grubbs RB, Science 1995; 269: 1080-1083.
- [43]. Hawker CJ, Fréchet JMJ, Grubbs RB, Dao JJ, J. Am. Chem. Soc. 1995; 117: 10763.
- [44]. Frey H, Haag R, J. Biotechnol. 2002; 90: 257-67.
- [45]. Hanselmann R, Hölter D, Frey H, Macromolecules 1998; 31: 3790.
- [46]. Carlmark A, Hawker C, Hult A, Malkoch M, Chem. Soc. Rev. 2009; 38: 352-362.
- [47]. Newkome GR, Moorefield CN, Vögtle F, Dendrimer Molecules: Concepts, Syntheses, Applications ed. W.-V.V.G.C. KGaA. 2002, Weinheim, Germany.
- [48]. Vögtle F, Richardt G, Werner N, Dendrimer Chemistry: Concepts, Syntheses, Properties, Applications. 2009, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [49]. Gillies ER, Frechet JM, Drug Discov. Today 2005; 10: 35-43.
- [50]. Haensler J, Szoka FC, Jr., Bioconjug. Chem. 1993; 4: 372-9.
- [51]. Newkome GR, Moorefield CN, Baker GR, Saunders MJ, Grossman SH, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991; 30: 1178-1180.
- [52]. Jansen JF, de Brabander-van den Berg EM, Meijer EW, Science 1994; 266: 1226-1229.
- [53]. Quadir MA, Haag R, J. Control Release 2012; 161, 484-495.
- [54]. Xu S, Luo Y, Graeser R, Warnecke A, Kratz F, Hauff P, Licha K, Haag R, Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009; 19: 1030-1034.
- [55]. Xu S, Luo Y, Haag R, Macromol. Biosci. 2007; 7: 968-974.
- [56]. Xu S, Krämer M, Haag R, Journal of Drug Targeting 2006; 14: 367-374.
- [57]. Krämer M, Stumbé J-F, Türk H, Krause S, Komp A, Delineau L, Prokhorova S, Kautz H, Haag R, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2002; 41: 4252-4256.
- [58]. Radowski MR, Shukla A, von Berlepsch H, Böttcher C, Pickaert G, Rehage H, Haag R, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2007; 46: 1265-1269.
- [59]. Malik N, Evagorou EG, Duncan R, Anti-Cancer Drugs 1999; 10: 767-776.
- [60]. Gillies ER, Fréchet JMJ, Drug Discov. Today 2005; 10: 35-43.
- [61]. Kratz F, Müller IA, Ryppa C, Warnecke A, ChemMedChem 2008; 3: 20-53.
- [62]. Haag R, Kratz F, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2006; 45: 1198-1215.
- [63]. Menjoge AR, Kannan RM, Tomalia DA, Drug Discovery Today 2010; 15: 171-185.
- [64]. Reichert S, Calderón M, Licha K, Haag R, Multivalent Dendritic Architectures in Theranostics, in Multifunctional Nanoparticles for Medical Applications - Imaging, Targeting, and Drug

- Delivery R. Prud'homme and S. Svenson, Editors. 2012, Springer series: Nanostructure Science and Technology.
- [65]. Hamoudeh M, Kamleh MA, Diab R, Fessi H, Adv. Drug Delivery Rev. 2008; 60: 1329-1346.
- [66]. Zhou M, Ghosh I, Peptide Science 2007; 88: 325-339.
- [67]. Wei A, Leonov AP, Wei Q, Gold Nanorods: Multifunctional Agents for Cancer Imaging and Therapy Cancer Nanotechnology, S.R. Grobmyer and B.M. Moudgil, Editors. 2010, Humana Press. 119-130.
- [68]. Shen M, Shi X, Nanoscale 2010; 2: 1596-1610.
- [69]. Licha K, Schirner M, Emerging Optical Imaging Technologies: Contrast Agents, in In Translational Multimodality Optical Imaging, A. F.S. and I. X., Editors. 2008, Artech House Boston. 327-337.
- [70]. L. Villaraza AJ, Bumb A, Brechbiel MW, Chemical Reviews 2010; 110: 2921-2959.
- [71]. Kobayashi H, Sato N, Kawamoto S, Saga T, Hiraga A, Haque TL, Ishimori T, Konishi J, Togashi K, Brechbiel MW, Bioconjugate Chemistry 2000; 12: 100-107.
- [72]. Kobayashi H, Kawamoto S, Saga T, Sato N, Hiraga A, Konishi J, Togashi K, Brechbiel MW, J. Magn. Reson. Imaging 2001; 14: 705-713.
- [73]. Louie A, Chemical Reviews 2010; 110: 3146-3195.
- [74]. Wiener EC, Konda S, Shadron A, Brechbiel M, Gansow O, Invest. Radiol. 1997; 32: 748-754.
- [75]. Barreto JA, O'Malley W, Kubeil M, Graham B, Stephan H, Spiccia L, Adv. Mater. 2011; 23: H18-H40.
- [76]. Amir RJ, Pessah N, Shamis M, Shabat D, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003; 42: 4494-9.
- [77]. Türk H, Haag R, Alban S, Bioconjugate Chemistry 2003; 15: 162-167.
- [78]. Dervede J, Rausch A, Weinhart M, Enders S, Tauber R, Licha K, Schirner M, Zügel U, von Bonin A, Haag R, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A 2010; 107: 19679-19684.
- [79]. Khandare J, Calderon M, Dagia NM, Haag R, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 2824-2848.
- [80]. Licha K, Welker P, Weinhart M, Wegner N, Kern S, Reichert S, Gemeinhardt I, Weissbach C, Ebert B, Haag R, Schirner M, Bioconjugate Chemistry 2011; 22: 2453-2460.

Miriam Cristina Strumia, Titular Professor and Principal Investigator of CONICET, Argentina.

Dr. Miriam Strumia received her doctoral degree in Organic Chemistry in 1982 from the Universidad Nacional de Córdoba, Argentina under the supervision of Prof. Hector Bertorello. She was a postdoctoral research fellow with Prof. George Newkome in Dendritic Chemistry at the University of South Florida, United State (1995). Prof. Strumia has directed nine doctoral and two masters thesis and has 90 scientific international publications in the field of polymer and dendritic chemistry. At present she is a full Professor at the Department of Organic Chemistry, Facultad de Ciencias Químicas of the Universidad Nacional de Córdoba (Argentina) and a Principal Investigator from Consejo Nacional de Investigación en Ciencia y Tecnología (CONICET). Her main research interest are the synthesis and chemical modification to obtain new polyfunctional materials or nanomaterials, with specific application properties as biomedical materials, active and intelligent packaging, electrochemical sensors, and macro-porous supports for their uses in chromatography techniques.

Marcelo Calderón, Junior Group Leader at the Freie Universität Berlin, Germany.

Dr. Marcelo Calderón received his Ph.D. in organic chemistry in 2007 from the National University of Córdoba, Argentina, under the supervision of Prof. Miriam Strumia. His research topic dealt with the preparation of amphiphilic polymers by dendronization. In 2007 he joined the Research Group of Prof. Rainer Haag at the Freie Universität Berlin for his postdoctoral work, where he pursued the development of polymer-drug conjugates for the passive targeted delivery of drugs. His current research as a Junior Group Leader at the Freie Universität Berlin is dedicated to the development of new delivery systems based on multifunctional polymer-drug conjugates, self-assembling amphiphiles for the controlled delivery of bioactives, and new diagnostic technologies for theranostic approaches.

ANÁLISIS DE PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE DOS MATERIALES METÁLICOS

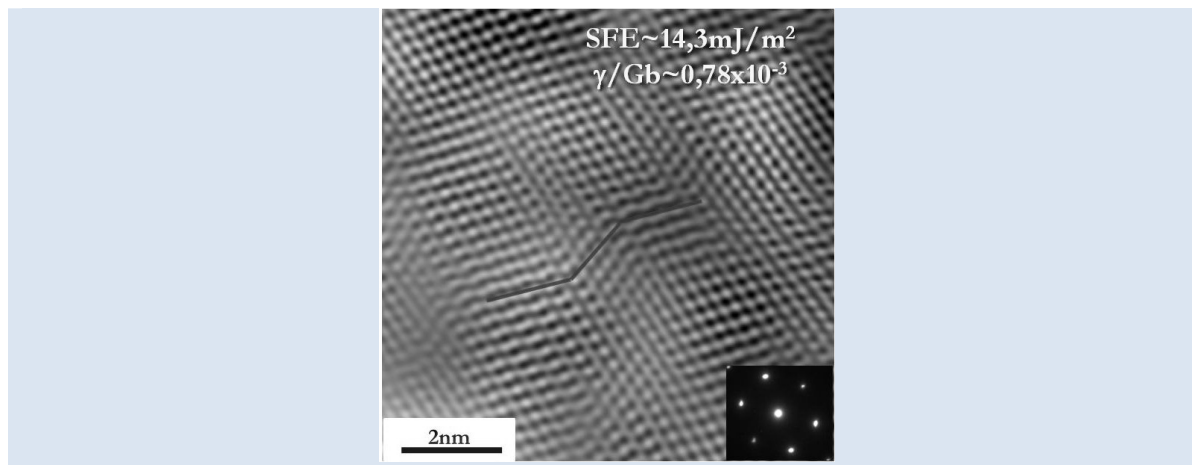
Claudio Aguilar^{1*}, Danny Guzman², Carlos Iglesias³

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso, Chile.

2: Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile.

3: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. L. Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

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



RESUMEN

En el presente trabajo se hace una revisión de dos métodos sencillos de análisis de perfiles de difracción de rayos x, debido a que son una poderosa herramienta para la caracterización de la estructura de los materiales. Se analizan y discuten los métodos tradicionales y modificados de Williamson-Hall y Warren Averbach con sus modelos de deformación. También se discuten los métodos para obtener la probabilidad de fallas de apilamiento, energía de falla apilamiento, factores de contraste de dislocaciones promedio y funciones de distribución de tamaños de cristalitas. Finalmente, como ejemplo, los métodos son aplicados a dos materiales, una aleación Cu-5% en masa de Cr procesada por aleado mecánico y a un acero al manganeso obtenido por fusión convencional y sometido a diferentes grados de compresión en frío.

Palabras Claves: DRX, Warren-Averbach modificado, Williamson-Hall modificado, aleado mecánico

X-RAY DIFFRACTION PEAK ANALYSIS OF TWO METALLIC MATERIALS

ABSTRACT

The present work it is make a to review of the simplified methods of the X-ray diffraction peak profile analysis of as a powerful tool for the characterization of the structure of polycrystalline materials and to show an example of use of that methods. The considered methods are those of the traditional and modified Williamson-Hall and Warren-Averbach methods. The use of these methods for obtains stacking fault probability, dislocation contrast factors and crystallite size distribution is shown. The methods are applied to a Cu-5 wt.% Cr processed by means mechanical alloying and to a manganese steel obtained by means conventional melting and cold deformed in compression.

Keywords: XRD, modified Warren-Averbach method, modified Williamson-Hall method, mechanical alloying

1. INTRODUCCIÓN

El análisis de perfiles de difracción de rayos X actualmente es una poderosa herramienta que se puede utilizar para la caracterización de la microestructura de materiales. El ensanchamiento de los perfiles de difracción es debido a efectos, tales como: (a) disminución del tamaño de los dominios coherentes de difracción (habitualmente denominado tamaño de cristalita en materiales nanoestructurados) y (b) presencia de defectos cristalinos como, fallas de apilamiento, microdeformación y dislocaciones [1]. La tabla 1 muestra un resumen de las causas del ensanchamiento, cambio de forma y posición de los perfiles de difracción debido a diferentes orígenes. La contribución del tamaño de los dominios coherentes de difracción y la deformación (producida por defectos cristalinos) sobre el ensanchamiento de los perfiles de difracción puede ser separada, debido a que el tamaño de los dominios coherentes de difracción es independiente del orden de difracción, no así la deformación.

Desde la década de los 50, dos métodos han sido propuestos para separar los efectos del tamaño de dominios coherentes y deformación. El primero, propuesto por Warren-Averbach (WA) [2], consiste en la separación de la contribución de ambos efectos, aplicando series de Fourier a los perfiles de difracción. Los resultados obtenidos por el método de WA son el tamaño promedio aparente de cristalita ponderado en la superficie (area weighted average grain size) y la microdeformación. El otro método, propuesto por Williamson-Hall (WH) [3] se usa en muchos casos para un estudio preliminar de las reflexiones disponibles o cuando no se pueden representar ciertas reflexiones mediante una serie de Fourier. Este método entrega el tamaño aparente promedio ponderado en volumen de dominios coherentes de difracción (volume-weighted average grain size) y microdeformación.

Estos métodos clásicos presentan el inconveniente de no dar resultados adecuados, cuando en el material existe deformación anisótropa. Al respecto, dos modelos teóricos han sido propuestos en los últimos años que consideran la presencia de deformación anisótropa en los materiales: (a) modelo fenomenológico basado en la anisotropía de las propiedades elásticas de los cristales [4] y (b) modelo de dislocaciones basado en la deformación cuadrática media de cristales con dislocaciones

[5,6]. El último modelo considera que la contribución de dislocaciones al ensanchamiento de perfiles de difracción depende de las orientaciones relativas de las líneas (**l**), de los vectores de Burger de las dislocaciones (**b**) y del vector de difracción (**g**). Con este modelo, la deformación anisótropa puede ser fácilmente considerada por medio de los factores de contrastes de dislocaciones, señalados corrientemente como *C*. Los factores de contrastes de dislocaciones pueden ser determinados por medio de métodos numéricos considerando los aspectos cristalográficos de las dislocaciones y las constantes elásticas de los cristales [7,8,9,10]. La aplicación de los factores de contraste de dislocaciones a los métodos de WA y WH ha sido realizada con éxito por Ungár y Borbély [11]. Por ello, se conocen actualmente como los métodos WA y WH modificados (WAM y WHM).

A partir de datos obtenidos de los perfiles de difracción de rayos x se puede obtener una completa caracterización de la estructura de los materiales. La información que se puede obtener es: (a) tamaño de dominios coherentes (o tamaño de cristalita), (b) deformación, (c) densidad de dislocaciones, (d) probabilidad de fallas de apilamiento, (e) probabilidad de maclas, (f) función de distribución de tamaños de dominios coherentes, (g) distancia promedio entre dislocaciones, (h) parámetro de arreglo de dislocaciones, (i) energía de falla de apilamiento y (j) parámetro de red, principalmente. Finalmente se debe mencionar que los métodos actuales de análisis microestructural por difracción de rayos x se recogen en manuales generales de Warren y Cullity [12,13] y en recopilaciones de artículos como las editadas por Synder, Fiala y Bunge [14] y Mittemeijer y Scardi [15].

2. PARTE EXPERIMENTAL

El análisis de perfiles de difracción de rayos x se aplicó a dos materiales diferentes, (a) una aleación Cu-5%Cr obtenida por aleado mecánico y (b) un acero Hadfield deformado en compresión.

2.1 Aleado Mecánico de Cu-Cr

Para la preparación de las mezclas se utilizaron polvos de Cu con una granulometría comprendida entre tamices de 170 y 400 mallas con una pureza del 99,9 % y polvos de Cr con pureza del 99,9 % en granulometría comprendida entre tamices de 170 y 400 mallas. Los ensayos se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D con una composición

de Cu-5% en masa de Cr. Las mezclas de polvos fueron introducidas en contenedores de acero inoxidable en el interior de una cámara con atmósfera de argón, junto con las bolas de acero inoxidable que se utilizaron como medio de molienda. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10:1. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos fueron 4, 8 y 50 h. Se utilizó un equipo Siemens D 5000 con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5406\text{\AA}$) para realizar las mediciones de difracción de rayos x con monocromador de grafito con 40kV y 30mA. Los difractogramas se midieron

cubriendo un rango de 2θ comprendido entre $38-100^\circ$. Se utilizó una muestra de cobre recocido como patrón instrumental, pues esta muestra estándar está exenta de ensanchamiento de picos debido a tamaño de cristalitas y deformación de la red cristalina. Se usó un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30 de 300kV para observar las muestras, las cuales fueron preparadas por con un equipo FEI 200 TEM FIB (Focused Ion Beam Instrument) usando la técnica denominada In-Situ Lift-Out (INLO).

Tabla 1. Influencia de los diferentes defectos cristalinos en los materiales sobre la forma y posición de los perfiles de difracción. (Pic :Pico, Desp.: Desplazamiento, Ens.: Ensanchamiento, Asi.: Asimetría.) [1].

<i>Fuentes de deformación</i>	<i>Desp. pico</i>	<i>Ens. pico</i>	<i>Asi. pico</i>	<i>Ens. pico anisótropo</i>	<i>Forma pico</i>
Dislocaciones		X	X	X	X
Fallas de apilamiento	X	X	X	X	X
Maclas	X	X	X	X	X
Micro esfuerzo		X			
Esfuerzo interno de orden mayor	X		X		
Bordes de grano	X	X			
Límites dentro de grano	X	X			
Esfuerzos internos	X				
Deformación coherente	X	X	X		
Heterogeneidades químicas	X	X	X		
Vacantes					X
Precipitados e inclusiones			X		X
Tamaño pequeño de cristalita		X		X	X

2.2 Acero Hadfield

Las muestras de acero Hadfield (AH) fueron obtenidas ajustando la composición química a partir chatarra de acero clasificada y ferroaleaciones estándares de silicio y manganeso además de grafito recarburante. Se realizó un proceso convencional para obtener AH en condiciones metalúrgicas similares a piezas fabricadas para la industria de la minería. Se utilizó un horno de inducción de media frecuencia Inductotherm Power Trak 150 de una capacidad nominal de 170 kg para realizar la primera fusión. El metal fue vaciado en moldes de arena tipo Y de 0.0381 m, obteniendo la aleación base cuya composición química fue de 1.06 pct C,

13.50 pct Mn, 0.59 pct Si, 0.19 pct Cr, 0.042 pct P, 0.005 pct S. Luego el AH base fue refundido en un horno con atmósfera controlada marca Astro en un crisol de alúmina con una capacidad de 1kg a fin de variar el contenido de nitrógeno, utilizando una atmósfera rica en Ar, con presión parcial de N_2 de 0.005 atm, obteniendo un contenido de N en solución de 71 ppm. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico para conseguir una microestructura austenítica sin precipitación de carburos en un horno eléctrico Brasimet a 1150°C ($\pm 12^\circ\text{C}$) por 1.5 h seguido por un enfriamiento en agua agitada. El tamaño de grano del acero fue estimado en 2.0 (mm) por medio de microscopía óptica. Luego se realizó el mecanizado para obtener

muestras cilíndricas para ensayos de compresión de 20 y 10 mm de largo y diámetro, respectivamente, en concordancia con la norma ASTM E9 [16], las que fueron sometidas a diferentes rangos de deformación. Para obtener los perfiles de difracción de rayos x, se utilizó un equipo Shimadzu 6000 con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5406\text{\AA}$) con monocromador de grafito con 40kV y 30mA. Los difractogramas se midieron barriendo un rango 2θ comprendido entre $40\text{--}105^\circ$. Se utilizó una muestra de cobre recocido como patrón instrumental, pues esta muestra estándar está exenta de ensanchamiento de picos debido a tamaño de cristalitas y deformación de red. Las muestras para observación en microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron preparadas con un adelgazador mecánico Dimpling Grinder Gatan 200 y con un pulidor Ion Mill Gatan 1010. Se usó un microscopio de transmisión electrónica FEI Tecnai F20 de 200kV. Se midió la energía de falla de apilamiento a través de TEM usando la técnica de 10 nodos.

Para el análisis microestructural por difracción de rayos x se han utilizado los métodos de Williamson-Hall, y Warren-Averbach, así como modificaciones recientes de los mismos, cuyos fundamentos y métodos de aplicación, se describen a continuación con detalle.

2.3 Métodos de análisis de perfiles de difracción

2.3.1 Método Williamson-Hall (WH)

Este método se basa principalmente en el análisis del ancho de los perfiles de difracción a una altura media (en inglés se conoce como; FWHM, Full Width at Half Maximum). Williamson y Hall [3] consideraron que el ensanchamiento de los perfiles de difracción es debido a la influencia del tamaño de cristalitas y la deformación isótropa en los materiales, proponiendo la siguiente relación:

$$\Delta K = \frac{c}{D} + \Delta K^d \quad (1)$$

donde: $\Delta K = 2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$, c/D es la contribución del tamaño de cristalitas al ancho de los perfiles de difracción y ΔK^d es la contribución de la deformación ($\Delta K^d = \eta \sin(\theta)/\lambda$), c es una constante geométrica que varía entre 0.89 y 1.39, pero habitualmente es considerada como 1 [17], D el tamaño aparente de cristalitas, θ es el ángulo de Bragg, λ la longitud de radiación y η es la deformación isótropa del material. La ecuación 1 se

resuelve gráficamente, representando K versus ΔK^d para cada reflexión. Los puntos se ajustan a una recta ΔK versus ΔK^d , a partir de la cuya intercepción con la ordenada se obtiene el tamaño de cristalita (D), y la partir de la pendiente la deformación (η). Este método entrega un valor de tamaño de cristalita promedio en volumen (volume averaged crystallite size) y un valor promedio de deformación isótropa. En aquellos casos en que los puntos representados según K versus ΔK^d no sigan un comportamiento lineal, hay deformación anisótropa y este método no es recomendable. Se debe mencionar que este método asume valores de deformación constante en todo el material, situación que presenta inconveniente en la interpretación de los valores calculados.

2.3.2 Método de Warren-Averbach (WA)

Un perfil de difracción puede ser representado según la expresión 2 [12,14], donde; $L = na_3$ (distancia normal a los planos reflectantes hkl), $a_3 = \lambda/2(\sin(\theta_2) - \sin(\theta_1))$, $(\theta_2 - \theta_1)$ es el rango angular del perfil de difracción medido, n el número armónico, $s = 2\sin(\theta)/\lambda$ es el largo del vector de difracción, $s_0 = 2\sin(\theta_0)/\lambda$ es la posición del máximo de intensidad, M es una función que varía lentamente con s , y $A(L)$ y $B(L)$ los coeficientes de Fourier. En otras palabras la ecuación 2 es la transformada de Fourier de los perfiles de difracción respectivos. Antes de realizar la transformada de Fourier a los perfiles de difracción, se tiene que realizar las correcciones de Stokes y Rachinger [12], para eliminar la influencia del error instrumental y de la radiación $K\alpha_2$, respectivamente sobre los perfiles de difracción.

$$f(s) = M \sum_{-\infty}^{+\infty} \left\{ A(L) \cos \left(2\pi L \left(\frac{s-s_0}{\lambda} \right) \right) + B(L) \sin \left(2\pi L \left(\frac{s-s_0}{\lambda} \right) \right) \right\} \quad (2)$$

En caso que la función $f(s)$ sea par o simétrica el valor de $B(L) = 0$ [18]. El coeficiente del coseno cumple la siguiente relación $A(L) = A(L)^S A(L)^D$, donde, $A(L)^S$ está relacionado con el tamaño de cristalitas y $A(L)^D$ con la deformación [12]. Aplicando logaritmo al coeficiente $A(L)$ y realizando las correcciones necesarias se deduce la expresión 3, donde, $h_o^2 = h^2 + k^2 + l^2$ (hkl son los índices de Miller de los planos cristalinos), a el parámetro de red, L representa el tamaño de cristalitas y $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ la deformación cuadrática media

del material. Al presentar $\ln A(L)$ en función de h_0^2 , figura 1(a), se obtienen puntos para cada valor de L según n ($L=na_3$). En caso que la deformación sufrida por el material sea isótropa, los puntos pueden ajustarse a una línea recta para cada valor L . De las pendientes de las rectas se obtienen los valores de $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ en función de L y de la extrapolación de las líneas rectas ajustadas a $h_0^2=0$ se obtienen los valores de $A(L)^s$. Para obtener el valor de tamaño de cristalita se debe presentar $A(L)^s$ para cada valor de L . La extrapolación de $(dA(L)^s/dL)_{L=0}$ en el eje L entrega el tamaño de cristalita medio, figura 1(b). En los materiales que tienen deformación anisótropa este método no es recomendable, pues los datos no siguen un comportamiento lineal cuando se presentan como $\ln A(L)$ en función de h_0 .

$$\ln A(L) = \ln A(L)^s - 2\pi^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle L^2 \frac{h_0^2}{a^2} \quad (3)$$

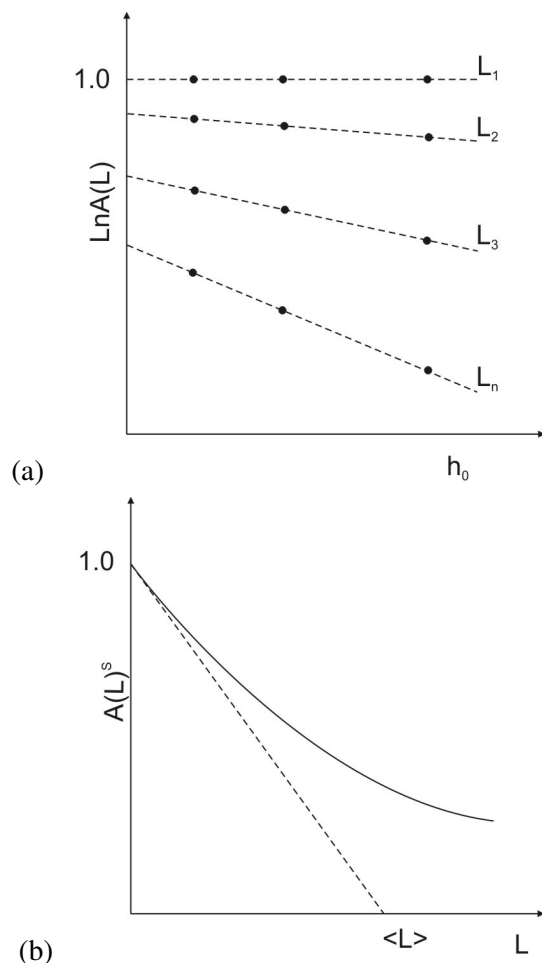


Figura 1. (a) y (b) secuencia esquemática método de Warren-Averbach [14].

2.3.3 Método Williamson-Hall modificado (WHM)
Ungár y Bórbely [11] propusieron una modificación al método de Williamson-Hall. Esta modificación tiene en cuenta los efectos de deformación anisótropa en los materiales. Cuando la deformación se debe a la presencia de dislocaciones, se tiene que: $\Delta K^d = (\pi A^2 b^2 / 2)^{1/2} \rho^{1/2} (K \langle C \rangle^{1/2}) + O K^2 C$ [19]. Reemplazando esta expresión en la expresión 1, se obtiene:

$$\Delta K = \frac{c}{D} + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \langle C \rangle^{1/2} + O K^2 C \quad (4)$$

donde: A es una constante que depende del radio efectivo de dislocaciones (R_e), b el vector de Burger, ρ la densidad de dislocaciones y $\langle C \rangle$ factor de contraste promedio de dislocaciones. El término O permanece sólo cuando hay altos ordenes de difracción. La ecuación 4 puede ser corregida considerando la presencia de fallas de apilamiento y maclas, como se muestra en la expresión 5.

$$\Delta K - \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) = \frac{c}{D} + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \langle C \rangle^{1/2} + O K^2 C \quad (5)$$

donde: α es la probabilidad de fallas de apilamiento, β la probabilidad de macla, a el parámetro de red, $U(g)$ una función dependiente del orden de reflexión y g el vector de difracción. $g=K$ para el ángulo de Bragg considerado. Para cristales fcc los valores de $U(g)$ se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores $U(g)$ para sistemas fcc [13].

g	{111}	{200}	{220}	{311}	{222}	{400}
$U(g)$	0.43	1	0.71	0.45	0.43	1

Los valores de $\langle C \rangle$ pueden ser calculados en forma teórica o experimental como se explicará más adelante. La expresión 5 se resuelve graficando $\Delta K - (1.5\alpha + \beta)/a U(g)$ versus $K \langle C \rangle^{1/2}$ y ajustando los datos a una función parabólica. De la intersección con el eje de ordenadas se obtiene el tamaño de cristalita. El valor de A puede sólo ser obtenido a partir de las colas de los perfiles, tomando según el modelo de Wilkens [7]. Con dicha información es posible determinar el valor de la densidad de dislocaciones.

2.3.4 Método Warren-Averbach modificado (WAM)
Ungár y Bórbely [11] también propusieron una

modificación al método tradicional de WA que tiene en cuenta la influencia de deformación anisótropa por medio del uso de $\langle C \rangle$. La modificación de la expresión 3 se da en la expresión 6.

$$\ln A(L) \cong -(L/d) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right) (K^2 \langle C \rangle) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L) (K^2 \langle C \rangle)^2 \quad (6)$$

donde: d es el tamaño de cristalita, $B = \pi b^2/2$ (b vector de Burger), Re el radio efectivo de dislocaciones. Cuando no se dispone de órdenes superiores de reflexión el tercer término de derecha de la expresión 6 se considera cero. Al igual que en el método WHM, se puede considerar la influencia de fallas de apilamiento y maclas, como se muestra en la expresión 7.

$$\ln A(L) + L \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) \cong -(L/d) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right) (K^2 \langle C \rangle) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L) (K^2 \langle C \rangle)^2 \quad (7)$$

La ecuación 7 se presenta como $\ln A(L) + L(1.5\alpha + \beta)/a U(g)$ versus $K^2 \langle C \rangle$ y se ajusta cada conjunto de datos a una curva cuadrática en función de $K^2 \langle C \rangle$. La relación L/d se obtiene de la intersección de las curvas cuadráticas a $K=0$ para diferentes valores de L . Graficando d versus L para esos datos y extrapolando a $L=0$ se obtiene el valor del tamaño de los dominios coherentes de difracción corregido L , como se muestra en la figura 2(a). Denominando el segundo término de la ecuación 7 como $X(L)$, resulta la ecuación 8. Graficando $X(L)/L^2$ versus $\ln(L)$ y ajustando a una línea recta los datos para pequeños valores de $\ln(L)$ como muestra la figura 2(b), se puede calcular el promedio de densidad de dislocaciones (ρ) y el radio efectivo de dislocaciones (Re).

$$\frac{X(L)}{L^2} = -\rho \left(\frac{\pi b^2}{2} \right) \ln(Re) + \rho \left(\frac{\pi b^2}{2} \right) \ln(L) \quad (8)$$

Los métodos WHM y WAM se deben utilizar en forma complementaria, pues así se podrá obtener la gran cantidad de información disponible en el análisis de perfiles de difracción de rayos X (por tanto en adelante se referirá como WAM-WHM). Además estos métodos entregan dos parámetros adicionales relacionados con la caracterización de la estructura de los materiales. El primero de ellos se denomina parámetro de arreglo de dislocaciones, el cual fue definido por Wilkens como; (a) $M = \text{Rep}^{1/2}$

[7]. El valor de M mide el carácter bipolar de las dislocaciones, si M es pequeño o grande, el carácter del dipolo y el empantallamiento del campo de desplazamiento de dislocaciones es fuerte o débil, respectivamente. Valores pequeños o grandes de M significan una fuerte o débil correlación entre la distribución de dislocaciones y largas o cortas colas en los perfiles de difracción, respectivamente [20] y (b) el otro parámetro es la distancia promedio entre dislocaciones, expresada como: $\delta = \rho^{-1/2}$ [21].

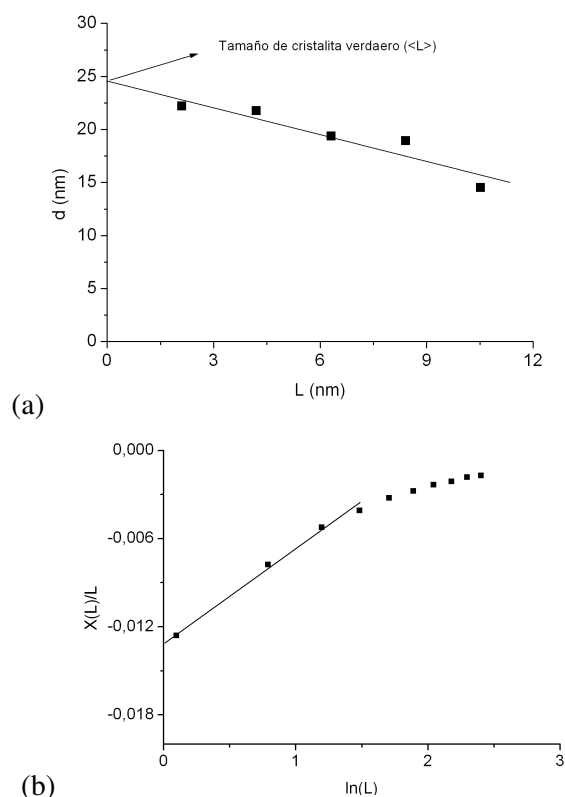


Figura 2. Esquema para la determinación de: (a) tamaño de cristalitas y (b) Re y ρ por medio de la ecuación 8.

2.3.5 Probabilidad de fallas de apilamiento (α)

La presencia de fallas de apilamiento produce pequeños desplazamientos y cambios en la forma de los perfiles de difracción como se mostró en la tabla 1 [12,22,23]. Una forma sencilla de calcular la probabilidad de fallas de apilamiento es por medio del desplazamiento relativo entre perfiles de difracción cercanos. Para eliminar el error en el desplazamiento de los perfiles de difracción introducido por otras fuentes, tales como deformación y cambio de parámetro red, se consideran parejas cercanas de perfiles de difracción

en estructuras fcc que presenten movimientos contrarios, tales como, {200}-{111}, {220}-{200} y

{311}-{220}, ver figura 3.

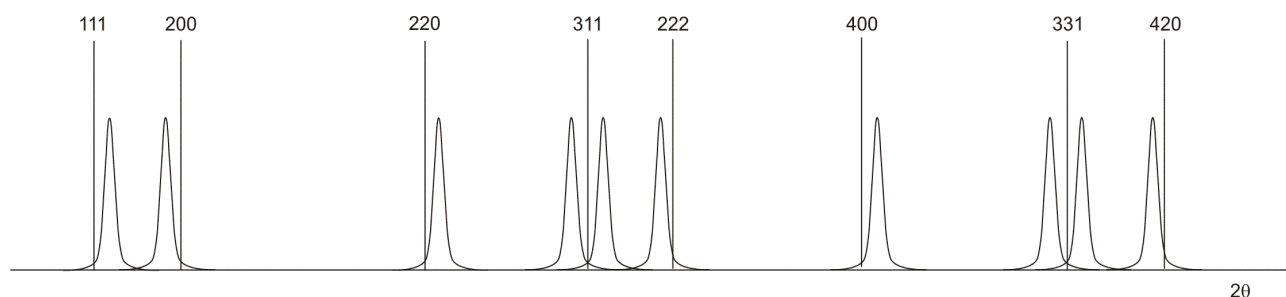


Figura 3. Esquema del desplazamiento de los perfiles de difracción en un material fcc con presencia de fallas de apilamiento en el plano {111}. Las líneas representan un material ideal y las curvas un material con presencia de fallas de apilamiento [20].

Tabla 3: Valores para las constantes de la ecuación 9(a)[13].

	hkl	$\{111\}$	$\{200\}$	$\{220\}$	$\{311\}$	$\{222\}$	$\{400\}$
fcc	$G_{hkl} = \sum_b (\pm) L_0 / ((u+b)h_o^2)$	1/4	-1/2	1/4	-1/11	-1/8	1/4

El valor de α se determina por medio de la expresiones 9 [12], donde θ_{hkl} y $\theta_{h'k'l'}$ son los ángulos de los máximos de intensidad de los planos cercanos $\{hkl\}$ y $\{h'k'l'\}$, respectivamente, cw y ann corresponden a los especímenes deformados en frío y recocido, respectivamente. Los valores de G_{hkl} de cada plano de índices hkl para estructuras fcc se entregan en la tabla 3. Al igualar las expresiones 9(a) y 9(b) se obtiene el valor de α para cada par de parejas de perfiles difracción.

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} (\tan(\theta_{hkl})G_{hkl} + \tan(\theta_{h'k'l'})G_{h'k'l'}) \quad (9a)$$

$$\Delta(2\theta)^\circ = (\Delta\theta)_{hkl} - (\Delta\theta)_{h'k'l'} = (2\theta_{hkl}^* - 2\theta_{h'k'l'}^*)_{cw} - (2\theta_{hkl}^* - 2\theta_{h'k'l'}^*)_{ann} \quad (9b)$$

2.3.6 Energía de falla de apilamiento (EFA)

Una dislocación perfecta puede disociarse en dos dislocaciones parciales con un área intrínseca de defectos entre ellas, en esta región, una estructura compacta cambia su secuencia de apilamiento, en el caso de cobre, desde fcc a hcp en el plano {111}. La energía de fallas de apilamiento es la energía por unidad de área necesaria para producir una falla de apilamiento. Un equilibrio se alcanza cuando la fuerza repulsiva entre dislocaciones parciales es

balanceada con la fuerza atractiva, producto de la energía de fallas de apilamiento. Cuando EFA es baja, la defectos ocurrirá frecuentemente y el área con tal defecto será extensa (como en el caso del cobre), caso contrario ocurre cuando EFA es alta. El valor de EFA puede ser calculado por medio del análisis de perfiles de difracción usando la siguiente ecuación [24]:

$$EFA = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}a_0}{\pi\sqrt{3}} A^{-0.37} \frac{\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \quad (10)$$

donde: G_{111} es el módulo de corte en el plano {111}, el producto $(K_{111}\omega_0)$ es aproximadamente 6.6 +/- 0.1, A el factor de anisotropía de Zener ($A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$, c_{ij} son los módulos de elasticidad, $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle$ es el cuadrado de la deformación media calculada a una distancia de 50 Å en la dirección $\langle 111 \rangle$ calculado mediante el método WA y α la probabilidad de fallas de apilamiento. Si se incorpora el modelo de campo de deformación anisótropa producido por dislocaciones, la EFA se determina usando la expresión 11 [25].

$$EFA = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}a_0}{\pi\sqrt{3}} \left\{ \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2 (\pi\rho < C_{111}) \ln \left(\frac{Re}{L} \right) \right\} \frac{1}{\alpha} \quad (11)$$

2.3.7 Función distribución de tamaño de cristalitas (ϕ)

Se ha encontrado que la distribución de tamaño de dominios coherentes de difracción (ϕ) sigue aproximadamente una distribución log-normal en materiales nanoestructurados, según la expresión 12, donde m y σ son la media y varianza de la distribución. Esta distribución ha sido ampliamente discutida por Krill y Birringuer [26], Ungar et. al. [27,28] y Valiev et. al. [29].

$$\phi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} x \sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/m)}{\sigma} \right)^2} \quad (12)$$

Los valores de m y σ pueden ser obtenidos por medio del análisis de perfiles de difracción aplicando los métodos propuestos por Krill y Birringuer [26] o Ungar et al. [20].

2.3.8 Factores de contraste de dislocaciones (C)

Varios autores han determinado que la deformación cuadrática media $\langle \epsilon_g^2 \rangle$ (deformación en la dirección del vector de difracción), puede ser evaluada para diferentes clases de defectos cristalinos, y en especial para dislocaciones como [7,30,31]:

$$\langle \epsilon_g^2 \rangle \cong \left(\frac{\rho C b}{4\pi} \right)^2 \ln \left(\frac{Re}{L} \right) \quad (13)$$

donde: C es el factor de contraste de dislocaciones. Los factores de contraste dependen de la orientación relativa de la línea y el vector de Burger ($\mathbf{b}$) de una dislocación y el vector de difracción ($\mathbf{g}$). La presencia de defectos cristalino como dislocaciones afectan la difracción de rayos X, como se muestra en la figura 4.

Los factores de contraste para dislocaciones de helicoidales y de borde en materiales elásticamente isótropos pueden ser determinados analíticamente y expresados en función de índices de Miller y de la razón de Poisson [32,33]. En el caso de materiales elásticamente anisótropos los factores de contraste deben ser evaluados numéricamente usando las constantes elásticas del cristal. Si en un sistema cartesiano de coordenadas se tiene una dislocación paralela al eje z , el campo de desplazamiento puede ser determinado en coordenadas polares (j, r) en el plano xy , y los factores de contraste pueden ser expresados como [7,31,32]:

$$C = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi K^2(\phi) \quad (14a)$$

$$K(\phi) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \gamma_i \gamma_j \beta_{ij}(\phi) \quad (14b)$$

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi r}{b} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (14c)$$

donde; $i=1, 2, 3$ y $j=1, 2$, $K(\phi)$ es un polinomio trigonométrico, γ_i y γ_j son los cosenos directores del vector de difracción en el plano xy , $\partial u_i / \partial x_j$ es el tensor de distorsión, u_i es el campo de desplazamiento de la dislocación y r es el largo variable en el sistema de coordenadas polares.

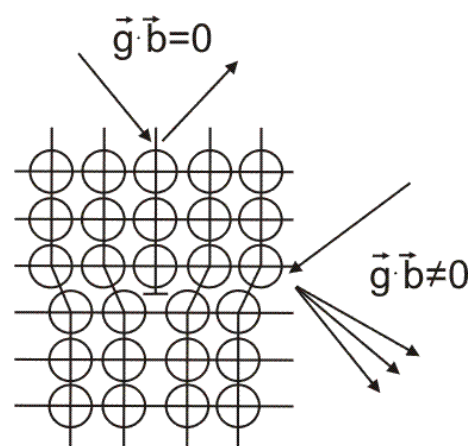


Figura 4. Esquema que muestra el contraste de difracción de rayos X en presencia de una dislocación.

2.3.9 Cristales cúbicos fcc y bcc

Ungar y Tichy [19] demostraron en cristales cúbicos que los factores de contraste promedio de dislocaciones son una función lineal del invariante de cuarto orden de los índices hkl , y pueden ser expresados como se muestra en la expresión 15(a), donde; A y B son constantes que dependen de las constantes elásticas del cristal. El valor de A es el factor de contraste promedio correspondiente a la reflexión de orden $h00$ ($A = \langle C_{h00} \rangle$). Ungar et al. [10] mostraron que es posible parametrizar la expresión 15(a) como muestra la ecuación 5(b), donde: $q = B/A$ y $H^2 = (h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$. Por tanto, para conocer el valor de $\langle C \rangle$ se deben conocer sólo $\langle C_{h00} \rangle$ y q . La ventaja de la expresión 15(b) es que se puede parametrizar $\langle C \rangle$ en función de q , c_{12}/c_{44} y el factor de anisotropía de Zener ($A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$).

$$\langle C \rangle = A - B \left(\frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right) \quad (15a)$$

$$\langle C \rangle = \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2) \quad (15b)$$

Ungár et al. [10] propusieron expresiones para $\langle C_{h00} \rangle$ y q para cristales fcc y bcc en función del factor de Zener (A) y la razón c_{12}/c_{44} , ecuaciones 16 y 17. Los valores de las constantes para resolver las ecuaciones señaladas se dan en las tablas A1-A8 del anexo. A partir de las tablas mencionadas se puede decir que $\langle C_{h00} \rangle$ para dislocaciones helicoidales sólo depende de A en ambas estructuras (fcc y bcc).

$$\langle C_{h00} \rangle = a \left[1 - e^{-\frac{A_i}{b}} \right] + cA_i + d \quad (16)$$

$$q = a' \left[1 - e^{-\frac{A_i}{b'}} \right] + c'A_i + d' \quad (17)$$

Borbély et al. [34] desarrollaron un software para determinar los factores de contraste de dislocaciones llamado ANIZC. Por otra parte, Ungár et al. [10] propusieron un método práctico para determinar los factores de contraste de dislocaciones promedio. Si la ecuación 4 se escribe en su forma cuadrática, se tiene:

$$\left(\Delta K - \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) \right)^2 \cong \left(\frac{0.9}{D} \right)^2 + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right) \rho K^2 < C > \pm OK^4 C^2 \quad (18)$$

Despreciando el tercer término de la ecuación anterior e introduciendo la ecuación 15(b):

$$\frac{[(\Delta K - \Omega U(g))^2 - \Gamma]}{K^2} \cong \xi \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2) \quad (19)$$

donde: $\Omega = (1.5\alpha + \beta)/a$, $\Gamma = (0.9/D)^2$, $\xi = \pi A^2 b^2 \rho/2$. Ajustando el lado izquierdo de la ecuación 19 en forma lineal versus H^2 , el parámetro q puede ser determinado experimentalmente, como muestra la figura 5. La tabla A9 da valores de q para algunos metales determinado usando las tablas A1-A8. El valor de q puede ser utilizado para saber la cantidad de dislocaciones de helicoidales y borde que existe en un material.

2.3.10 Cristales hexagonales

Dragomir y Ungár [35] formularon los factores de

contraste promedio de dislocaciones para cristales hexagonales como:

$$\langle C \rangle = \langle C_{hkl} \rangle (1 - q_1 x + q_2 x^2) \quad (20)$$

donde, $x = (2/3)(l/ga)^2$, $q_1 = a_1$, $q_2 = -a_1 \lambda^{-2} + a_2$, $\lambda = (2/3)(c/a)^2$, a y c son los parámetros de red de un cristal hexagonal, a_1 y a_2 son parámetros que dependen de las constantes elásticas y del carácter de las dislocaciones (de borde o helicoidal) en el cristal, l es el cuarto índice de reflexión en cristales hexagonales, g es el valor absoluto del vector de difracción y a es el parámetro de red en el plano basal. La figura 6 muestra un ejemplo de los factores de contraste de dislocaciones en cristales hexagonales de Ti para diferentes sub-sistemas de deslizamiento [35]. Ellos también calcularon los factores de contraste de dislocaciones de los siguientes elementos y compuestos: Be, Cd, Co, Hf, TiB₂, Tl, Y, Zn, Mg, Zr, los cuales pueden ser consultados en la referencia señalada.

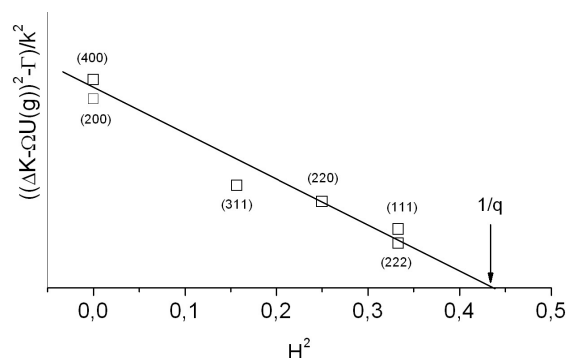


Figura 5. Esquema del ajuste lineal del lado izquierdo de la ecuación 19 en función de H^2 para obtener el valor q en forma experimental.

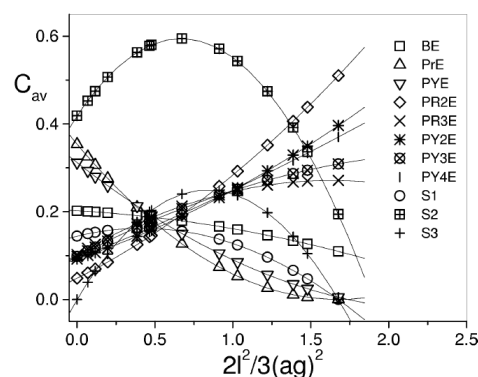


Figura 6. Factores de contraste promedio de dislocaciones para once sistemas de deslizamiento de Ti en función de x [32].

Los métodos señalados anteriormente serán aplicados y discutidos a una aleación Cu-Cr procesada por aleado mecánico y un acero Hadfield.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aleaciones Cu-Cr

Los difractogramas correspondientes a las aleaciones estudiadas Cu-Cr se muestran en la figura 7. Se ha puesto como referencia el patrón de difracción de cobre sin moler. Los difractogramas de la aleación de Cu-Cr presentan un comportamiento típico de metales procesados mediante aleado mecánico (AM); aumento del ancho medio y desplazamiento de los perfiles de difracción, además de la desaparición de principales líneas de difracción del elemento soluto [36,37,38]. El pico más fuerte de cromo corresponde al plano {110}, el cual difracta a $2\theta = 44.39^\circ$ [39]. En la figura 7(b) se aprecia que el pico mencionado aparece claramente a 0.5 y 4 horas, levemente a 8 horas, y desaparece a 50 h de molienda.

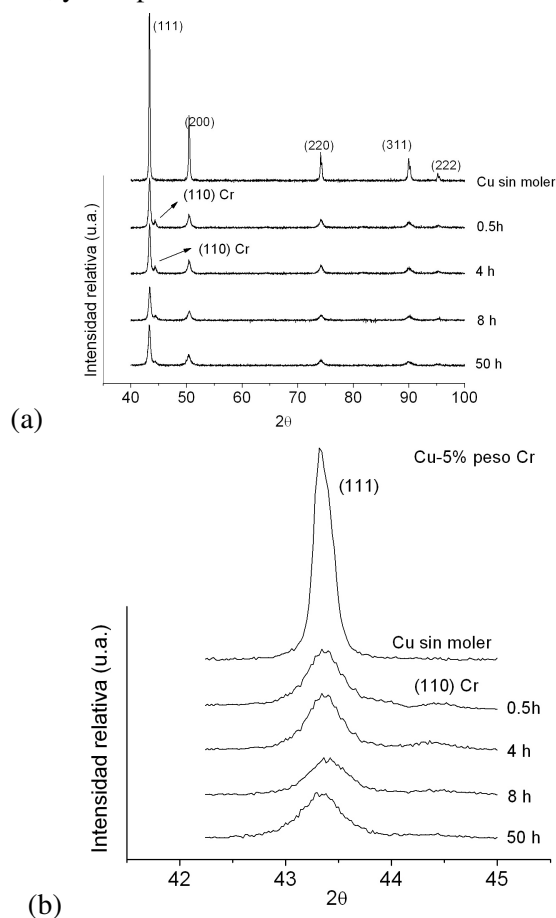


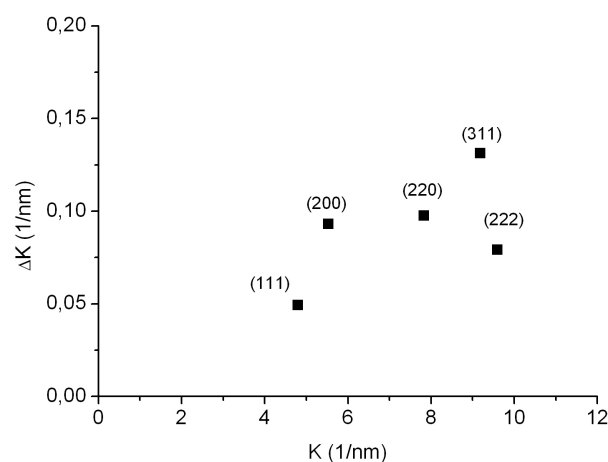
Figura 7. Difractogramas de la aleación Cu-5 %Cr, (a) completo y (b) reducido.

La figura 8 muestra un ejemplo de la diferencia entre las metodologías WH-WHM y WA-WAM. Se puede ver claramente en la figura 8(a) que hay una dispersión de puntos cuando son presentados como ΔK versus K , y que los valores de ΔK para los planos {111} y {222} son menores en comparación con los otros planos cristalográficos. Los datos representados, no se ajustan a una línea recta en función de K . Este hecho se debe a que los polvos han sufrido deformación anisótropa [9,15], la cual no es considerada por el método de WH. En la figura 8(b) se muestra que los datos presentados en la forma ΔK versus $K^{1/2}$ presentan una baja dispersión, demostrando claramente que ΔK no es una función monótona del orden de difracción, sino que depende del producto de la raíz cuadrada de los factores de contraste de dislocaciones. Los datos presentados en la figura 8(c) se obtuvieron por el método de WA. En la figura se observa que los datos no pueden ser ajustados a una línea recta para un mismo valor de L , debido a la significativa dispersión que presentan. Los datos procesados por el método de WAM presentan una menor dispersión -figura 8(d) - cuando se considera la influencia de fallas de apilamiento y los factores de contraste de dislocaciones. Comparando las figuras (c) y (d) se observa que $\ln A(L)$ tampoco es una función monótona de K , sino que es mejor interpretada por el producto $K^2 C$, el cual considera la influencia de deformación anisótropa presente en los materiales. Por tanto, se puede decir que los polvos de Cu-Cr han sufrido deformación anisotrópica durante la molienda.

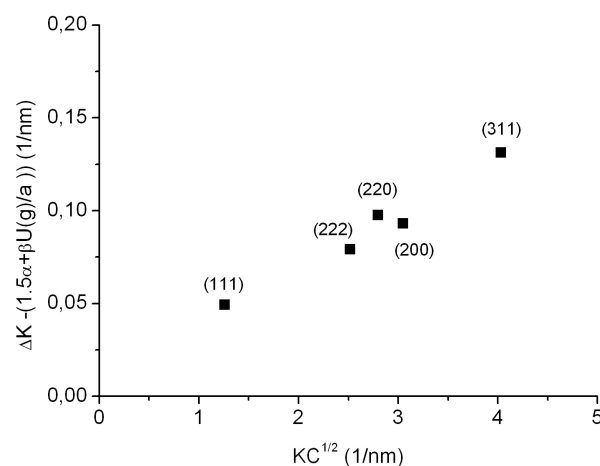
Los valores obtenidos de la probabilidad de falla de apilamiento (α) y energía de falla de apilamiento (EFA) se muestran en la figura 9 en función del tiempo de molienda. Desde la figura se observa que el valor de EFA calculado por medio de las expresiones 10 y 11 disminuye cuando se incrementa el tiempo de molienda. El hecho de que los valores EFA obtenidos por medio de la expresión 11 sean menores con respecto a los obtenidos con la expresión 10, es debido que, la expresión 10 asume un valor constante de deformación y la expresión 11, considera una distribución de deformación. Este hecho no sobreestima la deformación presente en el material. Con respecto a los valores de EFA, similares resultados han sido obtenidos para aleaciones binarias de Cu-x % en masa de Cr ($x=1$ y 3) [40] y

en aleaciones ternarias de Cu con 2% en masa de Cr y 6 % en masa de Mo [39], procesadas por AM. La disminución de la EFA en función del tiempo de molienda apoya el hecho que átomos de cromo han entrado en solución sólida con cobre, pues en estructuras cristalinas tipo fcc la EFA disminuye cuando los átomos de soluto entran en solución [42]. La figura 9 muestra además un aumento de α cuando se incrementa el tiempo de molienda. Los valores calculados de α son cercanos a los recogidos en la literatura. Por ejemplo, Gayle y Biancaniello [22] reportaron valores del orden de $\alpha \approx 7.5 \times 10^{-3}$ para una aleación de cobre con 5 % en masa de cobalto, procesada por AM con un tiempo de molienda de 32 h. Ellos además observaron el

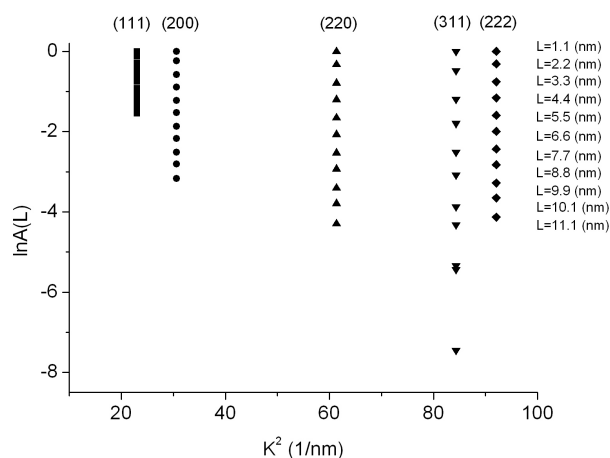
incremento de los valores de α en la medida del aumento del porcentaje de cobalto en la aleación. Kapoor et al. [43] verificaron el aumento de α para aleaciones de Cu-1 % en masa de Cr-0.1 % en masa Zr, reportando un valor de $\alpha \approx 5.6 \times 10^{-3}$, y de modo análogo Sahu et al. [44] reportaron valores para α de 7.05×10^{-3} para aleaciones de Cu-15 % en masa Ni-5 % en masa Sn. Finalmente se puede mencionar que en los primeros estudios de mediciones de probabilidad de fallas de apilamiento por medio del análisis de perfiles de difracción, se obtuvieron valores del orden de 10^{-2} - 10^{-3} en aleaciones de cobre [45].



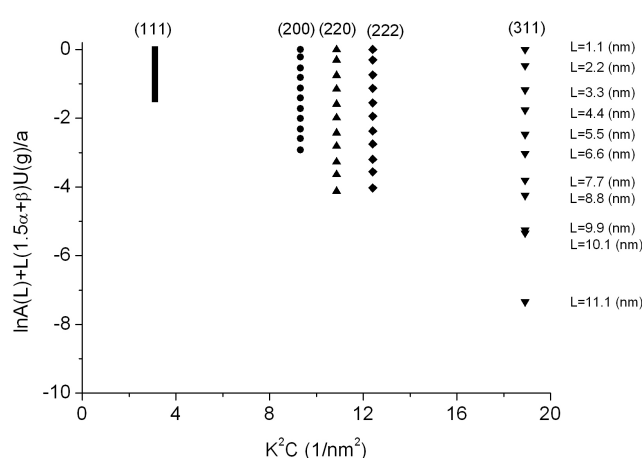
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8. Comparación entre los métodos tradicionales y modificados aplicados a una aleación Cu-5% en masa de Cr con 4 horas de molienda. (a) WH ecuación 1, (b) WHM ecuación 5, (c) WA ecuación 3 y (d) WAM ecuación 7.

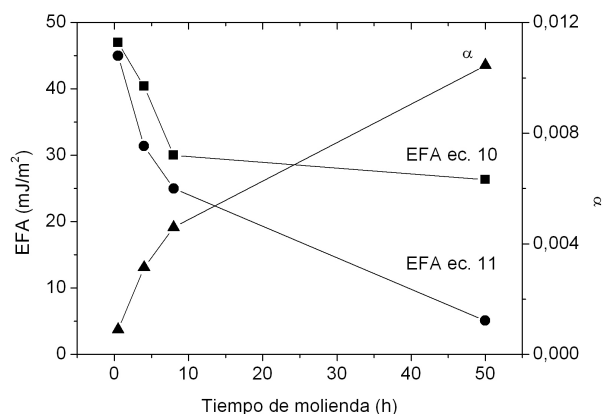


Figura 9. Energía (EFA) y probabilidad (α) de fallas de apilamiento en función del tiempo de molienda para la aleación Cu-5 %Cr.

La distribución de tamaño de cristalita se determinó a través de la expresión 12, usando el método propuesto por Krill y Birringer [26], asumiendo que la distribución de tamaño de cristalita sigue una curva log-normal [26, 27]. Se utiliza el término

cristalita en vez de dominios coherente de difracción debido a su tamaño nanométrico. La tendencia general observada en la distribución de tamaño de cristalita es desplazamiento de las curvas hacia menores valores de tamaño de cristalita cuando aumenta el tiempo de molienda, mostrando que la aleación Cu-5 % en masa de Cr tiene una estructura nanométrica, (figura 10). La tabla 4 muestra una comparación entre los valores de tamaño de cristalita obtenidos por los métodos WH, WA y WAM-WHM. En términos generales se aprecia que el tamaño de cristalita calculado por todos los métodos disminuye en función del tiempo de molienda, señalando con ello la refinación estructural de la aleación. Los valores obtenidos son cercanos a los medidos por medio de microscopía electrónica de transmisión, figura 11. La imagen muestra que para una aleación con 0.5 h de molienda, el tamaño de cristalita está alrededor de 100 nm.

Tabla 4. Comparación de datos obtenidos con los diferentes métodos.

Tiempo de molienda (h)	WA $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	WH $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	WA L (nm)	WH D (nm)	WAM-WHM d(nm)
0.5	2,43	1,60	16	335	162
4	3,04	1,66	15	70	11
8	3,16	2,09	10	65	9
50	4,47	2,20	15	37	6

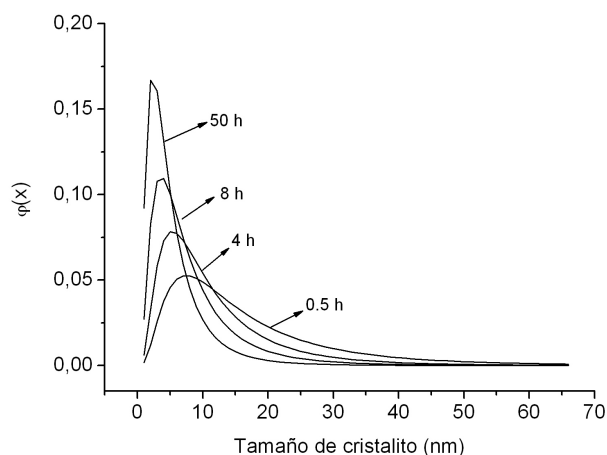


Figura 10. Distribución de tamaño de cristalita para la aleación Cu-5 %Cr.

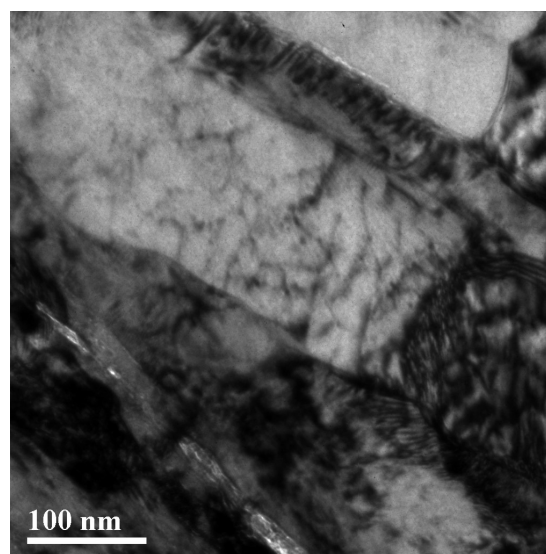


Figura 11. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión aleación Cu-5Cr con 0.5 h de molienda.

La diferencia entre los métodos WA, WH con WAM-WHM está en relación con el hecho que la aleación Cu-5 % Cr ha sufrido deformación anisótropa, la cual es considerada sólo por los métodos WAM-WHM (figura 8). Con respecto los valores de la raíz cuadrada de la deformación cuadrática media $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ calculada por los métodos de WA y WH, se puede observar que, aumentan en función del tiempo de molienda, y que la diferencia es debida al modelo de deformación usado. El método de WH asume que las partes de la muestra con espaciado interplanares $d-\Delta d$ y $d+\Delta d$, difractan incoherentemente y que las deformaciones presentes en la red cristalina son iguales. En cambio, en el método de WA se asume que las deformaciones siguen una distribución gaussiana. En el caso del método WH, la pendiente de la recta ajustada al resolver la ecuación 1, viene dada como: $\eta=4e$. Por tanto, para obtener los valores de $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ se debe usar la siguiente relación: $\eta \approx 5 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ [14].

Los valores experimentales de q para cada tiempo de molienda se obtuvieron ajustando a una línea recta los datos de la ecuación 19, como se muestra en la figura 12. Se debe mencionar que los valores de q y $\langle C_{h00} \rangle$ también pueden ser calculados teóricamente usando las ecuaciones 16 y 17 con los datos de las tablas A1-A8. Los valores calculados para q fueron de 1.86, 2.13, 1.74 y 1.90 para 0.5, 4, 8 y 50 horas de molienda, respectivamente. El valor de $\langle C_{h00} \rangle$ fue estimado como 0.3040. Con esos datos es posible determinar el porcentaje de dislocaciones de borde y helicoidal, presente en cada aleación. Ungar et al. [10] determinaron que los valores de q para un sistema de deslizamiento $\langle 110 \rangle \{111\}$ en cobre con 100% de dislocaciones de borde y 100 % helicoidales son 1.63 y 2.37, respectivamente. Los porcentajes de dislocaciones de borde no muestran una tendencia clara en función del tiempo de molienda, como se depende al observar los siguientes valores; 86% (0.5 h), 33% (4

h), 86% (8 h) y 64% (50 h). Esta situación se explica por el hecho que las colisiones entre los medios de molienda y las partículas de polvos son un fenómeno altamente aleatorio. El hecho que se encuentre algún valor de q fuera del rango $1.63 < q < 2.37$ determinado para dislocaciones de bordes y helicoidales en estructuras fcc puede ser considerado una inconsecuencia en principio. En tales casos, se debe buscar un tipo de dislocación que sea compatible con la estructura fcc y que entregue un rango mayor en los valores de q . Por ejemplo, las dislocaciones que se producen el sistema $\langle 111 \rangle \{110\}$ en estructuras fcc, que son loops prismáticos, comprobados y observados por medio de microscopía electrónica de transmisión [46]. Este tipo de dislocación presenta un rango más amplio; $1.37 < q < 2.63$. Los factores de contraste usados en el presente trabajo se dan en la tabla 5. En la tabla además dan los valores de M , Re , ρ y δ . Los valores de M cambian en función del tiempo de molienda, indicando así cambios en la disposición de dislocaciones, disminución de las colas de los perfiles de difracción y carácter dipolar de las dislocaciones.

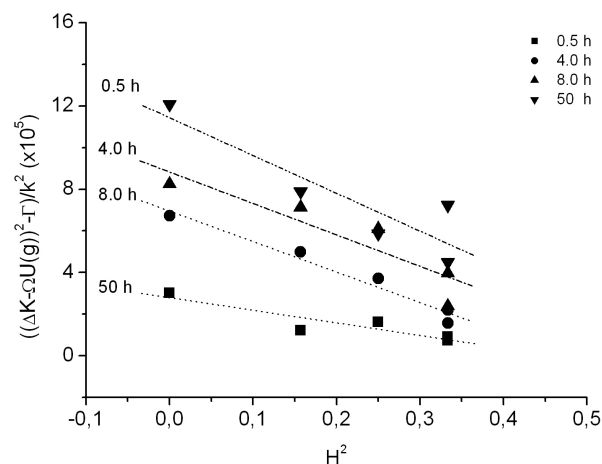


Figura 12. Gráficos de la aleación Cu-5 %Cr para los valores de q obtenidos de la ecuación 19.

Tabla 5: Datos obtenidos por los métodos de WH y WA modificados.

Tiempo de molienda (h)	$\langle C \rangle$	M	δ (nm)	Re (nm)	$\rho \times 10^{16}$ (m/m ³)
0.5	$0.304(1-1.86H^2)$	2,78	4,66	12,96	4,60
4	$0.304(1-2.13H^2)$	3,46	3,86	13,36	6,70
8	$0.304(1-1.74H^2)$	3,34	4,03	13,44	6,71
50	$0.304(1-1.90H^2)$	3,30	4,09	13,49	5,98

Los valores de δ son menores que el tamaño de cristalita. A 50 h de molienda los valores de tamaño de cristalita son alrededor de 1.5 veces superior a los valores de δ . Este hecho es importante por cuanto, está indicando que el tamaño de cristalita es definitivamente diferente a la distancia entre dislocaciones, una o dos dislocaciones no destruyen la coherencia del dominio, situación que fue reportada también por otros autores [17]. Con respecto a los valores de R_e se puede decir que presenta un aumento menor en función del tiempo de molienda. En el modelo de Wilkens [7,8] son interpretados como la distancia promedio más corta sobre la cual los promedios del vector esfuerzo y la energía de interacción de la distribución de dislocaciones son despreciables Zinder y Fiala [14]. El aumento de R_e está en acuerdo con el incremento de la energía almacenada en los polvos de la aleación Cu-5% en masa de Cr producto de la elevada deformación sufrida durante las colisiones de los medios de molienda.

La densidad de dislocaciones presenta valores de materiales fuertemente deformados; como se aprecia en la tabla 5, aumenta hasta 8 horas de molienda y posteriormente disminuye, hecho reportado por otros autores Lucks et al. [47]. Cuando se alcanza un valor mínimo de tamaño de cristalita, no se generan más dislocaciones durante la molienda, debido a la dificultad de generar dislocaciones en tamaño de cristalita muy pequeños, para los cuales, las dislocaciones existentes son arregladas y aniquiladas, disminuyendo así, la densidad de dislocaciones.

El parámetro de red del cobre fue calculado por medio del método propuesto por Cohen [13]. Los valores de parámetro de red se muestran en la figura 13, en la cual se aprecia una disminución del parámetro de red en función del tiempo de molienda. Se ha puesto el eje del tiempo de molienda en escala logarítmica, y a objeto de lograr una mejor comparación, se ha incluido el parámetro de red de cobre puro sin moler, señalado con un asterisco a un tiempo de 10^{-4} horas. En la escala mencionada se observa que la disminución del parámetro de red del cobre es aproximadamente lineal con el logaritmo del tiempo de molienda, ello generalmente se interpreta como el hecho que átomos de cromo han entrado en solución sólida de cobre. Lo anterior es coherente debido a que el radio atómico del cromo es menor ($1.2492 \text{ \AA}$) en

comparación al radio atómico del cobre ($1.2780 \text{ \AA}$) [48].

El AM produce una elevada densidad de defectos cristalinos, tales como, vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. El aumento de defectos cristalinos y la disminución del tamaño de cristalita aumentan el ancho medio de los picos de difracción. Ambos efectos sobre los picos de difracción pueden ser separados debido a que la deformación es dependiente del orden de difracción y el tamaño de cristalita es independiente. La disminución del tamaño de cristalita y el aumento de defectos cristalinos incrementan la energía libre Gibbs del sistema. Así, las curvas de energía libre de Gibbs son desplazadas y el límite de solubilidad de Cr en Cu aumenta [38].

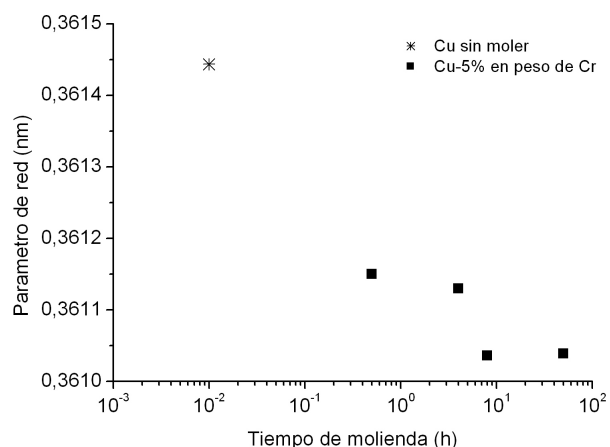


Figura 13. Variación de parámetro de red de la aleación Cu-5 %Cr en función del tiempo de molienda.

3.2 Acero Hadfield

Para las muestras de AH también se encontró la presencia de deformación anisótropa al comparar las figuras de las metodologías Williamson-Hall y Warren-Averbach clásicas y modificadas, de igual forma que lo mostrado para la aleación Cu-5 %Cr, figura 8, y por motivos de espacio no se muestran las figuras comentadas. La figura 14 muestra la evolución de los difractogramas en función de la deformación para el AH, donde se observa que existe una evolución de la textura. Los parámetros R_1 (razón intensidad integrada reflexiones $\{220\}/\{111\}$, normalizado por un factor de 3.1) y R_2 (razón intensidad integrada reflexiones $\{200\}/\{111\}$, normalizado por un factor 1.9). Los valores calculados para R_1 y R_2 son similares a los

entregados por Asgari [49]. Con una deformación de 0% se encontró que R1 es cercano a la unidad, señalando que no hay una textura definida y aumenta con el porcentaje de deformación hasta un cierto valor y luego disminuye, comportamiento típico para metales con bajos EFA, figura 15, como el caso de las muestras de AH. Lo anterior es debido a que en metales con baja EFA cuando son sometidos a deformaciones superiores a 30% se observa una disminución importante de la intensidad {220} y un incremento de la intensidad {111}. Con respecto a los valores R2 se encontró una disminución para bajas deformaciones, indicando que hay una disminución de la intensidad {200} con la deformación. Lo anterior también es un comportamiento típico de materiales con baja EFA [50]. El comportamiento señalado, es debido a la influencia del maclado en las propiedades mecánicas de los metales fcc, debido a que el maclado actúa como una fuerte barrera que impide el libre desplazamiento de las dislocaciones produciendo un endurecimiento secundario a altas deformaciones [50,51]. Se encontró además que α aumenta en función de la deformación, lo que es normal en este tipo de materiales. Los valores de EFA fueron medidos por medio de microscopía electrónica de transmisión aplicando el método de 10 nodos, como muestra la figura 16. Se encontraron valores similares a los obtenidos por medio análisis de perfiles de difracción de rayos x.

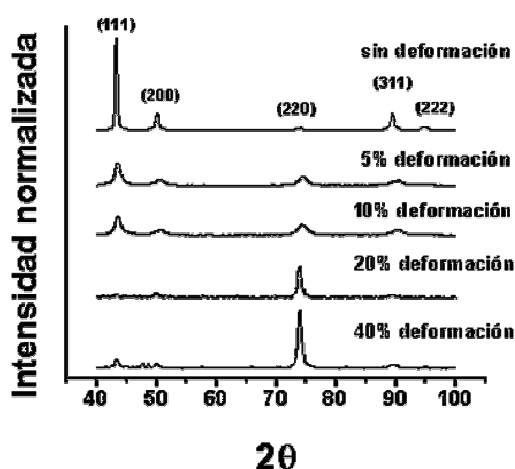


Figura 14. Difractogramas de AH en función de la deformación.

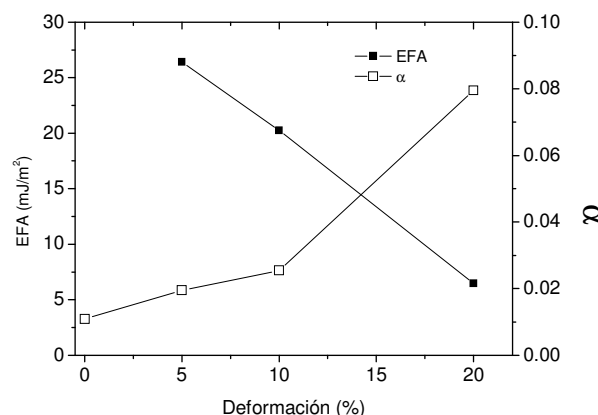


Figura 15. Energía y probabilidad de fallas de apilamiento en función de la deformación para un AH.

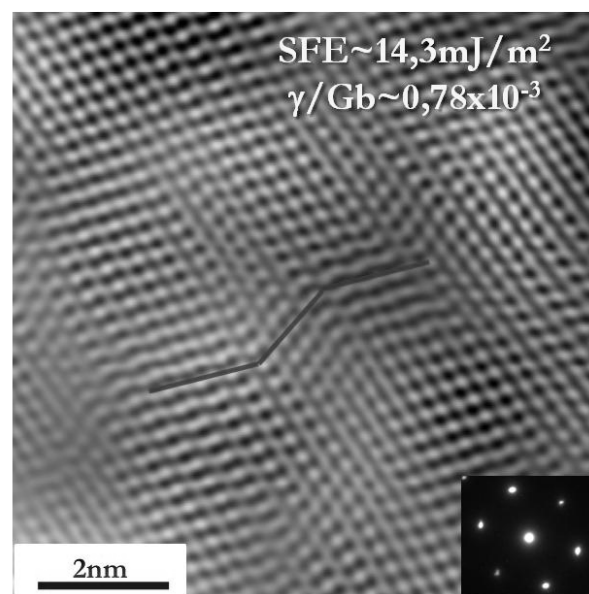


Figura 16. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para una muestra de AH con alta deformación en compresión.

4. CONCLUSIONES

El análisis de perfiles de difracción de rayos X es una poderosa herramienta para estudiar la estructura de los materiales. Las metodologías WA y WH pueden ser usadas solamente cuando los materiales han sufrido deformación isotrópica. En el caso que los materiales posean deformación anisotrópica el análisis debe ser realizado por medio de las metodologías WAM y WHM, las cuales deben ser usadas en forma complementaria para obtener toda la información contenida en los difractogramas.

Aleaciones Cu-Cr

Los polvos procesados de la aleación Cu-5% en masa de Cr han sufrido deformación anisótropa durante la molienda. Cuando se incrementa el tiempo de molienda en caso de Cu-5% en masa de Cr el tamaño de cristallita, la energía de falla de apilamiento, la distancia promedio entre dislocaciones y el parámetro de red disminuyen, mientras que la microdeformación, densidad de dislocaciones y la probabilidad de fallas de apilamiento aumentan.

Los átomos de cromo entran en solución sólida en cobre debido a la desaparición del máximo de intensidad de difracción {110} del cromo, disminución del parámetro de red de la aleación y de la energía de falla de apilamiento.

La distancia promedio entre dislocaciones es menor que el tamaño de grano para todos los tiempos de molienda, indicando con ello que el tamaño de los dominios coherentes de difracción es diferente a la distancia entre dislocaciones.

Acero Hadfield

Las muestras de AH han sufrido deformación anisótropa durante la deformación en compresión. Cuando se incrementa el porcentaje de deformación, la probabilidad y energía de falla de apilamiento, aumenta y disminuye, respectivamente. La EFA determinada a través del análisis de perfiles de difracción de rayos x es similar a la obtenida por medio de microscopía electrónica de transmisión. El comportamiento de R1 y R2 son típicos de metales con baja EFA.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico a CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N° 11070052.

6. REFERENCIAS

- [1]. Ungár, T. *Scrip. Mater.* 2004; 51:777-781.
- [2]. Warren, B.E., Averbach, B.L. *J. Appl. Phys.* 1950; 21 (6): 595-599.
- [3]. Williamson G. K., Hall W.H. 1953; 1: 22-31.
- [4]. Stephens P. W. *J. Appl. Cryst.* 1999;32(2): 281-289.
- [5]. Ungár, T., Borbély, A. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69(21):3173-3175.
- [6]. Krivoglaз M. A, "X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals", Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [7]. Wilkens M. *Phys. Stat. Sol- A* 1970; 2 (2): 359-370.
- [8]. Wilkens M. *Phys. Stat. Sol. A* 1987;104 (1): K1-K6.
- [9]. Ungár T., Leoni M., Scardi P. *J. Appl. Cryst.* 1999;32 (2): 290-295.
- [10]. Ungár T., Dragomir I., Révész A., Borbély A. *J. Appl. Cryst.* 1999;32 (5): 992-1002.
- [11]. Ungár T., Borbély A. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69(21); 3173-3175.
- [12]. Warren, B.E, "X-Ray Diffraction", 1 ed, New York, USA, Dover Publications Inc, 1990
- [13]. B. D. Cullity, S. R, "Stock, Elements of X-ray diffraction", Third edition. Addison-Wesley, USA, 2001, p. 363.
- [14]. Snyder R., FIALA J., "Defect and Microstructure Analysis by Diffraction", IUCr. Oxford Science Publications, USA, 1999, pp. 70, 71, 83, 84, 171.
- [15]. Mittemeijer, E.J., Scardi, P., "Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials", 1 ed, Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [16]. Standard ASTM E9-87, ASTM Standards, Volume 03.01, EE.UU., 1988.
- [17]. Suryanarayana C., Grant Norton M. "X-Ray Diffraction: A Practical Approach". Springer-Verlag New York Inc., USA, 1998, p. 86.
- [18]. Tolstov G. P., Fourier Series, Prentice-Hall, INC, USA, 1962, p. 23.
- [19]. Ungár T., Tichy G. *Phys. Stat. Sol. A* 1999; 171 (2): 424-434.
- [20]. Ungár T., Gubicza J., Ribárik G., Borbély A. *J. Appl. Cryst.* 2001; 34 (3): 298-310.
- [21]. Ungár T. *Mat. Sci. Eng. A* 2001; 309(15): 14-22.
- [22]. Gayle, F.W., Biancanello, F.S. *Nanostruct. Mater.* 1995; 6 (1-4); 429-432.
- [23]. Guinier A., "X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies", Dover Publications, Inc., New York, USA, 1994, p. 236.
- [24]. Reed, R.P., Schramm, R.E. *J. Appl. Phys.* 1974;45(11);4705-4711.
- [25]. Dey S.N., Chatterjee P., Sen Gupta S.P. *Acta Mater.* 2005; 53(17): 4635-4642.
- [26]. Krill, C.E., Birringer, R., *Philos. Mag.* A 1998;77(3); 621-640.
- [27]. Ungár, T., Gubicza, J., Hanák, P., Alexandrov, I. *Mater. Sci. Eng. A* 2001; 319-321(12):274-278.
- [28]. Gubicza, J., Kassem, M., Ribárik, G., Ungár, T.

- Mater. Sci. Eng. A 2004;372(1-2):115-122.
- [29]. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Prog. Mater. Sci. 2000;45(2):103-189.
- [30]. Ungár T., Groma I., Wilkens M. J. Appl. Cryst. 1989; 22(1):26-34.
- [31]. Groma I., Ungár T., Wilkens M. J. Appl. Cryst. 1988;21(1): 47-53.
- [32]. Klimanek P., Kužel R. J. Appl. Cryst. 1988;21(1): 59-66.
- [33]. Wu E., Gray E. MacA., Kisi E. H. J. Appl. Cryst. 1998;31(3): 356-362.
- [34]. Borbély A., Dragomir-Cernatescu J., Ribárik G., Ungár T. J. Appl. Cryst. 2003;36(1):160-162.
- [35]. Dragomir I. C., Ungár T. J. Appl. Cryst. 2002; 35(4):556-564.
- [36]. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", 1 ed., USA, CRC, 2004.
- [37]. Soni P.S., "Mechanical Alloying", Cambridge International Science Publishing, UK, 2000, p. 38.
- [38]. Aguilar C., Martínez V.de P., Palacios J.M., Ordoñez S., Pavez O. Scrip. Mater. 2007;53(3):213-216 2007.
- [39]. Archivos PCPDFWIN, Versión 2.4. JCPDS-ICDD. Junio 2003.
- [40]. C. Aguilar, V. Martínez, J. Marín, S. Ordoñez, F. Castro. Rev. Met. 2006;42(5):334-344.
- [41]. Aguilar, C., Martínez, V., Ordoñez, S., Pávez, O., Valderrama, L. Rev. Met. 2008;44(3):243-250.
- [42]. Cahn R., Haasen P. editors, Physical Metallurgy, North-holland, Amsterdam, 1996.
- [43]. Kapoor, K. Mater. Charact. 2005;54(2):131-140.
- [44]. Sahu, P., Pradhan, S.K., De, M. J. Alloys Compd. 2004;377(1-2):103-116.
- [45]. Wagner C. N. J., Helion J. C. J. Appl. Phys. 1965;36:2830-2837.
- [46]. E. Tóth-Kádar, I. Bakonyi, Pogány L., Czirák A. 1997;88(1-3):57-65.
- [47]. Lucks I., Lamaparter P., Mittemeijer E.J. Acta Mater. 2001;49(13):2419-2428.
- [48]. Lubarda, V.A. Mech. Mater. 2003;35(1-2):53-68.
- [49]. Asgari S., El-Danaf E., Kalidindi S. R., Doherty R. D. Metall. Mater. Trans. A 1997;28(9):1781-1795.
- [50]. Iglesias C., Solórzano G., Schulz B. Mater. Charact. 2009;60(9):971-979.
- [51]. Hamdi F., Asgari S. Metall. Mater. Trans A 2008;39(2): 294-303.

7. ANEXOS

7.1 Tablas para determinar los parámetros $\langle C_{h00} \rangle$ y q para cristales fcc y bcc

Tabla A1. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de helicoidal en cristales fcc [10].

Independiente de	
	c_{12}/c_{44}
a	0.1740
b	1.9522
c	0.0293
d	0.0662

Tabla A2. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de borde en cristales fcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$	$c_{12}/c_{44}=3$
A	0.1312	0.1687	0.2438	0.2635
B	1.4284	2.0400	2.4243	2.1880
c	0.0201	0.0194	0.0172	0.0186
d	0.0954	0.0926	0.0816	0.0731

Tabla A3. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de helicoidal en cristales bcc. Para el caso de $c_{12}/c_{44} = 0.5$ y 2, los valores de las constantes son sólo levemente diferentes [10].

	$c_{12}/c_{44}=1$
a	0.1740
b	1.9522
c	0.0293
d	0.0662

Tabla A4. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de borde en cristales bcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$
a	1.4948	1.6690	1.4023
b	25.671	21.124	12.739
c	0.0	0.0	0.0
d	0.0966	0.0757	0.0563

Tabla A5. Parámetros a, b, c y d para q en el caso de dislocaciones de helicoidal en cristales fcc [10].

<i>Independiente del valor de c_{12}/c_{44}</i>	
a'	5.4252
b'	0.7196
c'	0.0690
d'	-3.1970

Tabla A6. Parámetros a, b, c y d para q en el caso dislocaciones de borde en cristales fcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$	$c_{12}/c_{44}=3$
a'	4.0327	4.8608	5.8282	6.3398
b'	0.8846	0.8687	0.8098	0.7751
c'	0.0986	0.0896	0.0828	0.0813
d'	-2.8225	-3.4280	-4.297	-4.8129

Tabla A7. Parámetros a, b, c y d para q en el caso dislocaciones de helicoidal en cristales bcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$
a'	7.5149	8.6590	6.0725
b'	0.3818	0.3730	0.4338
c'	0.0478	0.0424	0.0415
d'	-4.9826	-6.074	-3.5021

Tabla A8. Parámetros a, b, c y d para q en el caso dislocaciones de borde en cristales bcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$
a'	5.3020	7.2361	8.8331
b'	1.0945	0.9285	0.8241
c'	0.1540	0.1359	0.1078
d'	-4.1841	-5.7484	-7.0570

Tabla A9. Valores teóricos de q para dislocaciones puras de borde y helicoidal [10].

	q (borde)	q (helicoidal)
Al	0.36	1.33
Cu	1.68	2.37
Ni	1.42	2.24
Fe	1.28	2.67

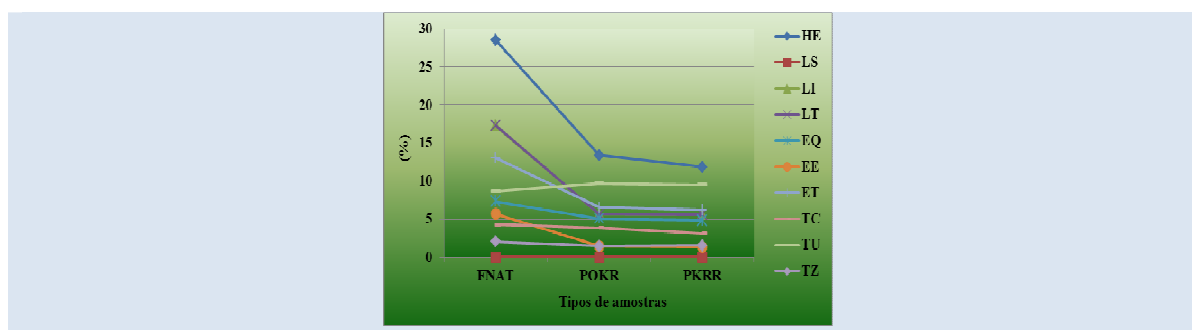
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FIBRA E POLPAS DE *Bambusa vulgaris* Schrad PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOSMario Guimarães Junior^{1*}, Kátia Monteiro Novack², Vagner Roberto Botaro³, Thiago de Paula Protásio⁴, Allan Motta Couto⁴1: Departamento de Eletrônica CEFET-MG (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais), Campi Araxá, Araxá - Minas Gerais, Brasil. Doutorado em Eng^a Materiais pela REDEMAT/UFOP-MG

2: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas / Departamento de Química, UFOP-MG (Universidade Federal de Ouro Preto), Ouro Preto - Minas Gerais, Brasil

3: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, UFScar-SP (Universidade Federal de São Carlos), campi Sorocaba, Sorocaba - São Paulo, Brasil

4: Departamento de Ciências Florestais, UFLA-MG (Universidade Federal de Lavras), Lavras - Minas Gerais, Brasil

* e-mail: mgjunior@araxa.cefetmg.br



RESUMO

Atualmente é crescente o interesse pelos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais vegetais em substituição às fibras manufaturadas. Isto se deve ao fato das fibras vegetais serem menos abrasivas, biodegradáveis, apresentar baixa densidade e excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Várias fibras vegetais vêm sendo utilizadas nos mais variados tipos de compósitos, dentre as quais as de bambu se diferenciam por serem largamente utilizadas na produção industrial de celulose e papel. Este trabalho apresenta os resultados de recentes pesquisas envolvendo fibra e polpas de bambu, as quais foram submetidas a vários tipos de ensaios, visando um maior conhecimento de suas propriedades. O principal objetivo deste estudo foi caracterizar físico-quimicamente fibra e polpas, difundindo suas propriedades e maximizando sua utilização em aplicações poliméricas. Grande parte das amostras foram analisadas e caracterizadas utilizando as metodologias preconizadas pela *American Society for Testing and Materials*, ASTM e pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, TAPPI. Os resultados mostram que a polpa refinada se apresentou mais adequada para ser utilizada como agente de reforço em compósitos poliméricos em detrimento da polpa sem refino e fibra natural.

Palavras-Chaves: compósitos poliméricos, fibras vegetais, polpa de bambu

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF FIBER AND PULP OF *Bambusa vulgaris* Schrad FOR USE IN POLYMERIC COMPOSITES

ABSTRACT

Nowadays the interest in polymeric composites reinforced with vegetal natural fibers in substitution for manufactured fibers is increasing. This is due to the fact that vegetal fibers are less abrasive, biodegradable, present low density and excellent mechanical and thermal properties. Several vegetal fibers have been used for various types of composites among which the bamboo differs from these fibers in being widely used for cellulose and paper industrial production. This paper presents the results of recent researches about fiber and pulps of bamboo, which were submitted to several types of tests, aiming at a better understanding of their properties. The main objective of this study was to physical-chemical characterize fiber and bamboo pulps, disseminating their properties and maximizing their use in polymeric applications. Most of the samples were analyzed and characterized using the methods recommended by the *American Society for Testing and Materials*, ASTM and the *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, TAPPI. The results show that the refined pulp was more suitable to be used as a reinforcing agent in polymeric composites instead of the unrefined pulp and natural fiber.

Keywords: polymeric composites, vegetal fibers, bamboo pulps

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fibras naturais vegetais em compósitos existe desde a antiguidade Rowell [1]; Chawla [2]. No entanto, o uso de fibras lignocelulósicas, como são conhecidas as fibras naturais vegetais, na área de engenharia, tem diminuído com o passar do tempo, devido principalmente, ao aparecimento de novos materiais. Nas últimas décadas, com o aumento das pressões da sociedade para um uso mais racional dos recursos naturais, as fibras naturais voltam a ser uma alternativa para diversas aplicações, principalmente para as indústrias de plásticos, pois são recursos naturais renováveis, biodegradáveis, fixadoras de dióxido de carbono; além de possuírem baixa densidade, natureza não abrasiva, altas propriedades específicas, grande variedade de espécie em todo o mundo, possuindo altos níveis de enchimento Chattopadhyay et al. [3]; Lopez e Correal [4]; Taj et al. [5]; Caufield et al. [6]; Abu-Sharkh et al. [7]; Mengeloglu e Karakus [8]. Além disso, segundo Gellerstedt e Gatenholm [9], quando comparadas as fibras manufaturadas, as fibras vegetais consomem, em média, 60% menos energia, além de serem responsáveis pela sobrevivência de um grande número de pessoas em inúmeros Países, essencialmente nos Países do terceiro mundo.

Fundamentados neste argumento, Marzely e colaboradores [10] comentam que o bambu é capaz de retirar da atmosfera cerca de 62 toneladas de CO₂ e liberar na atmosfera até 35% a mais de O₂ por hectare plantado/ano, se comparado a uma floresta jovem, além de possuir um rápido crescimento, aproximadamente três vezes maior, quando comparados ao eucalipto, por exemplo. Outro fator que chama a atenção, descrito por Murakami [11], é o crescimento médio anual do bambu, que pode atingir, em média, de 22 a 24 m³/ha/ano.

Neste sentido, segundo Ghavami [12], torna-se evidente que os “*materiais verdes*” satisfazem algumas exigências fundamentais para o futuro da humanidade, tais como: minimização do consumo de energia, conservação dos recursos naturais, redução da poluição e manutenção de um ambiente saudável.

Pesquisas por materiais alternativos de fontes renováveis vêm sendo incentivadas por diversas instituições em todo globo terrestre para combater problemas ambientais e, neste contexto, o bambu

tem recebido atenção considerável como um substituto para a madeira nos últimos anos, pois segundo afirmam Kushwaha e Kumar [13]; Lee e Wang [14] e Chen et al. [15], suas propriedades mecânicas são muito semelhantes. Segundo Amada e Untao [16], a força do bambu, especialmente na direção longitudinal, resulta principalmente de fibras de paredes espessas, que possui resistência mecânica comparável a do aço, sendo sua tenacidade a fratura maior do que a do Al-alloy. Atributos como alta porcentagem de celulose (~60%), baixa porcentagem de lignina (~32%) e valores de seus ângulos de microfibrila (2-10°), são responsáveis por tornar o bambu um agente de reforço de alta qualidade Chattopadhyay et al. [3].

Estas e outras características tem atraído a atenção de cientistas e engenheiros de todo mundo, pois estas gramíneas possui uma alta capacidade de serem utilizadas como agente de reforço em varios tipos de compósitos, dentre eles os compósitos poliméricos. Neste sentido, Bonse et al. [17]; Zou et al. [18] e Okubo e Yamamoto [19] comentam que fibras deste material tem sido empregadas para reforçar algumas matrizes termoplásticas.

O bambu é um recurso natural abundante na Ásia e em outras regiões do mundo, podendo ser renovado mais rapidamente do que a madeira, uma vez que o tempo necessário para alcançar seu tamanho adulto é apenas de seis a oito meses, menos de 5% do tempo necessário para a maioria das madeiras Mi [20]. De acordo com Lopez e Correal [4], devido sua velocidade de crescimento, pode ser considerado maduro para sua utilização entre 2 e 6 anos, diferente da maioria das madeiras, que demoram aproximadamente 20 anos para alcançar seu amadurecimento.

O bambú é abundantemente disponível em diversos Países. Segundo Han et al. [21], atualmente a área total de florestas de bambu no mundo alcança 22 milhões de hectares e a disponibilidade desta fibras por ano, chega a 30 milhões de toneladas, afirma Rowell [22]. Mais de 80% deste valor está distribuído em Países asiáticos, especialmente Índia e China.

Segundo Hidalgo-Lopez [23] há no mundo cerca de 1600 espécies de bambu distribuídas em 121 gêneros e que geograficamente, essas espécies são encontradas nas áreas tropicais, subtropicais e temperadas, com exceção da Europa, onde não há espécies nativas.

Entretanto, no Brasil o bambu é pouco utilizado em comparação as espécies arbóreas, que representam a quase totalidade da matéria-prima utilizada. Neste sentido, Beraldo e Azzini [24] afirmam que este fator se deve principalmente à falta de conhecimentos científicos, agronômicos e tecnológicos especificamente desenvolvidos.

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho é caracterizar fibras e polpas de bambu, da variedade *Bambusa vulgaris* Schrad, possibilitando condições de aplicabilidade das mesmas como agentes de reforço em compósitos poliméricos para aplicações industriais, agregando valor ao material que, no Brasil, é utilizado na sua grande maioria na produção de papéis.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras refinadas e sem refino de polpa de bambu da espécie *Bambusa vulgaris*, bem como os colmos de onde se obtiveram as partículas ou feixes de fibras, foram fornecidas pela CEPASA – Celulose e Papel de Pernambuco S/A, localizada na cidade de Jaboatão dos Guararapes.

Para os ensaios físicos foram utilizadas as granulometrias de 35 mesh (0,425 mm) e 12 mesh (1,41 mm), devido a maior homogeneidade das fibras.

Para a caracterização química, as amostras foram transformadas em serragens por meio de um moinho de rotor modelo TE-651, da Tecnal. A serragem foi classificada em peneiras de 35 e 60 mesh, sendo utilizada a fração que ficou retida na peneira de 60 mesh, após serem acondicionadas em uma sala climatizada a 20°C e 65% de umidade relativa, objetivando sua umidade de equilíbrio. Este procedimento está de acordo com a ABTCP M1[25]. Para isso, as mesmas passaram por um processo de extração com solventes orgânicos e água conforme norma M3/69 da ABTCP [26].

As análises químicas das fibras e das polpas refinada e sem refino foram realizadas conforme metodologias apresentadas na Tabela 1.

Na avaliação do experimento foi adotado o modelo inteiramente casualizado com quatro repetições sem nenhum tipo de tratamentos ou modificações químicas. As análises físicas da fibra e das polpas refinada e sem refino de bambu foram realizadas conforme metodologias apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Análises realizadas e metodologias utilizadas para a caracterização química de fibra e polpas refinada e sem refino de *Bambusa vulgaris* Schrad

Análises Químicas	Metodologias
ET	M3/69 ABTCP [26]
EQ	TAPPI T207 om-93 [27]
EE	TAPPI T264 om-93 [28]
LS	Goldschmid [29]
LI	TAPPI T222 om-88 [30]
LT	L.S + L.I
HO	[100 – (L.T. + E.T. + CZ)]
AC	Caraschi [31]
TC	TAPPI T574 om-93 [32]
HE	(HO – A.C)
TZ	TAPPI T211 om-88 [33]
TU	ASTM D 1413 [34]

ET: Extrativos totais; EQ: Extrativos solúveis em água quente; EE: Extrativos solúveis em etanol/toluol e etanol; LS: Lignina solúvel; LI: Lignina insolúvel; LT: Lignina total; HO: Holocelulose; AC: Alfa-celulose; TC: Teor de cera; HE: Hemicelulose; TZ: Teor de cinza; TU: Teor de umidade.

Tabela 2. Tipos de análises realizadas e metodologias utilizadas para a caracterização física de fibra e polpas refinada e sem refino de *Bambusa vulgaris* Schrad

Análises Físicas	Metodologias
DA	Azzini e colaboradores[35]
DR	NBR ABNT 9165 [36]
PA	ASTM D 167 [37]
AM	ASTM 570 [38]

DA: Densidade aparente; DR: Densidade real; PA: Porosidade aparente; AM: Absorção máxima de água.

Como a norma ASTM 570 [38] descreve vários tipos de ensaio escolheu-se determinar a absorção de água por imersão longa até a saturação, neste caso após 44 dias. Foram realizadas 4 (quatro) repetições com as amostras retidas nas peneiras de 12 e 35 mesh.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As fibras e polpas refinadas e sem refino de bambu foram submetidas ao processo de polpação industrial conhecido como KRAFT, com rendimento depurado em torno de 46% e número KAPPA entre 45 e 55. Na saída da lavagem, o pH variou de 9 a 10, enquanto o °SR sofreu alterações entre 25° e 30° para a polpa sem refino e 60° e 70° para a polpa refinada. O álcali ativo variou entre 16

e 18%.

Com relação as características químicas, o bambu apresenta elevado teor de holocelulose (67,58%) e baixo teor de lignina (17,31%) quando comparado às madeiras, apresentando também elevado teor de extrativo (13,05%), que pode afetar o rendimento do processo de polpação Rahmati et al. [39]. A composição química do bambu é similar a das madeiras de coníferas e folhosas, contendo celulose, hemicelulose e lignina, porém apresentando elevada quantidade de cinzas e extrativos.

De acordo com Li [40], celulose, hemicelulose e lignina representam aproximadamente 90% da massa total do bambu. A porcentagem do teor de holocelulose presente nos bambus utilizados nas indústrias de polpas celulósicas está em torno de 65%, segundo Li [40], que é uma das vantagens do bambu para a produção de polpa celulósica. Chen et al. [15] afirma que o teor de lignina no bambu apresenta valor inferior ao das madeiras em geral, enquanto extrativos e cinzas quase sempre apresentam valores maiores em seus teores.

Em geral, conforme preconiza Li et al. [41], o teor de alfa-celulose no bambu é de (40-50%), que é comparável com o teor de alfa-celulose das coníferas (40-52%) e folhosas (38-56%). Já o teor de lignina das coníferas pode variar entre (25-35%), superior aos das folhosas (18-25%) e não lenhosas (11-27%), de acordo com Bagby et al. [42].

O teor de alfa-celulose do *Bambusa vulgaris* Schrad deste trabalho (39,05%) é praticamente igual ao encontrado por Manuhua [43] ao pesquisar os bambus *Gigantochloa atrovioacea* (41,08%) e *Bambusa vulgaris* (40,39%), estando pouco mais de 2% abaixo da faixa preconizada por Li et al. [41] e dentro da faixa das madeiras folhosas. O teor de lignina (17,31%) se encontra dentro da faixa das espécies não lenhosas e 3,8% abaixo da faixa das madeiras folhosas. Os teores de extrativo (13,05%) e cinza (2,06%) encontrados estão de acordo com Chen et al. [15] e acima dos teores apresentados pelas madeiras em geral, conforme Rahmati et al. [39].

Os resultados obtidos para a fibra natural de bambu (FNAT), com exceção do teor de cinzas, se mostram inferiores aos resultados obtidos por Li [40] que obteve 1,36% de cinzas, 23,95% de lignina total, 46,82% de alfa-celulose e 72,69% de holocelulose, para o bambu da espécie *Phyllostachys pubescens*

de cinco anos de idade, proveniente da China. De acordo com Yusoff et al. [44] a causa desta diferença está na idade e na espécie de bambu, onde os teores de alfa-celulose, holocelulose e lignina, aumentam com a idade.

Para fins de comparação, o *Eucaliptus gigantea* apresenta em média, conforme Pettersen [45] teores de 72,0; 49,0; 22,4 e 0,2% para holocelulose, alfa-celulose, lignina total, extrativos totais e cinzas, respectivamente, enquanto o *Pinnus elliotti engelm*, segundo o mesmo autor, apresenta valores de 64,0; 46,27; 4,0 e 0,2% para os mesmos teores. O *Eucaliptus* apresenta teores de holocelulose, alfa-celulose e lignina maiores que o bambu analisado neste trabalho, enquanto o *Pinnus* se mostrou com maior quantidade de lignina e menor teor de holocelulose.

Outros materiais lignocelulósicos considerados não-madeira, também foram referenciados para comparação. Segundo Hattallia [46] as fibras de carauá, sisal e piaçava, apresentam teores de celulose, hemicelulose e lignina total de 73,6, 9,9 e 7,5%; 65,0, 12,0 e 10% e 28,6, 25,8 e 45,0%, nesta ordem. Já a Juta apresenta teores de celulose, hemicelulose e lignina total de 61,0, 14,0 e 12,0% Amar [47], enquanto o *hibiscus cannabinus* exibe os mesmos teores nos valores de 28,0, 25,0 e 22,7% Ramakrishna e Sundararajan [48]. Tanto o carauá como o sisal e a juta apresentam teores de holocelulose maiores se comparados ao *Bambusa vulgaris*, em detrimento do teor de hemicelulose. O contrario aconteceu com a piaçava e *hibiscus*. Houve queda no teor de holocelulose e aumento nos teores de hemicelulose e lignina.

Teor de cinza superior ao encontrado neste trabalho para o *Bambusa vulgaris* Schrad (2,06%) foi encontrado por Khedari et al. [49] no valor de 2,22%, para a fibra de coco, enquanto Pereira [50] realizando a extração de nanocelulose de fibras vegetais, encontrou para a fibra de bananeira, valor de $23,14 \pm 8,3\%$ para o teor de extrativos totais, bem acima do valor encontrado para o bambu pesquisado (13,05%). As diferenças e discrepâncias entre os valores dependem da composição química, física e anatômica dos materiais lignocelulósicos e, também, da espécie, variedade, tipo de solo, condições climáticas, parte da planta de onde são extraídas as fibras, idade da planta, entre outros Guimarães et al. [51]. As Figuras 1 e 2 mostram os valores dos teores encontrados para as análises químicas do *Bambusa*

vulgaris Schrad natural, sem refino e com refino.

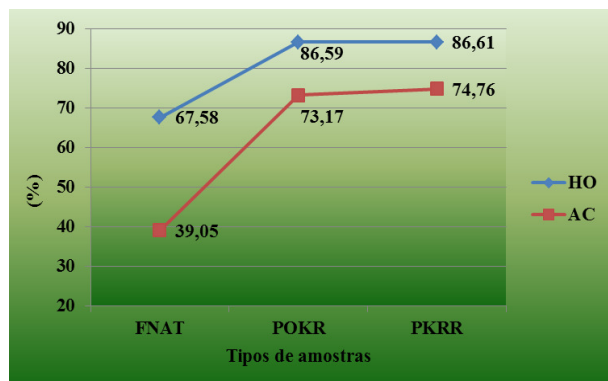


Figura 1. Resultado das análises químicas realizadas nas amostras de *Bambusa vulgaris* Schrad. FNAT: Fibra natural; POKR: Polpa sem refino; PKRR: Polpa refinada; HO: Holocelulose; AC: Alfa-celulose

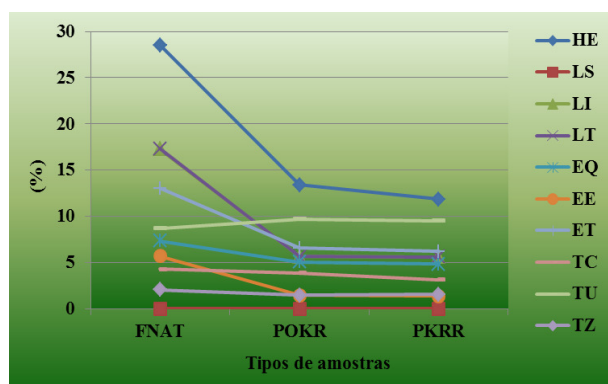


Figura 2. Resultado das análises químicas realizadas nas amostras de *Bambusa vulgaris* Schrad. FNAT: Fibra natural; POKR: Polpa sem refino; PKRR: Polpa refinada; HE: hemicelulose; LS: Lignina solúvel; LI: Lignina insolúvel; LT: Lignina total; EQ: Extrativos solúveis em água quente; EE: Extrativos solúveis em etanol/toluol + etanol; ET: Extrativos totais; TC: Teor de cera; TU: Teor de umidade; TZ: Teor de cinzas

Altos teores de extrativos, cinzas e lignina diminuem as propriedades mecânicas dos compósitos, prejudicam a aderência entre fibras e matrizes, interferem na cura das matrizes e causam estouros no produto final nas etapas de prensagem, caso este seja o tipo de moldagem escolhido. Os tratamentos industriais de polpação e refino realizados promovem a remoção de grande parte destas substâncias, provocando um aumento na pureza das amostras e por consequência, um aumento na quantidade de holocelulose e alfa-

celulose, em relação à fibra natural, o que é extremamente desejável, uma vez que o objetivo deste trabalho é utilizar as polpas de bambu em compósitos.

Neste contexto, as fibras com grande quantidade de celulose são econômica e tecnicamente viáveis para serem utilizadas como reforço em compósitos. Segundo Chand e Hashmi [52] a resistência à tração e o módulo de elasticidade das fibras são diretamente proporcionais ao teor de celulose. Por possuir alta cristalinidade, boa estabilidade química e alta polaridade, a celulose se apresenta vantajosa e recomendável para ser utilizada em compósitos com matrizes poliméricas. Além disso, as fibras com maior teor de carboidratos apresentam maior possibilidade de estabelecer ligações interfibrilares, por causa da funcionalidade química para formação de ligações hidrogênio.

Analisando a Figura 1 observa-se a ocorrência de um aumento de 28,16 e 91,45%, nos teores de holocelulose e alfa-celulose para a amostra refinada submetida ao processo kraft de polpação (PKRR) em comparação a amostra de fibra natural (FNAT). Isso ocorre devido à remoção de lignina e polioses, porções amorfas da fibra.

Atendendo as expectativas, houve também uma redução gradativa nos teores de hemicelulose e extrativos para amostras submetidas ao processo de polpação, pois ao contrário da celulose, as hemiceluloses são polímeros facilmente hidrolisáveis. Como a hemicelulose não forma arranjo fibroso e contribui na formação de regiões amorfas diminuindo a cristalinidade do material, além de ser responsável pela absorção de umidade, o seu menor valor contribui para a melhoria das propriedades mecânicas das polpas.

Já os extrativos, que incluem alguns sais, açúcares, polissacarídeos, ácidos graxos, alcoóis de cadeia longa, ceras, resinas, esteróides, compósitos fenólicos e glicosídeos solúveis em água e em solventes orgânicos, também foram hidrolizados com facilidade. A redução nos teores destes elementos proporciona a fibra e polpas de bambu uma maior sinergia química quando utilizadas como cargas em compósitos poliméricos.

Observa-se também uma pequena variação nos valores dos teores de umidade de fibra e polpas. A polpa refinada (PKRR) apresenta-se mais hidrofóbica em comparação a polpa sem refino

(POKR).

A Tabela 3 apresenta os valores dos coeficientes de variação para as análises químicas realizadas nas amostras naturais, refinadas e sem refino de *Bambusa vulgaris* Schrad.

Tabela 3. Coeficientes de variação para os teores dos componentes encontrados nas análises químicas da fibra natural e polpas refinada e sem refino de *Bambusa vulgaris* Schrad

AQ	CV (%)			AQ	CV (%)		
	FNAT	POKR	PKRR		FNAT	POKR	PKRR
HO	3,1	5,6	5,6	EQ	3,0	5,2	4,4
AC	5,7	7,3	7,4	EE	2,3	3,7	2,8
HE	6,2	7,9	8,0	ET	7,9	9,5	8,7
LS	7,9	8,2	8,1	TC	8,2	7,2	7,4
LI	5,3	7,9	7,5	TU	3,5	2,8	3,1
LT	7,8	9,1	7,2	TZ	4,2	4,8	5,0

HO: Holocelulose; AC: Alfa-celulose; HE: Hemicelulose; LS: Lignina solúvel; LI: Lignina insolúvel; LT: Lignina total; EQ: Extrativos solúveis em água quente; EE: Extrativos solúveis em etanol/toluoil + etanol; ET: Extrativos totais; TC: Teor de cera; TU: Teor de umidade; TZ: Teor de cinzas; CV: Coeficiente de variação; AQ: Análises químicas; FNAT: Fibra natural; POKR: Polpa sem refino; PKRR: Polpa refinada.

A Figura 3 mostra os valores das densidades aparente e real encontrados para o bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad, desde a fibra natural até a polpa sem refino e refinada.

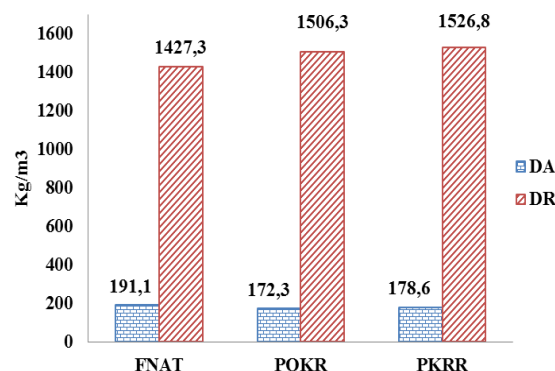


Figura 3. Resultados obtidos para os valores das densidades aparente (DA) e real (DR) de fibra e polpas de *Bambusa vulgaris* Schrad. FNAT: Fibra natural; POKR: Polpa sem refino; PKRR: Polpa refinada. Valores em kg/m³.

Nota-se que o processo de polpação diminui a densidade aparente das fibras, como já esperado, pois houve um aumento da porosidade da parede

secundária das fibras durante o processo. A retirada de extrativos, lignina e outras substâncias existentes na fibra natural corroboram na redução do valor da densidade aparente da polpa sem refino. Há referências na literatura de que materiais lignocelulósicos com maiores teores de extrativos têm tendência de apresentar maior densidade Santos [53].

Após o processo de refino o valor da densidade aparente das polpas sofre um ligeiro aumento até a modificação final das mesmas. A densidade mais elevada para as fibras que compõem a estrutura do colmo se justifica pelas fibras estarem mais fechadas e impermeáveis, resultando em menor porosidade, menor absorção de água e, conseqüentemente, maior densidade aparente. Pode ter corroborado também para este aumento, os decréscimos nos valores do diâmetro do lúmen e na espessura da parede celular, além de uma alteração na geometria das lacunas e vasos existentes na amostra, acompanhada de uma diminuição nos teores de lignina, hemicelulose e outras substâncias amorfas.

O comportamento encontrado para a densidade real, conforme mostra a Figura 3, é bastante diferente do comportamento apresentado pela densidade aparente. Isso é explicado pelo fato da densidade aparente ser afetada pelos poros e espaços vazios existentes nas fibras vegetais, enquanto a densidade real é considerada a densidade da fibra excluindo essas estruturas. Esta densidade representa a medida do material sólido da célula, quase sempre apresentando valor superior ao valor encontrado para a densidade aparente. Este fenômeno é explicado pela existência de grande quantidade de poros permeáveis nas fibras acarretando elevada absorção de água.

Os resultados apresentados mostram que independentemente dos processos de polpação e refino, a densidade real, ou massa específica da parede celular, não se diferem tanto uma das outras e nem tão pouco se distanciam demasiadamente de 1427,3 kg/m³, que é bem próximo do valor real de 1500 kg/m³ para todas as fibras vegetais ou materiais lignocelulósicos. Este resultado mostra que não houve perda de material e nem tão pouco desorganização da parede celular durante os tratamentos realizados, conforme sustenta Clark [54].

A Figura 4 apresenta os índices de porosidade aparente das fibras e polpas analisadas. Observa-se

que a polpa sem refino, é a que apresenta maior índice, enquanto a fibra natural e a polpa refinada se mostram menos porosas. Isso já era esperado, pois o índice de porosidade se relaciona de maneira inversa aos resultados da densidade aparente. Neste contexto, Anjos et al. [55] estudando o efeito do refino na absorção de água de polpas refinadas e sem refino de *Bambusa vulgaris* Schrad, objetivando aplicação das mesmas em compósitos cimentícios, evidencia que a menor absorção e porosidade aparente ocorre na polpa refinada. O autor afirma que a polpa apresenta uma superfície lisa, pouco danificada, em forma de fita e mais densa.

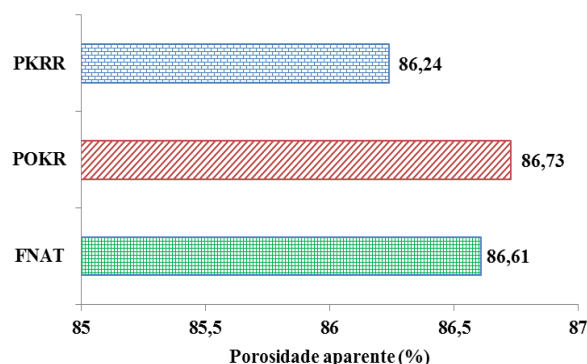


Figura 4. Índices de porosidade aparente encontrados para as amostras de *Bambusa vulgaris* Schrad. FNAT: Fibra natural; POKR: Polpa sem refino; PKRR: Polpa refinada

Os índices de porosidade aparente de 86,6, 86,7 e 86,27% apresentados pela fibra natural, polpa sem refino e polpa refinada, respectivamente, são muito próximos para este parâmetro, sendo inferiores a 0,5%, que indica uma estimativa da quantidade de vazios existentes nas amostras. Isso pode ser explicado pela metodologia utilizada, pois as fibras ao serem transformadas em polpa sem refino tiveram seus valores de densidade aparente diminuídos, mas, em contrapartida, os valores encontrados para densidade real foram aumentados. Após o processo de refino, houve aumentos nos valores de ambas as densidades, mas não o suficiente para provocar um aumento considerável no número de espaços vazios na amostra refinada.

A Figura 5 mostra que a absorção repentina de água das polpas é muito alta já nos primeiros instantes de imersão, o que não acontece com a fibra natural, cujo valor inicial é bem menor, indicando um

gradativo e suave aumento no índice de absorção até o ponto de saturação da mesma.

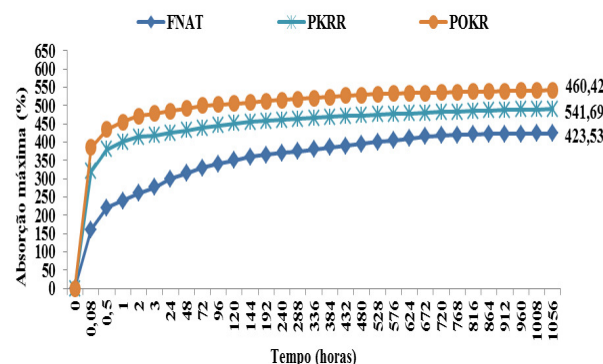


Figura 5. Comportamento das amostras de *Bambusa vulgaris* Schrad frente aos ensaios de absorção máxima de água. FNAT: Fibra natural; POKR: Polpa sem refino; PKRR: Polpa refinada

Sjöber e Hoglund [56] encontraram menor índice de retenção de água para polpa de conífera após o processo de refino. Os autores mencionam que fibras com paredes mais espessas apresentam menor volume livre em seu interior e menor área superficial de parede celular. Este efeito causa redução da retenção de água, pelo fechamento dos poros e na estrutura molecular, pelo estabelecimento de ligações entre os polissacarídeos da parede celular. Weise e Paulapuro [57], estudando a relação entre o encolhimento da fibra e o efeito da hornificação, após processos de refino MTP, concluíram que os raios dos poros e diâmetro do lúmen sofrem diminuição quando as fibras são refinadas. Os autores ainda comentam que a alta temperatura, em torno de 170°C, a qual é exposta o material durante a polpação pode também afetar o valor do Índice de Cristalinidade das mesmas provocando mudanças na agregação intermolecular da hemicelulose, dificultando o refino, e consequentemente, diminuindo a absorção de água.

4. CONCLUSÃO

A composição física e química da fibra natural se mostra coerente com a maioria dos bambus pesquisados, porém, diferentes das madeiras em geral e outros tipos de materiais lignocelulósicos conhecidos como não-madeira. As características físico-químicas da fibra natural restringem a sua utilização como agente de reforço em compósitos poliméricos, pois se apresentam altamente hidrofílicas.

As polpas se mostram bem mais adequadas como agentes de reforço, com vantagem para a polpa refinada, devido o maior teor de alfa-celulose, menor absorção e baixos teores de extrativos e lignina, quando comparadas à polpa sem refino.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FCA (Fundação Cultural de Araxá) pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa; a UFLA-MG (Universidade Federal de Lavras) por ter cedido os laboratórios e equipamentos para a consecução das pesquisas, à CEPASA S/A pela envio das amostras de bambu e, ao CEFET-MG (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais) pelo apoio irrestrito as pesquisas em todos os campi, contemplando todas as áreas do conhecimento.

6. REFERENCIAS

- [1]. Rowell, R. M. "Natural fibres: types and properties. In Kim L. Pickering, editor, Properties and performance of natural-fiber composites", Woodhead Publishing in Materials, chapter 1, p.3–66. Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2008.
- [2]. Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering". 1st Ed. New York, Springer-Verlag, 1987, 292p.
- [3]. Chattopadhyay, S. K.; Khandal, R. K.; Uppaluri, R.; Ghoshal, A. K. "Bamboo Fiber Reinforced Polypropylene Composites and Their Mechanical, Thermal, and Morphological Properties". Journal of Applied Polymer Science, 2011; 119: p.1619-1626.
- [4]. Lopez, L. F. & Correal, J. F. "Exploratory study on the glued laminated bamboo *Guadua angustifolia* kunt as a structural material". Maderas: Ciencia y Tecnologia, 2009; 11 (3): p.171-182.
- [5]. Taj, S.; Munamar, A. M.; Khan, S. "Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites." Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences, 2007; 44 (2): p.129-144.
- [6]. Caulfield, D. F.; Clemons, C.; Jacopson, R. E.; Rowell, R. "Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites.", London, New York, Singapore, Taylor & Frandis, 2005. p. 365
- [7]. Abu-Sharkh, B. F.; Kahraman, R.; Abbasi, S. H.; Hussein, I. A. "Effect of epolene E-43 as a compatibilizer on the mechanical properties of palm fiber-poly(propylene) composites". Journal of Applied Polymer Science, 2004; 92: p.2581-2592.
- [8]. Mengeloglu, F. & Karakus, K. "Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic Composites". Sensors, 2008; 8: p.500-519.
- [9]. Gellerstedt F, Gatenholm P. "Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups". Cellulose, 1999; 6 (2): p.103–121
- [10]. Marzely, G. F.; Da Silva, A.; Langer, R. "Ecodesign e Produção Mais Limpa: inovação em Produto no APL madeira móveis." First International Workshop Advances in Cleaner Production, Florianópolis, SC, Brasil, 2007
- [11]. Murakami, C. H. "O bambu: materia prima do futuro." Boletim Florestal, São Paulo, 1 (6): p.5, 2007.
- [12]. Ghavami, K. "Cement composites reinforced with bamboo and vegetable fibres". In: International Conference on Concrete and Development, 2001; 2 (1): p.445-461, Tehran. Proceedings...Tehran: Building and Housing Research Centre.
- [13]. Kushwaha, P. K. & Kumar R. "Influence of Chemical Treatments on the Mechanical and Water Absorption Properties of Bamboo Fiber composites". Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011; 30 (1): p.73-85
- [14]. Lee, S. H & Wang, S. "Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with biobased coupling agent". Applied Science and Manufacturing, 2006; 37: p.80–91.
- [15]. Chen, X.; Guo, Q.; Mi, Y. "Bamboo Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: A Study of the Mechanical Properties". Journal of Applied Polymer Science, 1998; 69: p.1891-1899.
- [16]. Amada, S. & Untao, U. "Fracture Properties of Bamboo". Composites Part B, 2001; 32: p.451-459.
- [17]. Bonse B. C., Mamede M. C. S., Costa R. A.; Bettini S. H. P. "Effect of Compatibilizer and Bamboo Fiber Content on the Mechanical Properties of PP-g-MA Compatibilized Polypropylene/Bamboo Fiber Composites". In: Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting ~ PPS-26 ~ July 4-8, 2010 Banff (Canada).
- [18]. Zou, L.; Jin, H.; Lu, W.; Li, X. "Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers". Materials Science and Engineering: C, 2009; 29 (4): p.1375-1379
- [19]. Okubo, K.; Fujii, T.; Yamamoto, Y. "Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties". Composites Part A, 2004; 35: p.377-383

- [20]. Mi, Y.; Chen, X.; Guo, Q. "Bamboo Fiber-reinforced Polypropylene Composites: Crystallization and Interfacial Morphology." *J Appl Polym Sci*, 1997; 64: p.1267-1273.
- [21]. Han, G.; Lei, Y.; Wu, Q.; Kojima, Y.; Suzuki, S. "Bamboo-Fiber Filled High Density Polyethylene Composites: Effect of Coupling Treatment and Nanoclay". *Journal of Polymers and the Environment*, 2008; 16 (2): p.123-130
- [22]. Rowell R .M. "The state of art and future development of bio-based composite science and technology toward the 21st century". In: *Proceedings, 4th Pacific rim bio-based composite symposium*, 1998. Borgor, Indonesia, p 1-1
- [23]. Hidalgo-López, O. "Bamboo-The gift of the Gods." Ed. D'Vinni Press Ltda, Bogotá, Colômbia, p.55-69, 2003, 570 p.
- [24]. Beraldo, A. L.; Azzini, A. "Bambu características e aplicações." Rio Grande do Sul, Guaíba, Editora Agropecuária Ltda, 2004.
- [25]. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel/ABTCP. "Normas técnicas." São Paulo, ABTCP M1, 1974
- [26]. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel/ABTCP. "Normas técnicas." São Paulo, ABTCP, 1989, Extrativos totais, Norma M 3/69.
- [27]. TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T207 om-93 – Tappi Test Methods, 1993
- [28]. TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T264 om-93 – Tappi Test Methods, 1993.
- [29]. Goldschmid, O. "Ultraviolet spectra". In: *Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H. lignins; occurrence, formation, structure and reations*. New York: John Wiley & Sons, 1971; pp. 241-266.
- [30]. TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T222 om-88 – Tappi Test Methods, 1988.
- [31]. Caraschi, J. C. "Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivação de polpa de bagaço de cana-de-açúcar." 1997. 188p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Paulo, USP, São Carlos, SP, 1997.
- [32]. TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T574 om-93 – Tappi Test Methods, 1993.
- [33]. TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T211 om-88 – Tappi Test Methods, 1988.
- [34]. ASTM D 1413-76-99 (2005). Standard test method for Wood preservatives by laboratory soil-block cultures. ASTM Standards West Conshohocken PA; USA
- [35]. Azzini, A.; Salgado, A. L. B.; Teixeira, J. P. F. "Curva de Maturação da *Crotalaria juncea* L. em função da densidade do caule". *Bragantia*, Campinas, 1981; 40 (1): p.1-10.
- [36]. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9165: Madeira – determinação da densidade relativa verdadeira. Rio de Janeiro, 1985.
- [37]. ASTM D 167-93 (2005). Standard Test Method for Apparent and True Specific Gravity and Porosity of Lump Coke. ASTM Standards West Conshohocken PA; USA
- [38]. American Society For Testing And Materials. "Standard test method for water absorpotion of plastics." ASTM 570 – 95, Philadelphia, 1995
- [39]. Rahmati, H.; Ebrahimi, P.; Sedghi, M. "Effect of Cooking condition and oxygen-deslignification on Bambusa tulda kraft pulping". *Indian Journal of Chemical Technology*, 2010; 17: p.74-77.
- [40]. Li, X. "Physical, Chemical, and Mechanical Properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing". 2004. 68p. Tese (Master of Science in Renewable Natural Resources)-Faculty of Agriculture and Mechanical College, Louisiana State University, Louisiana.
- [41]. Li, X.; Shupe, B., Peter, T. F., Hse, G. F., Eberhardt, T. L. "Chemical changes with maturation of the bamboo species *Phyllostachys pubescens*". *Journal of Tropical Forest Science*, 2007; 19 (1): p.6-12
- [42]. Bagby, M. O., Nelson, G. H., Helman, E. G.; Clark, T. F. "Determination of lignin in non-wood plant fibre sources". *Tappi Journal*, 1971; 54: p.1876-1878
- [43]. Manuhua, E. "Assesmen Potensi Bambu dan Pemberdayaannya di Pulau Seram." Workshop Bambu, Kerjasama United Nation Industry Development Organization (UNIDO), 2005; dengan PEMDA Maluku. (Laporan Hasil Penelitian)
- [44]. Yusoff, M. N. M.; Abd.Kadir, A.; Mohamed, A. H. "Utilization of bamboo for pulp and paper and medium density fiberboard". In: (W.R.W. Mohd and A.B. Mohamad, eds.). *Proceeding of the seminar towards the management, conservation, marketing and utilization of bamboos*, FRIM, 1992; Kuala Lumpur, p.196-205.
- [45]. Pettersen, R. C. "The chemical Composition of Wood". In: Rowell, R. M. Ed. *The Chemistry of Solid Wood Advancer in Chemistry Series* 207.

- Washington D.C: American Chemical Society, 1984: Chapter 2.
- [46]. Hattallia, S.; Benaboura, A.; Ham-Pichavant, F.; Nourmamode, A.; Castellan, A. "Adding Value to Alfa Grass (*Stipa Tenacissima* L.) Soda Lignin as Phenolic Resins 1. Lignin Characterization." *Polymer Degrad. Stab*, 2002; 75: p.259-264
- [47]. Amar, K .M.; Manjusri, M.; Lawrence, T. D. "Natural Fibers, Biopolymers, and Bio-composites". CRC Press, Taylor & Francis, 2005, 875 p.
- [48]. Ramakrishna, G. & Sundararajan, T. "Studies on the Durability of Natural Fibers and the Effect of Corroded Fibers on the Strength of mortar". *Cement and Concrete Composites*, 2005; 27 (5): p.575-582
- [49]. Khedari, J.; Watsanasathaporn, P.; Hirunlabh, J. "Development of fibre-based soilcement block with low thermal conductivity." *Cement and concrete composite*. 2005; 27 (1): p.111-116.
- [50]. Pereira, A. L. S. "Extração de nanocelulose de fibras vegetais." 2010. 54p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, UFCE, Fortaleza, CE, 2010.
- [51]. Guimarães, J. L.; Frollini, E.; da Silva, C. G.; Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. "Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil." *Industrial Crops and Products*, 2009; 30 (3): p. 407-415
- [52]. Chand, N. S & Hashmi, A. R. "Mechanical properties of sisal fibre at elevated temperatures". *Journal of Materials Science*, 1993; 28 (24): p.6724-6728.
- [53]. Santos, I. D. "Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado." 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade de Brasília, UnB, Brasília, DF.
- [54]. Clark, J. D. A. "Pulp technology and treatment for paper." 2ª ed. Miller Freeman Publications Inc. San Francisco, 1985.
- [55]. Anjos. M. A. S.; Ghavami, K.; Barbosa, N. P. "Compósito a base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo." *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, 2003; 7 (2): p.339-345.
- [56]. Sjöberg, J. C.; Hoglund, H. "Refining systems for sack paper pulp: Part I. HC refining under pressurised conditions and subsequent LC refining". *Nord. Pulp and Paper Res. J.*, 2005; 20 (3): p.320-328.
- [57]. Weise, U.; Paulapuro, H. "Relation between fiber shrinkage and hornification". *Das Papier*, 1998; 50 (3): p. 328-333

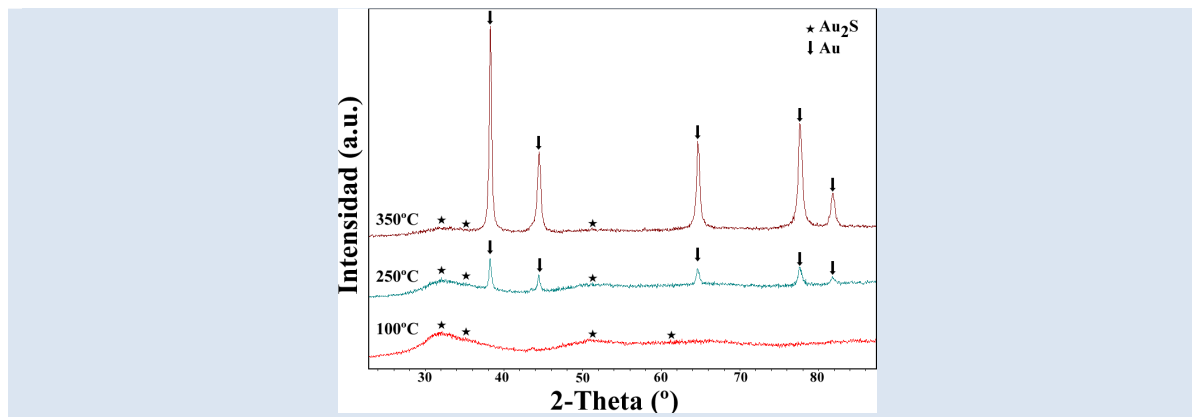
SÍNTESIS DE NANO-Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO

Juan C. Díaz^{1,*}, Bernardo Fontal¹, Diego Combata², Cristina Martínez², Avelino Corma²

1: Grupo de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Código Postal 5101, Mérida, Venezuela

2: Departamento de Catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos, Instituto de Tecnología Química, ITQ, Universidad Politécnica de Valencia-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, Código Postal 46022, Valencia, España

* e-mail: juand@ula.ve



RESUMEN

Nanopartículas de Au, Nano-Au, fueron preparadas sobre diversos soportes y usadas como catalizadores para oxidación de CO. La síntesis de Nano-Au, soportadas sobre TiO_2 , CeO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizó por precipitación en medio no acuoso de HAuCl_4 /etilenglicol en una suspensión Li_2S /óxido/etilenglicol y un mínimo volumen de HClO_4 . Todos los sistemas nanoestructurados fueron caracterizados por TEM, XPS, XRD, AE, ICP y UV-Visible. Las imágenes TEM confirmaron la formación de Nano-Au/óxido, para todos los soportes. El análisis de la distribución de tamaño de partícula sugiere distintas dispersiones, siendo $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~3,45 nm) la que mostró una menor dispersión. A través de XRD se determinó la presencia de Au/óxidos, comparando con un patron XRD y se estimó el tamaño de cristal con la ecuación de Debye-Scherrer. El análisis del espectro UV-Visible muestra una banda de absorción característica cerca de 520 nm, debido a la resonancia de plasmón en todos los sistemas sintetizados y no se observó una tendencia clara entre el tamaño de partícula y el desplazamiento en la absorbancia de dichas bandas. El análisis de XPS mostró dos señales, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace, debidas a las transiciones $\text{Au}4f_{7/2}$ y $\text{Au}4f_{5/2}$, que indica la presencia de $\text{Au}(0)$ y Au^{3+} como Au_2S_3 . La actividad catalítica de las Nano-Au en reacciones de oxidación de CO, se realizó en un reactor de lecho fijo a baja temperatura, observándose sólo conversión con Au/TiO_2 de hasta un 36%.

Palabras Claves: Nanopartículas, oxidación CO, síntesis, caracterización

SYNTHESIS NANO-Au SUPPORTED IN OXIDES METALLIC AND CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION REACTION OF CO

ABSTRACT

Gold nanoparticles, Nano-Au, were prepared on different supports and used as CO oxidation catalysts. Synthesis of Nano-Au, supported on TiO_2 , CeO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was done by precipitation in non-aqueous HAuCl_4 /ethylene-glycol in a Li_2S /oxide/ethylene-glycol suspension in a minimum HClO_4 volume. All the nano-structured systems were characterized by TEM, XPS, XRD, AE, ICP and UV-Visible methods. The TEM images confirm Nano-Au/oxide formation on all the supports. Particle size distribution analysis suggest different dispersions, being $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~3,45 nm) the least dispersed system. XRD analysis shows the presence of Au/oxide, compared with the XRD standard, and crystal size was estimated using the Debye-Scherrer equation. UV-visible spectra shows a characteristic band near 520 nm, due to plasmon resonance in all the synthesized systems and there was no clear tendency between particle size and the absorption band displacement. XPS analysis shows two peaks with a slight displacement in bonding energy, assigned to the $\text{Au}4f_{7/2}$ and $\text{Au}4f_{5/2}$ transitions due to $\text{Au}(0)$ and Au^{3+} from Au_2S_3 . The CO oxidation catalytic activity of Nano-Au was done in a static bed reactor at low temperature, obtaining a 36% conversion with Au/TiO_2 .

Keywords: Nanoparticles, oxidation CO, Synthesis, characterization

1. INTRODUCCIÓN

Un completo entendimiento de la relación entre la estructura y la actividad es uno de los más importantes aciertos de los estudios de la ciencia de la superficie en catalizadores heterogéneos. Los catalizadores nanoestructurados han atraído rápidamente la atención, debido a su potencial aplicabilidad en varias reacciones industriales y de interés ambiental [1,2]. Las nanopartículas soportadas de Au, han sido ampliamente investigadas en los últimos años y mucho de estos estudios se han enfocado en la inusual actividad a baja temperatura en la reacción de oxidación de CO [2,3]. Las nanopartículas metálicas en bulk y/o soportadas sobre óxidos metálicos, son de mucho interés por sus propiedades catalíticas [4]. Las mismas cubren un rango intermedio entre un régimen atómico/molecular y los sistemas metálicos [5]. Gracias a los recientes avances en preparación y caracterización de nanopartículas, hay un gran interés en estudiar la reactividad química y sus efectos del tamaño [6]. El oro en bloque es un metal noble, sin embargo, Haruta y Date [7] descubrieron que catalizadores de oro en escala nano, bien dispersos, son extremadamente activos para oxidación de CO. Se ha encontrado que la actividad catalítica del oro es marcadamente sensible al *tamaño de partícula*, al *método de preparación* [8] y a la *naturaleza del soporte* [9,10]. El tamaño óptimo, para tener tal actividad, de los nanocatalizadores de Au es de cerca de 3 a 5 nm [11,12]. Sin embargo, a pesar de tan importantes esfuerzos orientados a entender tan extraordinarias características catalíticas de las nanopartículas de oro, el origen de la sensibilidad estructural de la oxidación de CO en presencia de nanopartículas de Au a bajas temperaturas no ha sido del todo revelado. Diferentes posibles factores se han sugerido, incluyendo el tamaño de los clusters de Au, el estado de oxidación del oro, la naturaleza del material de soporte (estado y estructura), la interface Au/soporte, el método de preparación. El rendimiento catalítico ha sido correlacionado con los efectos electrónicos (efecto del tamaño cuántico, estado de oxidación), estructural y soporte (defectos, perímetro de la interface), pero no se ha alcanzado un consenso en que parámetro u efecto determina tal actividad [13,14].

La sensacional actividad catalítica exhibida por el Au a tan bajas dimensiones [3] ha capturado la

atención general en los catalizadores nanoestructurados, que a promovido un importante aumento de artículos en este ámbito en toda la comunidad científica. En los últimos años, el tamaño de partícula de las Nano-Au ha venido a menos, en determinar una alta actividad catalítica en algunas reacciones, mientras que muchas propiedades de estos materiales nanoestructurados han tomado mayor relevancia. Recientemente Chen y Goodman [15] prepararon monocapas y bicapas de Au que cubrían completamente al óxido de titanio, con el fin de eliminar los efectos del soporte y forma de la partícula. Observaron que la actividad era determinada por el tamaño pero no la forma, pero cuando el oro es usado como soporte de bicapas delgadas sobre TiO_2 no solamente mantiene su actividad para oxidación de CO sino que la mejora hasta en 45 veces más alta que los clásicos clusters soportados sobre óxido de titanio de alta área superficial.

Por otro lado, adicional al tamaño de partícula de Au, el papel del estado de oxidación ha recibido gran atención desde que se propuso que las especies de oro oxidadas eran los sitios activos para la oxidación de CO en diferentes catalizadores de Au soportados [16-19]. Especies de Au oxidadas fueron las responsables de una alta actividad catalítica en oxidación a baja temperatura de CO en una variedad de sistemas de Au soportados: oro soportado en TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, Fe_2O_3 y Al_2O_3 por el método de deposición [18,19, 20], sobre Fe_2O_3 por co-precipitación [8] y sobre zeolita tipo Y por intercambio iónico [19].

El principal objetivo de esta investigación es obtener nuevos materiales con actividad catalítica, que reúnan de una u otra manera las condiciones antes mencionadas que determinan una alta actividad catalítica. Para este fin, el gran potencial de los catalizadores de Au, en forma de nanopartículas soportadas ofrece una amplia posibilidad de síntesis, que puede permitir obtener materiales altamente dispersos dentro de un rango de tamaño nanométrico, que permita tener aplicaciones en reacciones de oxidación de CO a temperatura ambiente, bajo condiciones sencillas de síntesis. Para lograr esto, varios métodos de preparación, han sido propuestos en la literatura, principalmente basados en la precipitación. La preparación de pequeñas partículas en el laboratorio no es fácil debido a que involucra el control de muchos

parámetros experimentales, además de entender el modo de interacción de los precursores de Au con los óxidos inorgánicos. Una vía que resulta novedosa, es la preparación de un sulfuro de Au, en presencia del soporte y luego una reducción controlada del sulfuro, resulta en una técnica bastante “sencilla”, donde muchos de estos factores no resultan tan relevante como en otros métodos, muy usados. Quizas uno de los “inconvenientes” mas importantes es la presencia del sulfuro, pero que resulta significativo, pues su presencia permite estabilizar a los materiales, tal como ocurre cuando las Nano-Au son estabilizadas por organotioles [21], según el método de Brust-Schiffrin: se realiza la síntesis por estabilización de dos fases, donde los ligandos tioles son fuertemente enlazados al oro debido al carácter *suave* de ambos Au y S. Por otro lado, en estas condiciones de síntesis, es probable la formación de sulfuros del metal que permiten conforman materiales tipo core-shell donde la Nano-Au, son estabilizadas por una concha del sulfuro de $\text{Au}_x\text{S}_y\text{@Au}$. Estos efectos, permitirían que las Nano-Au sean mas resistentes termicamente, evitando el colapso de las mismas, por efecto de sinterización. Sin duda que la presencia del azufre en forma de sulfuro, S, en la superficie de las nanopartículas altera su actividad catalítica, basicamente de dos maneras: a. favoreciendo la existencia de distintos estados de oxidación que permitirían actividad en diversas reacciones, estabilizando las nanopartículas y b. desfavoreciendo, puesto que la presencia de dichos sulfuros envenenan al catalizador y disminuye su actividad catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos comerciales se usaron directamente sin previa purificación. HAuCl_4 (Aldrich), Li_2S (Aldrich), etilenglicol (Aldrich), HClO_4 concentrado 70% peso (Aldrich). Los soportes se usaron directamente del frasco TiO_2 (Aeroxide, Degussa, 50 m^2/g), CeO_2 (Rhodia, 200 m^2/g) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Merk, 118 m^2/g).

2.1 Métodos de caracterización

La composición metálica de los materiales sintetizados se determinó por ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. El análisis elemental, EA, se determinó en un analizador elemental Fisons EA1108 CHN-S-O, empleando sulfanilamida como referencia. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se registraron a -196°C en un equipo

Micromeritics ASAP 2000. Las muestras, aprox. 200 mg en un tamaño de *pellet* de 0,25-0,8 mm, se trataron al vacío durante 12 h antes de las medidas de adsorción. La superficie específica se calculó utilizando el método de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.). Los análisis TEM se realizaron en un microscopio Philips CM 300 FEG system 100 kV. Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en isopropanol y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 *mesh*) recubierta por una capa agujereada de carbono (*holey carbon film*). Las distribuciones de tamaño de partícula se obtuvieron a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie. El análisis de XPS se realizó en un Leybold-Hereus LHS-10/10 equipado con analizador multicanal EA 200 con una irradiación $\text{Al K}\alpha$ 1486 eV. Para evitar la fotorreducción de las especies de oro, el analisis se realizó a 77 K y bajo flujo de rayos X (12kV y 10 mA). Todos las energías de enlace fueron corregidas con la referencia C 1s (BE 284,5 eV). La data cruda fué deconvolucionada para cuatro subespectros con las energía de enlace correspondientes a Au(0) (84,0 y 87,70 eV) y Au_2O_3 (85,8 y 89,5 eV). Los espectros UV-Visible (sólido) se realizaron en un Shimadzu UV-Vis scanning. Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro *Phillips X'Pert* empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $\text{K}\alpha\text{-Cu}$.

2.2 Síntesis de Nano-Au/óxido

Un método novedoso de preparación ha sido desarrollado el cual esta basado en la formación de un precipitado del sulfuro de oro en presencia de los soportes, en medio no acuoso, y su posterior reducción controlada en presencia de N_2 y H_2/N_2 (10/90 en volumen). Una solución de HAuCl_4 /etilenglicol (5% peso de Au), se mezcló con una suspensión de Li_2S /óxido/etilenglicol durante 1h y 1000 rpm/min, con un exceso de 20/1 S/Au en peso. La suspensión resultante es agitada durante 3h a 1000 rpm/min y es añadido una mínima cantidad de HClO_4 al 70 % peso y se dejó en

agitación durante 4h a 1000 rpm/min a 25°C. La muestra es centrifugada a 10000 rpm/min durante 15 min para eliminar el solvente. El material resultante es filtrado y lavado en agitación, con suficiente solución de ácido acético, HAc, al 10% vol, con el objeto de eliminar el exceso de cloruro y sulfuro sin reaccionar. El sólido es secado en estufa por 24 h en corriente de aire y 100°C, y luego calcinado en un reactor tubular con frita de cuarzo a 350°C en corriente de N₂ (50 mL/min) durante 4h, con una rampa de 5°C/min, presión de cerca de 1 atm. Algunos catalizadores fueron calcinados en las mismas condiciones, salvo que se realizaron con una dilución 90/10 de N₂/H₂.

2.3 Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un micro-reactor de cuarzo de lecho fijo (9 mm de d.i.), diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química, de la Universidad de Politécnica de Valencia, UPV – CSIC. Las condiciones de reacción fueron: ca. 100 mg de catalizador (tamaño granulométrico entre 0,25 y 0,40 mm), con caudal total de ca. 200 mL/min (1% CO, 2% O₂ y balance de N₂ y He). Los catalizadores fueron usados directamente después de la calcinación. La temperatura de reacción fue 29 °C, bajo presión atmosférica. Un cromatografo de gas Shimadzu GC-8A fué usado para el análisis de composición de la corriente de salida. Una columna Carboxy-2000 se empleó para la separación del CO₂, CO, N₂, O₂, He. La actividad catalítica para la oxidación de CO con O₂, fue evaluada por el porcentaje de conversión de CO a CO₂. La data en la actividad catalítica fue medida cuando la reacción alcanzó el estado estacionario después de 30 min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Composición

En la tabla 1, se muestra el análisis elemental, químico y S_{BET} , de los materiales sintetizados. La síntesis de las nanopartículas de Au, se logró por la precipitación de sulfuro de oro y posterior reducción en corriente de N₂, a 350°C durante 4h con una presión de 1 atm, además de condiciones similares que se muestran en la tabla. Al adicionar la solución del tetracloroaurato AuCl₄/etilenglicol, a la suspensión de sulfuro/óxido/etilenglicol, reaccionan rápidamente, formándose un precipitado ligeramente marrón que se dispersa en la suspensión que

contiene al soporte. Una vez seco y calcinado el material se observaron sus colores característicos de las nanopartículas soportadas en cada óxido (*vino* Au/Al₂O₃, *vino* Au/TiO₂ y *verde manzana* Au/CeO₂).

Tabla 1. Composición química, elemental, área superficial, de las Nano-Au en diversos soportes y a diversas concentraciones de la fase metálica.

Catalizador	% Au	% S	S_{BET} (m ² /g)
Au/TiO ₂ 5%	5,01	n.o.	66,38
Au/TiO ₂ 2%	1,96	n.o.	n.d.
Au/TiO ₂ 1%	0,98	n.o.	n.d.
Au/TiO ₂ 5% [¥]	4,98	n.o.	63,23
Au/TiO ₂ 5% ^Ω	4,96	0,28	n.d.
Au/TiO ₂ 5% N ₂ /H ₂ [€]	4,99	n.o.	65,56
Au/TiO ₂ 2% N ₂ /H ₂ [€]	1,98	n.o.	n.d.
Au/Al ₂ O ₃ 5%	5,03	n.o.	128,22
Au/CeO ₂ 5%	4,99	n.o.	124,54

Condiciones de reacción: Todas las reacciones de síntesis se realizaron a 25°C, bajo una agitación de 1000 rpm/min. Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión.

[¥] Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (450 °C) en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión.

^Ω Seco a 100°C, en aire.

[€] Con un protocolo de calcinación de 2°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂/H₂ 90/10 % en volumen (20 mL/min), a 1 atm de presión.

n.d. no determinado.

n.o. no observado.

La concentración de la fase metálica son bastante cercanas a las esperadas. En ninguno de los casos se observó la presencia de sulfuro salvo en el catalizador que no fue calcinado, tal como se esperaba.

3.2 TEM y Distribución de tamaño de partícula

La figura 1, muestra las micrografías TEM seleccionadas y el análisis de tamaño de partícula de las Nano-Au, soportadas en los diversos óxidos metálicos, que se registran en la tabla 2. La distribución de tamaño de partícula (a la derecha de cada micrografía) revela distintas dispersiones, donde Nano-Au/Al₂O₃ (~3,8 nm) posee una menor dispersión, ligeramente desplazada a tamaño de partículas mas pequeños, esféricas y muy

homogéneas; Au/TiO₂ (~5,2 nm) y Au/CeO₂ (~20,2 nm) tienen dispersiones mayores, con tendencia a mayores tamaños.

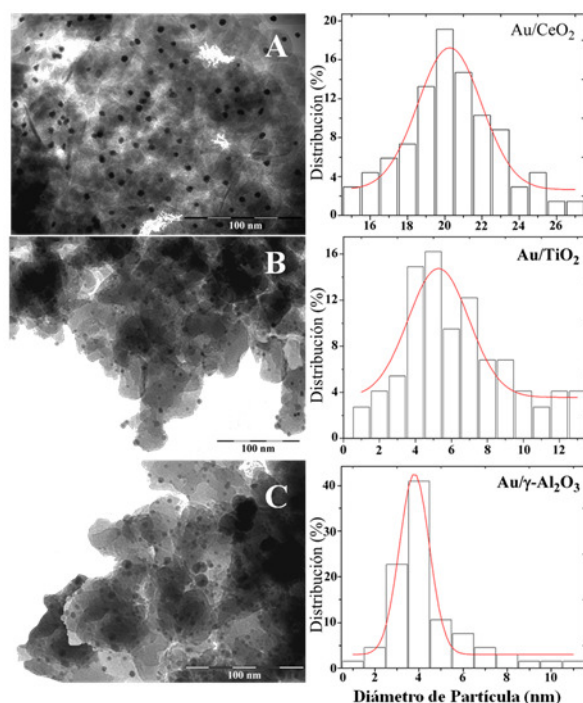


Figura 1. TEM de nanopartículas de Au soportadas en CeO₂ (A), TiO₂ (B) y γ -Al₂O₃ (C) y distribución de tamaño de partícula a través del promedio ponderado. **A.** Nano-Au/CeO₂ (20,2 nm), **B.** Nano-Au/TiO₂ (5,2 nm) y **C.** Nano-Au/Al₂O₃ (3,8 nm).

Se observan cambios importantes del tamaño de partícula con el soporte. No se tiene claridad de que permite obtener tales diferencias, a pesar de que las condiciones de síntesis son iguales. Es probable que las diferencias de tensión superficial, condicionadas por el soporte inorgánico usado, permitan observar tales cambios. La figura 2 y la tabla 1, muestra el cambio del tamaño de partícula de Au soportadas sobre TiO₂, por efecto de: a. *un aumento de temperatura de calcinación (450°C)*, y b. *de la presencia de H₂ en la corriente de N₂*. La calcinación del material a una temperatura mayor (450 °C) en corriente de N₂, genera Nano-Au con mayor tamaño (ca. 49,9 nm) por efecto de la sinterización de material y la reducción del sulfuro precipitado; b. en presencia de una dilución 10/90 en volumen de H₂/N₂, permite la formación de nanopartículas con mayor tamaño (ca. 37,58 nm) que las obtenidas en corriente de N₂ (calcinada a 350°C), pero con menor tamaño que las obtenidas en corriente de N₂ calcinadas a 450°C. Lo que sugiere

que el tamaño de partícula depende de manera importante del protocolo de calcinación, particularmente de la temperatura de calcinación y la concentración de H₂. En general, la corriente de nitrógeno, N₂, actúa como agente reductor y la estabilización es determinada por el sulfuro, al igual que los organotioles [21] y el soporte presente, que evitan el colapso de las Nano-Au, por efecto de la sinterización de las mismas, que promueve la generación de partículas de mayor tamaño.

Tabla 2. Distribución de tamaño de partícula y de cristal, respectivamente, de las Nano-Au en diversos soportes y a diversas concentraciones de la fase metálica.

Catalizador	Distribución de Tamaño de Partícula (nm) *	Tamaño de cristal (nm) **
Au/TiO ₂ 5%	5,2	11,6 (7)
Au/TiO ₂ 2%	n.d.	12,8 (4)
Au/TiO ₂ 1%	n.d.	11,5 (9)
Au/TiO ₂ 5% [¥]	49,9	58,9 (17)
Au/TiO ₂ 5% ^Ω	n.d.	n.d.
Au/TiO ₂ 5% N ₂ /H ₂ [€]	37,6	18,5 (6)
Au/TiO ₂ 2% N ₂ /H ₂ [€]	n.d.	16,8 (3)
Au/Al ₂ O ₃ 5%	3,8	16,6 (3)
Au/CeO ₂ 5%	20,2	25,3 (4)

Condiciones de reacción: Todas las reacciones de síntesis se realizaron a 25°C, bajo una agitación de 1000 rpm/min. Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión.

[¥] Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (450 °C) en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión.

^Ω Seco a 100°C, en aire.

[€] Con un protocolo de calcinación de 2°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂/H₂ 90/10 % en volumen (20 mL/min), a 1 atm de presión.

* Obtenido de la distribución de tamaño de partícula a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie.

** Obtenido de los difractogramas de las muestras a través de la ecuación de Debye-Scherrer.

n.d. no determinado.

n.o. no observado.

3.3 Fase Nano-Au/óxido

La figura 3, muestra la difracción de rayos-X, de todos los catalizadores sintetizados, con una concentración de la fase metálica de 5% en peso.

Las Nano-Au soportados en los óxidos son cristalinos con bandas definidas ligeramente ensanchadas por efecto del tamaño de los cristales, que puede ser asignada a nanopartículas de oro (PDF 03-065-8601), que se muestra en la figura. Los picos de difracción corresponden a $38,253^\circ$ (1 1 1), $44,462^\circ$ (2 0 0), $64,695^\circ$ (2 2 0), $77,718^\circ$ (3 1 1) y $81,885^\circ$ (2 2 2). El tamaño de cristal fue determinado por la ecuación de Debye-Scherrer (tabla 2) [22]. La tendencia obtenida a través de la ecuación de Scherrer, revela que el tamaño de cristal promedio para Au/ γ - Al_2O_3 esta en un orden de 16.6 nm (3), ligeramente mayor que el encontrado a través de TEM. Para el sistema Au/ TiO_2 , se obtuvo un valor de 11,6 (7) nm y para Au/ CeO_2 25,3 nm (4). Las diferencias entre el tamaño de partícula y el tamaño de cristal, son consecuencia de las altas dispersiones en el tamaño de partícula, obtenidas a través de TEM.

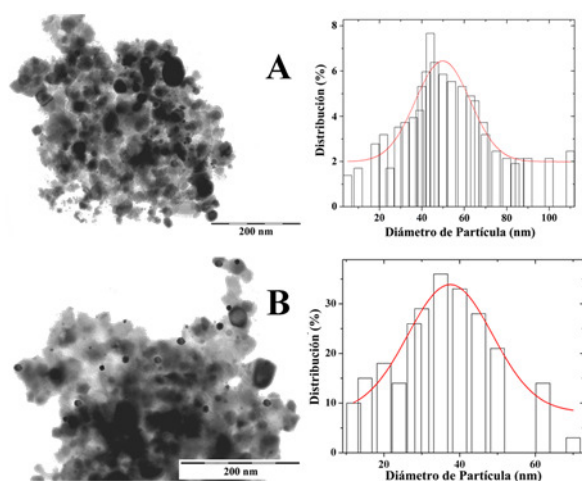


Figura 2. TEM de Nano-Au soportada en TiO_2 y su distribución de tamaño de partícula. A. Micrografías del sistema calcinado a 450°C y B. Calcinado en corriente de H_2/N_2 10/90 en volumen a 350°C .

Por otro lado, para establecer la temperatura de calcinación y descartar la presencia del sulfuro, se realizaron dos experiencias, en tal sentido. En primer lugar, se sintetizó el catalizador con las mismas condiciones de reacción, salvo que este no fue calcinado, sólo se secó a 100°C , en una estufa en presencia de aire. El material final era de color ligeramente marrón. A través de XRD se evidenció la presencia de solo Au_2S (PDF 01-085-1997), tal como lo muestra la figura 4A, cuyos picos de difracción fueron muy difusos y pobremente

cristalinos, caracterizados por bandas ensanchadas asimétricas: $30,82^\circ$ (1 1 1), $35,74^\circ$ (2 0 0), $51,46^\circ$ (2 2 0) y $61,19^\circ$ (3 1 1). No se evidenció a esta temperatura de calcinación, la presencia de Nano-Au, dado que los picos de difracción fueron solapados con los del soporte TiO_2 y el análisis elemental evidenció la presencia de sulfuro (0,28% S - tabla 1). Para observar la aparición de las Nano-Au en función de la temperatura de calcinación, y asegurarse de que la presencia del sulfuro era mínima, se sintetizó el Au_2S en bulk en las mismas condiciones de reacción, sin la presencia del soporte, obteniéndose los difractogramas a las distintas temperaturas de calcinación (100° , 250° y 350°C), tal como se muestra en la figura 4B. A 100°C , sólo se observa la presencia de Au_2S (PDF 01-085-1997). A temperaturas mayores de calcinación, se observa claramente la aparición de los picos de difracción de Au (PDF 03-065-8601) característicos: ligeramente ensanchados por efecto del tamaño de partícula, y la progresiva desaparición del Au_2S , generando, a 350°C en corriente de N_2 , las formación de nanopartículas de Au, en la ausencia casi total del sulfuro metálico. Cuando esta experiencia de precipitación del sulfuro es realizada, en presencia del soporte, calcinando en corriente de N_2 a 350°C , no se observa la presencia del sulfuro de metálico (tabla 1), puesto que la dispersión del mismo, en el soporte, permite reducir con mayor facilidad al sulfuro de Au produciendo nanopartículas de oro, en la ausencia de azufre. Temperaturas de calcinación por encima de 350°C , promueve la formación de nanopartículas de oro, pero permite la sinterización del metal y en consecuencia hay un aumento importante en el tamaño de partícula, tal como se muestra en la figura 2A.

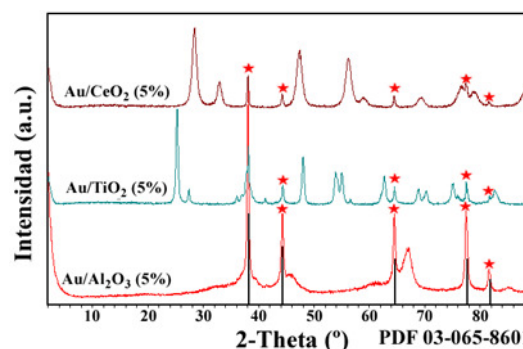


Figura 3. XRD de Nano-Au/óxidos con 5% en peso. Los análisis se realizaron en las muestras calcinadas a 350°C en corriente de N_2 y calcinado por 4h.

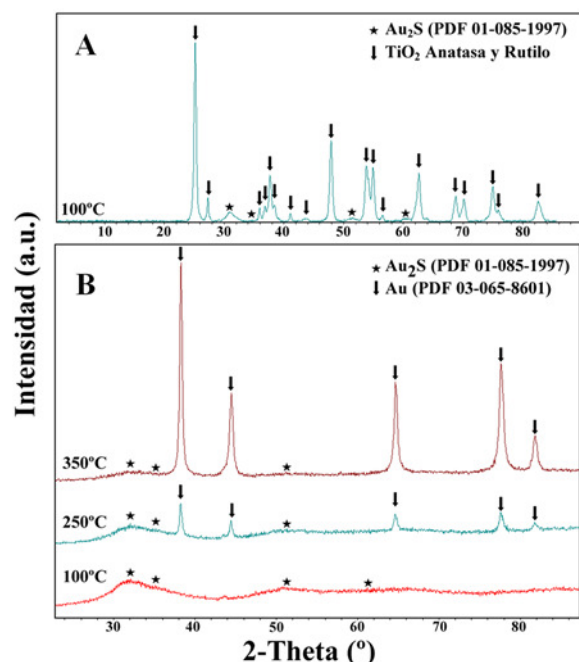


Figura 4. Difracción de rayos X, XRD de materiales calcinados a diversas temperaturas. A. Au/TiO₂ seco a 100°C en estufa. B. Au₂S calcinado a diversas temperaturas en ausencia del soporte.

3.4 XPS

La espectroscopía de fotoelectrones, XPS, fue usada para obtener la composición de la superficie de las Nano-Au y el ambiente químico de las Nano-Au/soportadas, el cual fue estimado por ajuste de las curvas en los espectros de Au(0) y Au³⁺, correspondiente a las transiciones Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2}, que se muestran en la tabla 3 y figura 5. El análisis de XPS de los tres sistemas de Nano-Au/soportadas estudiados, mostró un esquema de dos señales intensas, Au(0), correspondientes a las transiciones Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2}, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace, y dos bandas menos intensas, para los sistemas Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2} de Au³⁺, como se señala en cada figura.

Los análisis XPS revelan características interesantes de los materiales sintetizados. Las bandas de mayor intensidad, en todos los sistemas, indica de manera inequívoca la presencia de Au(0) [23]. Los desplazamientos observados a mayor energía, no son lo bastante grandes como para sugerir la presencia de Au⁺. Estos desplazamientos quizás sean consecuencia de la fuerte interacción con el soporte [24]. Estos resultados demuestran (tabla 3) que el soporte que ofrece una mayor interacción con

las Nano-Au es el dióxido de titanio, con desplazamientos de hasta 0,57 – 0,67 eV para Au (0) y 0,25 eV para Au³⁺. Las bandas de menor intensidad, sugiere la presencia de Au³⁺, como Au₂S₃, para los sistemas Au/γ-Al₂O₃ y Au/TiO₂. El desplazamiento de las bandas correspondiente a Au³⁺, es como consecuencia de la transferencia electrónica de átomos de S con los átomos de Au, en los sulfuros de oro en la superficie, puesto que el enlace conformado en dicho sulfuro es covalente. Además, es probable, que estos desplazamientos sean consecuencia de interacciones entre las partículas de Au(0) y Au³⁺, con especies polisulfuro, que surgen debido a la descomposición del sulfuro de oro formado al principio de la reacción y su posterior descomposición, durante el período de calcinación en presencia de N₂, que se mantienen en la superficie de la nanopartícula [24]. Por otro lado, la coexistencia de partículas de Au(0) y los sulfuros de Au, tal como Au₂S o Au₂S₃, puede permitir la transferencia electrónica, entre dichos sistemas, generando desplazamiento en la energía de enlace. Para el sistema Au/CeO₂, no se observa la presencia de Au³⁺, y las energía de enlace son bastante menos desplazados que los demás sistemas. Conviene destacar que el sistema Au/TiO₂ tiene fuerte desplazamientos de la energía de enlace, como consecuencia de la fuerte interacción de las Nano-Au con dicho soporte, dada por la transferencia electrónica desde el soporte a la partícula. El sistema Au/CeO₂, presenta una pequeña banda a 74,40 eV, correspondiente a S 2S, probablemente como consecuencia de formación de sulfatos, SO₄²⁻, en la superficie.

3.5 Espectroscopía UV

La figura 6, muestra los picos de absorción UV-Vis característico debido a las bandas de resonancia de plasmón para nanopartículas de Au [25]. El desplazamiento en dichas bandas es consecuencia de los diversos tamaños de partículas de cada material. Esta resonancia cerca de 530 nm, es consecuencia, principalmente, de la absorción de las nanopartículas con tamaños en el orden de 10 nm, es por ello que la intensidad de las bandas de absorción de Au/TiO₂ y Au/γ-Al₂O₃ son mayores, dado que los tamaños de partícula y de cristal, observados por TEM y ecuación de Scherrer, respectivamente, están dentro de este rango. La banda de absorción para Au/CeO₂, presenta menor intensidad, pues hay menor distribución de nanopartículas de Au en el

rango de 5-20 nm. El tamaño promedio de Nano-Au/soportadas es de 20,2 nm, pero con una tendencia a partículas de mayor tamaño. Por otro lado, el desplazamiento del máximo de las bandas con el incremento del diámetro de la partícula es consecuencia del efecto bacterocrómico, sin una tendencia clara. Las bandas productos de los sulfuros no se muestran, pues son de muy baja intensidad y están por encima de los 800 nm.

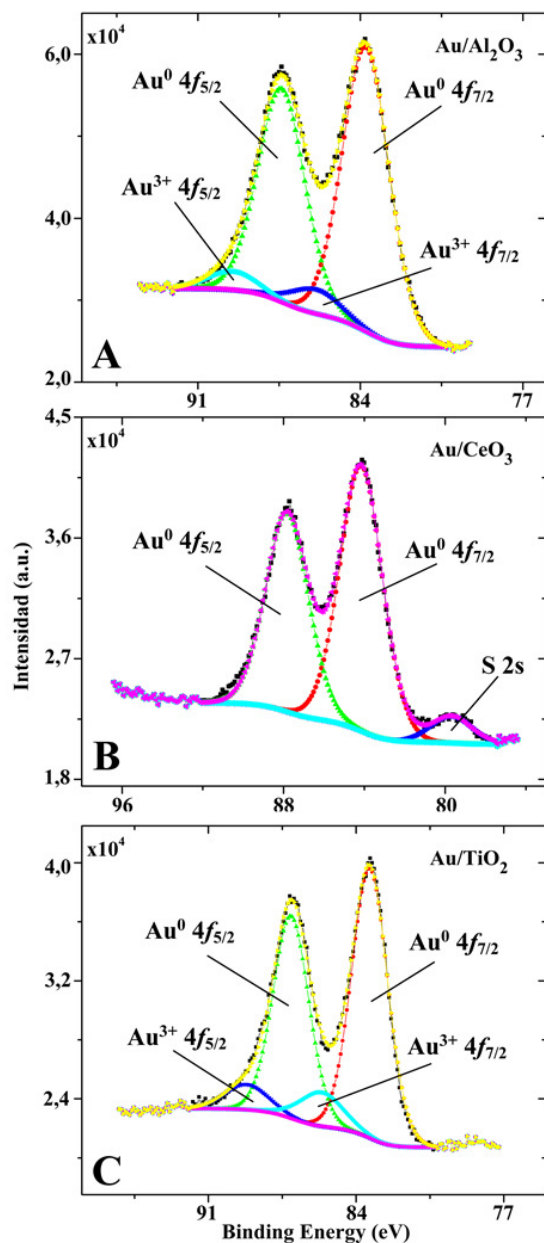


Figura 5. XPS de las Nano-Au soportadas en los diversos óxidos metálicos. Se muestra la deconvolución para cuatro subespectros con las energías de enlace correspondientes a Au(0) y Au^{3+} .

Tabla 3. Energía de enlace de los sistemas Nano-Au/soporte y desplazamientos (shift) determinado por XPS, para Au(0) y Au^{3+} .

Sistema Au(0)	$4f_{5/2}$ (eV)	Shift $4f_{5/2}$ (eV)	$4f_{7/2}$ (eV)	Shift $4f_{7/2}$ (eV)
Au/ γ -Al ₂ O ₃	87,39	- 0,31	83,79	- 0,21
Au/TiO ₂	87,13	- 0,57	83,33	- 0,67
Au/CeO ₂	87,81	+ 0,11	84,21	+ 0,21
Sistema Au ³⁺	$4f_{5/2}$ (eV)	Shift $4f_{5/2}$ (eV)	$4f_{7/2}$ (eV)	Shift $4f_{7/2}$ (eV)
Au/ γ -Al ₂ O ₃	89,59	+ 0,09	86,19	+ 0,39
Au/TiO ₂	89,23	- 0,27	85,73	- 0,07
Au/CeO ₂	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

n.o. no se observó.

Los análisis de XPS se realizaron a las muestras calcinadas a 350°C en corriente de N₂ durante 4h.

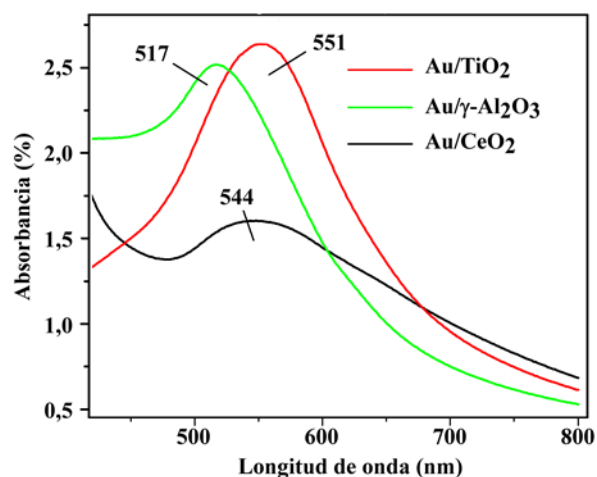


Figura 6. UV-Visible de Nano-Au/óxidos. La absorbancia observada cerca de los 520 nm es consecuencia del efecto plasmón.

3.6 S_{BET}

La figura 7 (tabla 1), muestra las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para los catalizadores sintetizados, cuya temperatura de calcinación fué de 350°C en corriente de N₂, para los diversos soportes. En la tabla 1, se muestran las S_{BET} de cada sistema Au/óxido obtenida. Las isothermas de adsorción-desorción de las nanopartículas soportadas, no muestran cambios significativos, con respecto a los soportes. El área superficial en todos los casos muestra un aumento relativo pequeño de S_{BET} , salvo

en el catalizador Au/CeO₂, donde hay una importante pérdida de área. El proceso de sinterización de los materiales calcinados a mayor temperatura (450°C) en corriente de N₂ y los obtenidos por calcinación en corrientes diluida a H₂/N₂ 10/90 en volumen a 350°C, muestran una mínima disminución de área por efecto de sinterización de las nanopartículas de oro.

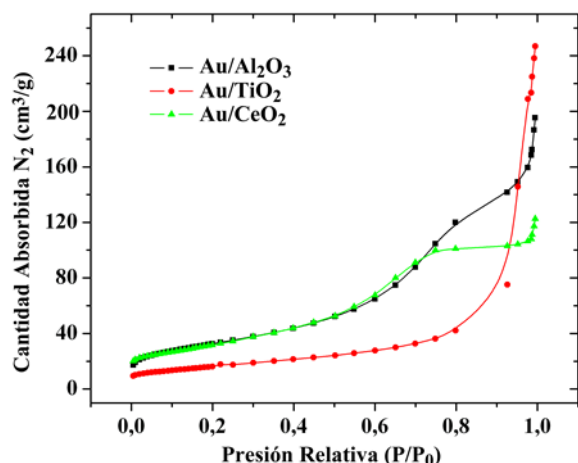


Figura 7. S_{BET} de las nanopartículas de Au soportadas en diversos óxidos, con carga metálica de 5%, con un protocolo de calcinación de 5°C/min, a 350°C y 4h de calcinación en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión

3.7 Pruebas Catalíticas

Se realizaron pruebas catalíticas en la oxidación de CO, en un microreactor de cuarzo de lecho fijo, con todos los materiales sintetizados a 29°C y se observó actividad sólo en las nanopartículas de oro soportadas en TiO₂. En los demás sistemas (Au/Al₂O₃ y Au/CeO₂), aún con diversas cargas metálicas de Au, no se observó ninguna actividad. La figura 8, muestra la actividad catalítica observada para el sistema Au/TiO₂ calcinado a 350°C en corriente de N₂, con diversas cargas de Au (5, 2 y 1%) y para los catalizadores sintetizados y calcinados a 350°C en corriente de H₂/N₂ 10/90 en volumen. El cambio en el protocolo de calcinación se hizo con el fin de eliminar cualquier traza de sulfuro de Au y lograr la reducción completa hasta Au(0). Estos últimos fue usado este protocolo, con el fin de eliminar cualquier traza de sulfuro de Au y lograr una reducción completa hasta Au(0). Dichos materiales fueron preparados usando la misma técnica previamente detallada.

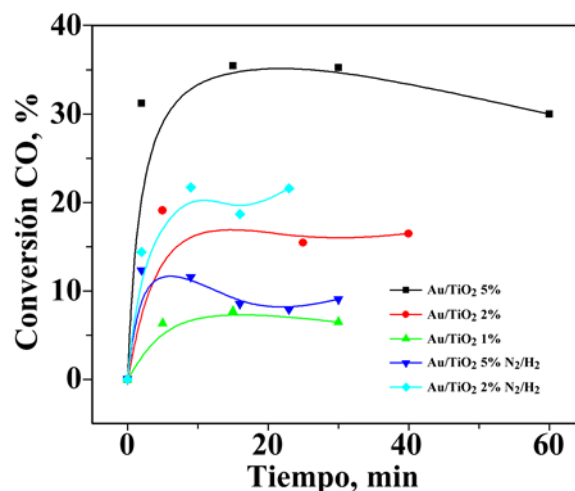


Figura 8. Actividad catalítica de Au/TiO₂ con diversas cargas metálicas. Se muestra la actividad de una serie de catalizadores sintetizados, calcinados con sólo N₂ y una serie de catalizadores calcinados con una dilución 90/10 N₂/H₂. La reacción se realizó a 29 °C y presión atmosférica en presencia de una mezcla de gases de 1% CO, 2% O₂ y balance de N₂ y He (200 mL/min), en un microreactor de lecho fijo con 100 mg de catalizador soportado.

Para los catalizadores de Au/TiO₂ calcinado en presencia de N₂, se observó mayor actividad, en el sistema con mayor carga metálica (Au 5% en peso), con una conversión de hasta 36% durante 1h a 29°C. Para este mismo catalizador, con carga metálica menor (2% en peso), se observó una disminución importante de la actividad en términos de conversión y en el tiempo, con comportamiento similar. Para los tres catalizadores, se observa actividad en los primeros 5 minutos, que disminuye lentamente. Los sistemas con menor carga metálica se observa actividad hasta cerca de 30 minutos de reacción, en las condiciones ya indicadas. Conviene destacar que cuando se compara la actividad en oxidación de CO de las nanopartículas aquí (Au/TiO₂) sintetizadas, en sistemas de reacción similares (lecho fijo) [26], estas muestran actividades bastante menores, para tamaños de partículas en el mismo rango. En general, se observa actividades hasta del 90% de conversión aún a mas bajas temperaturas.

La idea de usar una dilución N₂/H₂ durante el proceso de calcinación, busca, como se mencionó anteriormente, es reducir cualquier traza de sulfuro sobre la superficie de las Nano-Au y así evitar la desactivación temprana de las mismas. El espectro

de XPS demuestra la presencia de oro con estado de oxidación 3+, probablemente como consecuencia de la presencia de Au_2S_3 (figura 5). Se midió también la actividad catalítica de estos sistemas Au/TiO_2 H_2/N_2 con cargas metálicas de 5 y 2% en la reacción de oxidación de CO y se observó una conversión importante durante los primeros 5 min, con un progresivo decaimiento de la actividad hasta cerca de 30 min de reacción, que en el mejor de los casos fue una conversión de 23%. Es importante destacar, que contrariamente al sistema antes descrito, obtenido bajo calcinación solo en presencia de N_2 , se observa mayor actividad en el sistema con menor carga metálica (2% en peso). Este último resultado, es probablemente como consecuencia de la sinterización de las nanopartículas metálicas, obteniéndose nanopartículas con tamaño promedio mayor, cerca de 30 nm. Esta última característica se ve magnificada por efecto de la mayor concentración del metal y es posible observar agregación de partículas con tamaños de cerca de 100 nm.

La sinterización por la reducción de Au en presencia de H_2 es quizás la causa de la disminución de la actividad de oxidación de CO, con respecto al mismo catalizador calcinado con N_2 .

4. CONCLUSIONES

La interacción de complejos en solución no acuosa (etilenglicol) de oro con iones sulfuro en presencia de soportes óxidos tal como Al_2O_3 , TiO_2 y CeO_2 , produce nanopartículas de oro y nanopartículas de sulfuros de oro, los cuales muestran inusuales propiedades ópticas y fuerte interacción con los soportes. Lo que indica que el ion sulfuro es un buen reductor de iones Au^{3+} a Au (0) y los posibles compuestos sulfurados que puedan ser formados suelen ser descompuestos en los procesos de calcinación.

Las Nano-Au/ TiO_2 con diversas cargas metálicas, sintetizadas a través del método precipitación en solventes no acuoso, con diversas cargas metálicas, es activo en la reacción de oxidación de CO a 29 °C y presión atmosférica. La actividad de dicho catalizador es susceptible al tamaño de partícula y su actividad queda determinada por la presencia de sulfuros en la superficie. El uso de una dilución de $\text{N}_2:\text{H}_2$, durante la calcinación, promueve la sinterización de las nanopartículas de oro, que se agregan en tamaños mayores y en consecuencia hay

una pérdida importante de la actividad catalítica de este material en la oxidación de CO.

La presencia de azufre en la superficie de las Nano/Au/soportadas afecta la actividad inhibiendo su actividad, pero con un efecto de estabilización de las mismas.

5. AGRADECIMENTOS

Por financiamiento otorgado por CDCHTA a través del proyecto C-1510-07-08-B. Al ITQ-UPV-CSIC Valencia-España.

6. REFERENCIAS

- [1]. Bond GC, Thompson DT, Catal. Rev. Sci. Eng. 1999; (41): 319
- [2]. Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B, J. Catal. 1993; 144: 175
- [3]. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Lijima S, J. Catal. 1989; 115: 301
- [4]. Ponc V, Bond GC, "Catalysis by Metals and Alloys". En: Ponc V, Bond GC (eds.), Catalysis by Metals and Alloys. Amsterdam (Holanda): Elsevier, 1996, p. 175.
- [5]. Zhou B, Hermans S, Somorjai GA, En: Somorjai GA (Ed.), Nanotechnology in Catalysis, vols. 1-2, New York (EEUA): Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004, p. 240
- [6]. Haruta M, Catal. Today 1997; 36: 153.
- [7]. Haruta M, Date M, Appl. Catal. A: Gen. 2001; 222: 427.
- [8]. Liu H, Kozlov AI, Kozlova AP, Shido T, Asakura K, Y Iwasawa, J. Catal. 1999; 185: 252.
- [9]. Schubert MM, Hackenberg S, van Veen AC, Muhler M, Plazak V, Behm RJ, J. Catal. 2001; 197: 113
- [10]. Wolf A, Schüth F, Appl. Catal. A: Gen. 2002; 226: 1.
- [11]. Valden M, Lai X, Goodman DW, Science 1998; 281: 1647
- [12]. Jia K, Haraki JN, Kondo K, Domen K, Tamaru F, J. Phys. Chem. B 2000; 104: 11153.
- [13]. M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Science 281 (1998) 1647
- [14]. Guzzi L, Petö G, Beck A, Frey K, Geszti O, Molnar G, Daróczy C, J. Am. Chem. Soc. 2003; 125: 4332
- [15]. Chen MS, Goodman DW, Science 2004; 306: 252
- [16]. Minico S, Scire S, Crisafulli C, Visco AM, Galvagno S, Catal. Lett. 1997; 47: 273
- [17]. Kang Y-M, Wan B -Z, Appl. Catal. 1995; 128: 53

- [18]. Park ED, Lee JS, J. Catal. 1999; 186: 1
- [19]. Boyd D, Golunski S, Hearne GR, Magadzu T, Mallick K, Raphulu MC, Venugopal A, Scurrrell MS, Appl. Catal., A 2005; 292: 76
- [20]. Guzman J, Gates B, J. Am. Chem. Soc., 2004; 126: 2673
- [21]. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM, Chem. Rev. 2005; 105: 1103
- [22]. Scherrer P, Göttinger Nachrichten Gessell., 1918; 2: 98.
- [23]. Boyen HG, Kastle G, Weigl F, Koslowski B, Dietrich C, Ziemann P, Spatz JP, Riethmuller S, Hartmann M, Moller CM, Schmid G. Garnier MG, Oelhafen P., Science 2002; 297: 1533-1536.
- [24]. Arrii S, Morfin F, Renouprez AJ, Rousset JL, J. Am. Chem. Soc. 2004; 126: 199
- [25]. Mulvaney P, Langmuir, 1996; 12: 788-800.
- [26]. Casaletto MP, Longo A, Venezia AM, Martorana A, Prestianni A, Applied Catalysis A: General 2006; 302: 309

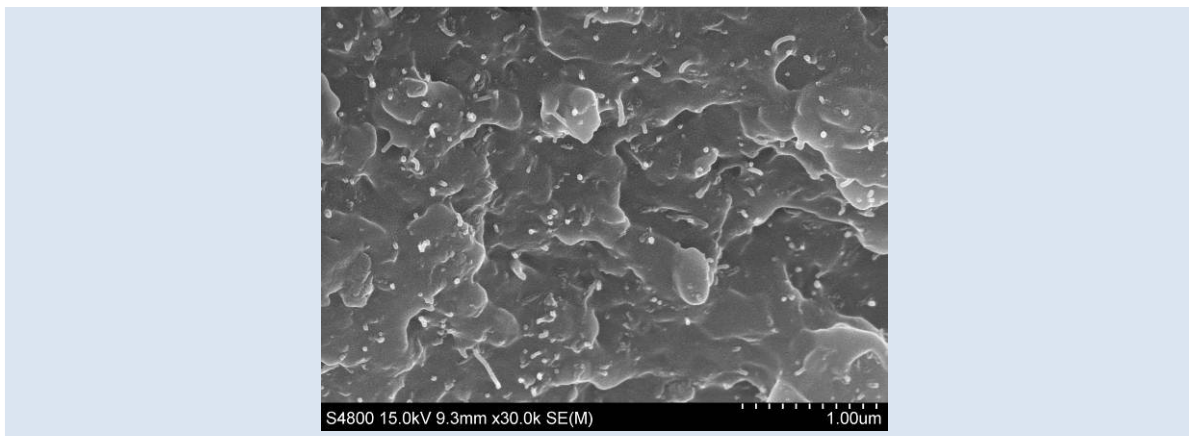
ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE COMPUESTOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE MÚLTIPLE PARED (MWCNT) EN UNA MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE POLIÉTER SULFONA (PES)

Bladimir Ramón^{*1}, Natalia Hernandez², José Ramón Sarasua^{*2}

1: Facultad de Ingenierías, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Pamplona, Colombia

2: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Bilbao, Departamento de Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad del País Vasco, España

* e-mail: hbladimir@unipamplona.edu.co, jr.sarasua@ehu.es



RESUMEN

En este trabajo de investigación, se desarrollaron nuevos materiales compuestos combinando nanotubos de carbono (MWCNT) y nanofibras de carbono (CNF) con poliéter sulfona (PES). Las mezclas se realizaron desde el fundido en una extrusora y posteriormente moldeados por inyección con cantidades de MWCNT (1, 3 y 5 % en peso) y de CNF (2.5, 5 y 10% en peso). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) sirvió para el estudio de las transiciones térmicas de la matriz. Las propiedades visco-elásticas se midieron a través de un analizador dinámico-mecánico (DMA), con incremento del módulo elástico (G') con la adición de nanopartículas de carbono. La evaluación de las propiedades mecánicas entre el conjunto de compuestos analizados, demostraron mayor eficiencia en aquellos que contienen MWCNT. Haciendo uso de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL) se realizaron ensayos al impacto Charpy con el objeto de determinar el valor de G_c mediante el método de Plati y Williams. La dispersión de los MWCNT y las CNF fue analizada sobre la superficie de fractura obtenida de los ensayos de tracción por SEM. Aunque no se realizaron pre-tratamientos a las fibras, las micrografías revelaron una mejor distribución de los nanotubos de carbono en la matriz.

Palabras Claves: Materiales compuestos. Nanotubos de carbono. Nanofibras de carbono. Matriz termoplástica. Propiedades mecánicas y térmicas

COMPARATIVE STUDY OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES WITH CARBON NANOFIBRES (CNF) AND MULTIWALL CARBON NANOTUBE (MWCNT) IN A POLYETHER SULFONE (PES) MATRIX.

ABSTRACT

In this research new composite materials have been developed by combining carbon nanotubes (MWCNT), carbon nanofibers (CNF) and polyether sulfone (PES). The mixtures were prepared by melting them together in an extruder and then the injection was molded with lots of MWCNT (1, 3 and 5% by weight) and CNF (2.5, 5 and 10% by weight). Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the thermal transitions of the matrix. The viscoelastic properties were measured through a dynamic-mechanical analyzer (DMA), with an increase of elastic modulus (G') and with the addition of carbon nanoparticles. The evaluation of mechanical properties among all the compounds tested showed greater efficiency in those containing MWCNT. Using the linear elastic fracture mechanics (LEFM), tests were conducted on the impact of Charpy in order to determine the value of G_c by Plati and Williams method. The dispersion of the MWCNT and CNF were analyzed on the fracture surface obtained from tensile tests by SEM. Although the fibers were not pre-treated the micrographs revealed a better distribution of carbon nanotubes in the matrix.

Keywords: Composite materials. Carbon nanotubes, Carbon nanofibers, Thermoplastic matrix, Mechanical and thermal properties.

1. INTRODUCCIÓN

Hasta el momento, las contribuciones a nivel investigativo durante la década de los 80 y 90 en relación al comportamiento de fibras de carbono convencionales en matrices termoplásticas han sido reportados en la literatura especializada como un material que contribuye a mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas, térmicas, tribológicas del material base [1-3].

Ya entrando en los 90 y hasta el día de hoy, toda la comunidad científica ha puesto su atención en el desarrollo de materiales a escala nanométrica, revolucionando la ciencia de los materiales y proponiendo una nueva clase de compuestos denominados nanocompuestos. Dentro de esta gama de materiales de tamaño nanométrico se encuentran las nanofibras de carbono CNF y los nanotubos de carbono CNT.

La tendencia de las nanofibras de carbono, es considerarlas como unos materiales intermedios entre las fibras micrométricas de carbono y los nanotubos de carbono (ver Figura 1). Así mismo, la calidad de las nanofibras de carbono como refuerzo en materiales compuestos, y la capacidad de impartir propiedades mecánicas eléctricas y térmicas en materiales poliméricos es presumiblemente inferior a los nanotubos de carbono, sin embargo, la capacidad de producir nanofibras de carbono en mayor escala es del orden de varias magnitudes que la producción de nanotubos de carbono, por tanto, la fabricación de nanofibras de carbono en grandes cantidades es una propuesta atractiva a nivel industrial a la hora de fabricar materiales compuestos por la disponibilidad y el precio de las CNF comparado con los nanotubos de carbono[4,5].

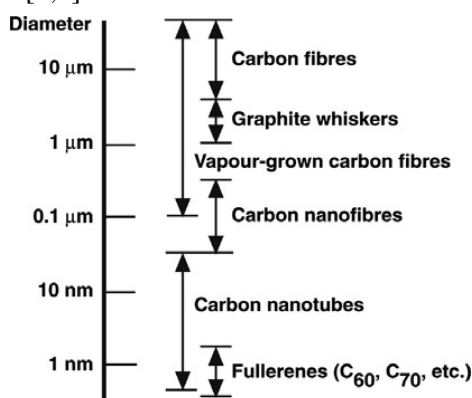


Figura 1. Clasificación según el tamaño de las fibras de carbono.

Se ha demostrado en varios trabajos relacionados con sistemas poliméricos, el potencial que representa esta nueva clase de refuerzos a escala nanométrica, principalmente en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de resinas tanto termoplásticas como termoestables reforzadas con pequeñas cantidades que no sobrepasan el 10% en peso de nanofibras de carbono (CNF) ó nanotubos de carbono (CNT). Entre la resinas utilizadas para ser reforzadas con CNF ó CNT podemos mencionar el polipropileno, polietilentereftalato PET policarbonato, ABS, resinas epoxi y elastómeros como butadieno-estireno [6-12].

Varios autores han reportado sus resultados de sus investigaciones empleando CNF y CNT como refuerzo de matrices poliméricas. K. Lozano et al [13] estudió el comportamiento mecánico en tracción del polipropileno con varios contenidos de nanofibras de carbono. Los resultados de su investigación mostraron un incremento del 16% del valor de la resistencia a tracción para contenidos del 5% en peso de CNF, sin embargo, los resultados de las propiedades dinámico-mecánicas en relación al módulo de almacenamiento confirmaron un aumento del 350% para valores de nanofibras de carbono del 60%.

La poliéter sulfona ha demostrado ser un material por excelencia que sobresale dentro de los materiales poliméricos de alto rendimiento por su estabilidad a elevadas temperaturas, así mismo, sus excelentes propiedades mecánicas. Entre sus principales aplicaciones podemos destacar, su utilidad en componentes eléctricos, equipos médicos, adhesivos estructurales y como matrices para la fabricación de materiales compuestos [14].

El presente trabajo de investigación está orientado en la influencia del tamaño y la proporción de la carga en las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos de tipo carbonoso. Para tal fin, se ha elegido una serie de componentes que comprenden en primer lugar materiales de refuerzo como los nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) y las nanofibras de carbono (CNF) y en segundo lugar, se empleo como matriz, un polímero de altas prestaciones como la poliéter-sulfona (PES). La elección de mezclar diferentes proporciones de nanotubos y nanofibras de carbono en una matriz de poliéter sulfona, representa una propuesta novedosa en el campo de la ciencia y la tecnología debido al poco conocimiento que se tiene al respecto en el

comportamiento mecánico y análisis térmico de compuestos de PES/MWCNT y PES/CNF.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Las nanofibras de carbono (CNF) empleadas en el estudio fueron suministradas por el Grupo Español Antolín S.A. Están constituidas por redes hexagonales de átomos de carbono enrollados en espiral formando cilindros concéntricos. Su forma presenta la típica estructura conocida como de bambú [15], con diámetros de fibra que oscilan entre los 40-400 nm y longitudes que superan las 80 μ m. Poseen excelentes propiedades mecánicas con valores de Módulo de Young alrededor de los 200 GPa [16]. De otro lado, se han utilizado nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) suministrados por ARKEMA con referencia GRAPHISTRENGTH® C100. Principalmente los nanotubos de carbono (CNT) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos que comprenden diámetros entre las paredes de 10 – 15 nm, con una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de compuestos de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad [17].

La matriz de poliéter sulfona (PES) con referencia Ultrason® E 3010 natural fue suministrada por la compañía BASF plastics. Su estructura química consta de dos anillos bencénicos unidos por el grupo sulfona, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 223 °C y su estructura completamente amorfa.

2.2 Preparación y caracterización de compuestos

Las partículas de PES junto con las nanofibras/nanotubos de carbono se mezclaron en una extrusora Brabender Plasticorder PL 2000. Se elaboraron compuestos de PES con nanofibras de carbono en diferentes cantidades (2.5, 5 y 10% en peso), mientras que, para los compuestos con nanotubos de carbono las proporciones comprendían dosificaciones de (1-3-5% en peso). La preparación de las probetas se llevó a cabo en una inyectora de

plásticos Battenfeld modelo PL denominación 35/75 UNILOG B2 con un diámetro de husillo de 22 mm y una relación L/D de 16. Las condiciones para la obtención de las probetas se realizaron con temperaturas que oscilaban entre 385 y 375°C, a una presión de inyección de 150 bares y 250 r.p.m de frecuencia del husillo.

A través de la calorimetría diferencial de barrido, se analizó el comportamiento térmico de la poliéter sulfona (PES) y sus compuestos con CNF y MWCNT. El flujo de calor fue registrado por medio de un calorímetro (DSC 2920 TA Instruments). Se realizó un calentamiento entre 0 °C y 300 °C a una velocidad de 10°C/min, en capsulas de aluminio que contenían la muestra de aproximadamente entre 5 y 10 mg en peso. Las propiedades viscoelásticas de los compuestos fueron estudiadas por medio de un analizador Dinámico-Mecánico Mettler-Toledo DMA/SDTA861 a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y una frecuencia de 1 Hz, empleando un sistema de mordazas en modo tracción.

Para el estudio de las propiedades mecánicas del PES y los compuestos de PES/CNT y PES/CNF, se utilizaron probetas obtenidas por inyección de acuerdo a la norma ASTM-D638-84 en una máquina para ensayos de tracción Instron 5565K1603. Se probaron cinco probetas para cada formulación a temperatura ambiente a una velocidad de deformación de 5mm/min. Se realizaron también ensayos de impacto Charpy en una máquina Resil Impactor con una mordaza 6545.937 modelo de energía 7,5 Julios y conforme a la norma ASTM D6110 – 08.

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se realizó sobre la superficie de fractura de los compuestos moldeados por inyección tras ser ensayados a tracción. Para poder ser observadas al microscopio electrónico, las muestras fueron recubiertas con una delgada capa conductora de oro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Análisis térmico mediante DSC

A través de la calorimetría diferencial de barrido, se analizó el comportamiento de la temperatura de transición vítrea de la poliéter sulfona (PES) y sus compuestos con varios porcentajes de CNF y MWCNT. Las condiciones de los barridos se tomaron de acuerdo a las propiedades termodinámicas del polímero.

En la figura 2 se recogen los termogramas para el PES puro y los compuestos de PES/CNF. De acuerdo con los esquemas representados en la gráfica para el PES puro, se observa un comportamiento propio de un material 100% amorfo. Tan solo se observa un incremento en el flujo de calor entre un intervalo de temperatura 225°C y 230°C. Este aporte de calor adicional en este intervalo de temperatura significa un cambio en capacidad calorífica ΔC_p , indicando la transición vítrea T_g de la poliéter sulfona. Los valores obtenidos para la medición de la temperatura de transición vítrea se consiguen a través del software de TA Instruments que viene diseñado para la medición de las transiciones térmicas para un determinado material. En este caso se tomaron dos temperaturas, una antes y otra después de la T_g y por medio del programa se obtiene la media entre los dos puntos, junto con el valor ΔC_p para ese intervalo.

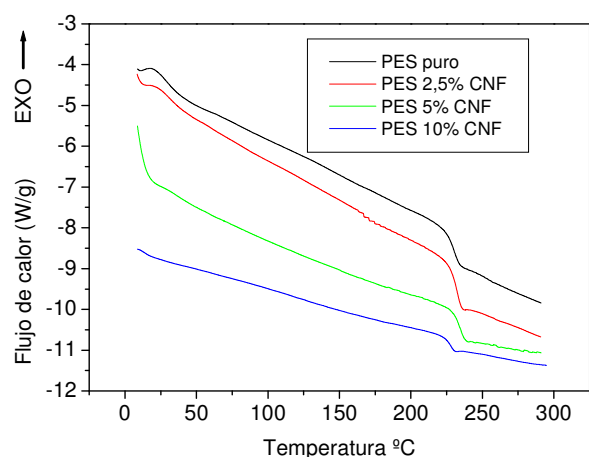


Figura 2. Barridos de temperaturas en el DSC a 10 °C/min para el PES puro y sus compuestos con CNF.

En primer lugar la temperatura de transición vítrea para el PES puro se observa aproximadamente alrededor de un valor de 228°C. En cuanto a los compuestos de PES/CNF se contempla una tendencia progresiva hacia un aumento de la T_g hasta valores de fibra de un 5%, con un $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ con respecto al PES sin fibra. Mientras para los compuestos de PES/10%CNF el valor de la T_g desciende hasta un valor aproximado de la resina sin refuerzo, en donde no representa ninguna variación significativa de la T_g . Una primera valoración con respecto a estos resultados, apuntan al impedimento provocado por las nanofibras de carbono (CNF) a la

movilidad de los segmentos de cadena en la T_g de la poliéter sulfona. En cuanto al descenso de la T_g para contenidos de fibra del 10%, se puede relacionar con el grado de dispersión, al parecer el gran volumen que representa este porcentaje no permiten un nivel de dispersión óptimo y por tanto se presentan zonas de alta concentración de fibras y otras zonas de menor concentración dentro del material.

De la figura 3, se pueden extraer los valores correspondientes a la transición vítrea de los compuestos de PES/MWCNT, prácticamente los valores siguen la misma inclinación que los compuestos PES/CNF con respecto a la transición vítrea.

En este caso se observa un incremento del valor de la T_g en 6°C estabilizándose este valor en todas las proporciones con nanotubos de carbono. Para este sistema no se realizaron compuestos con cantidades superiores al 5%.

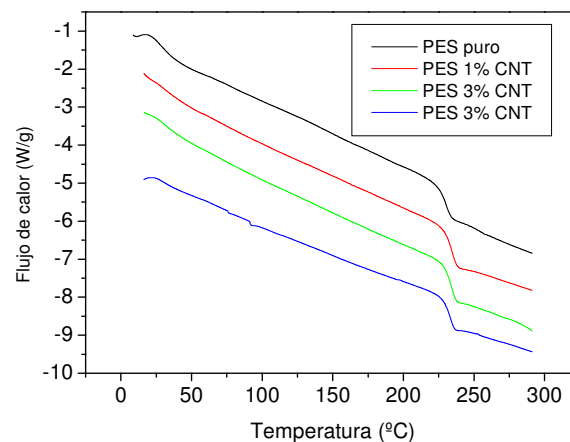


Figura 3. Barridos de temperaturas en el DSC a 10 °C/min para el PES puro y compuestos con MWCNT.

En la tabla 1. Se presentan los datos numéricos de la temperatura de transición vítrea para los dos sistemas. La evaluación de los resultados a primera vista, nos da perspectiva de la influencia que con lleva incorporar fibras de tamaño nanométrico dentro de una matriz totalmente amorfa. Por tanto para cada sistema por independiente, los valores reflejan una tendencia positiva del T_g en la medida que incrementamos la cantidad de fibra.

Si ahora, se comparan estos mismos resultados en función del tamaño del refuerzo, teniendo en cuenta que las nanofibras de carbono son de mayor diámetro que los nanotubos de carbono, no se observa ningún cambio significativo de la T_g , entre

un sistema y otro para contenidos de fibra hasta de un 5% (ver Figura 4).

Tabla 1. Valores de la T_g obtenidos de los barridos de temperatura de los DSC para los compuestos de PES/CNF, PES/MWCNT.

PES/CNF		PES/MWCNT	
% CNF	T_g (°C)	% MWCNT	T_g (°C)
0	228	0	228
2,5	231	1	234
5	234	3	233
10	228	5	233

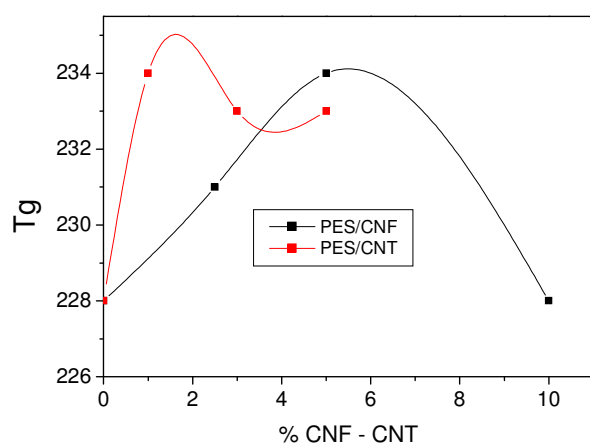
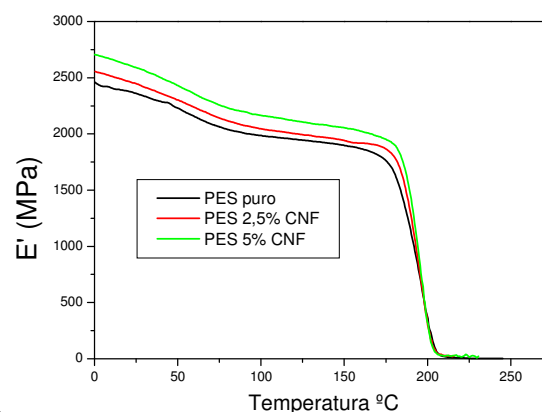


Figura 4. Variación de la T_g con relación al contenido de fibra para los sistemas PES/MWCNT y PES/CNF.

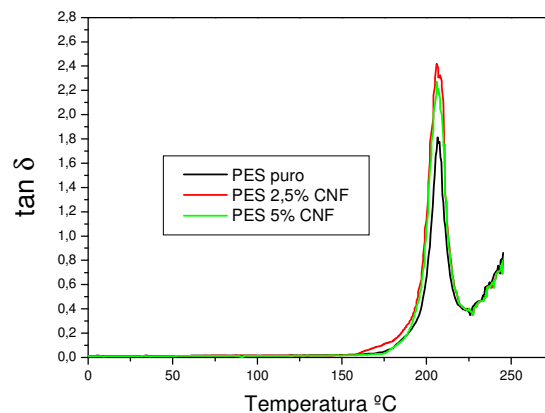
3.2 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

En la figura 5. Se representan los barridos de temperatura para los compuestos de PES/CNF. En ellos inicialmente se pueden observar, el comportamiento del módulo de elasticidad E' en función de la temperatura, indicando un incremento de la rigidez por debajo de la temperatura de transición vítrea. Este aumento de la rigidez se ve reflejado en la medida que se adicionan nanofibras de carbono, estimado en un valor porcentual del 10%, obtenido entre el compuestos con mayor modulo E' (PES/5%CNF) y la matriz sin refuerzo. El modulo E' , cae drásticamente entre 180 °C y 225°C para la PES pura incluyendo los sistemas con fibra, debido a los movimientos de las cadenas amorfas en la temperatura de transición vítrea de la poliéter sulfona y como consecuencia la pérdida de las propiedades mecánicas que se hace patente tanto para la PES pura como para sus compuestos

PES/CNF. En el caso de la $\tan \delta$ no se observan cambios significativos entre los sistemas de PES con nanofibras de carbono y la PES pura.



a)



b)

Figura 5. Representación gráfica de las propiedades visco-elásticas en el DMA para el PES y sus compuestos PES/CNF a) Módulo de almacenamiento b) $\tan \delta$

Estudios de las propiedades dinámico-mecánicas J. Sandler y su grupo de colaboradores [18] experimentaron en mezclas de PEEK con nanofibras de carbono. Los resultados arrojaron incrementos moderados del módulo de almacenamiento E' para los composites PEEK/15%CNF con relación al PEEK sin refuerzo por debajo de la temperatura de transición vítrea (alrededor 164°C). Mientras tanto en la $\tan \delta$ no se presenta ningún efecto en cuanto al desplazamiento del pico de la $\tan \delta$ con respecto a la temperatura para los sistemas con nanofibras de carbono. Sin embargo se observa una disminución de la altura del pico de la $\tan \delta$ en la medida que se incrementa el contenido de CNF, achacado principalmente a la disminución de la fracción polimérica en el composite.

A continuación en la figura 6, se observa el comportamiento dinámico-mecánico para el PES y sus compuestos con nanotubos de carbono. Para estos sistemas se observa un incremento escalonado del módulo de almacenamiento con respecto al contenido de nanotubos de carbono por debajo de T_g , este aumento en la rigidez se ve representado en un valor máximo de E' en 3300 MPa para la formulación de PES con 5% de MWCNT, con respecto al PES puro de 2400 MPa. Al igual que para los sistemas con CNF, el módulo cae drásticamente en el rango de temperaturas entre 180°C y 225°C, en otras palabras, la poliéter sulfona ha alcanzado su temperatura de transición vítrea. Con relación a la $\tan \delta$, no se presentan cambios representativos con respecto a su posición, que puedan estar asociados con desplazamientos positivos o negativos con la presencia nanotubos de carbono en la estructura de la poliéter sulfona. En la misma figura, podemos apreciar una disminución del pico de la $\tan \delta$ de la PES puro en relación a los sistemas reforzados con fibra que pueden estar relacionados con un descenso en la fracción polimérica.

Los resultados obtenidos por Diez-Pascual A. et.al [19] en las propiedades dinámico-mecánicas de compuestos de PEEK/SWCNT arrojaron resultados similares a los compuestos tratados en este trabajo. Sus experimentos observaron incrementos del módulo de almacenamiento del 27% a temperatura ambiente para cantidades de SWCNT del 1%. La mejora observada en la respuesta mecánica se atribuye a la transferencia de carga efectiva de la matriz al refuerzo derivados de una mejora en la dispersión SWCNT.

En la figura 7, se reúnen los valores arrojados para el módulo de almacenamiento para el PES y los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT. Según la tendencia para los dos sistemas se observa un crecimiento exponencial en paralelo con el contenido de fibra, sin embargo, los compuestos representados con nanotubos de carbono exhiben un mejor comportamiento en las propiedades visco-elásticas frente al sistema PES/CNF. Si se compara en tanto por ciento, los valores obtenidos para cada sistema, tenemos que el sistema PES/MWCNT aventaja en un 23,37% al sistema PES/CNF. Por tanto, los compuestos con nanotubos de carbono han demostrado una mayor eficiencia en lo pertinente al módulo de almacenamiento que los compuestos con

propias nanofibras de carbono. La explicación a este fenómeno se puede entender como el acoplamiento entre las fibras y la matriz, originando una interfase con mejores propiedades mecánicas que las nanofibras de carbono. Las pérdidas viscosas son mayores en el sistema PES/CNF lo que sugiere menores características interfaciales.

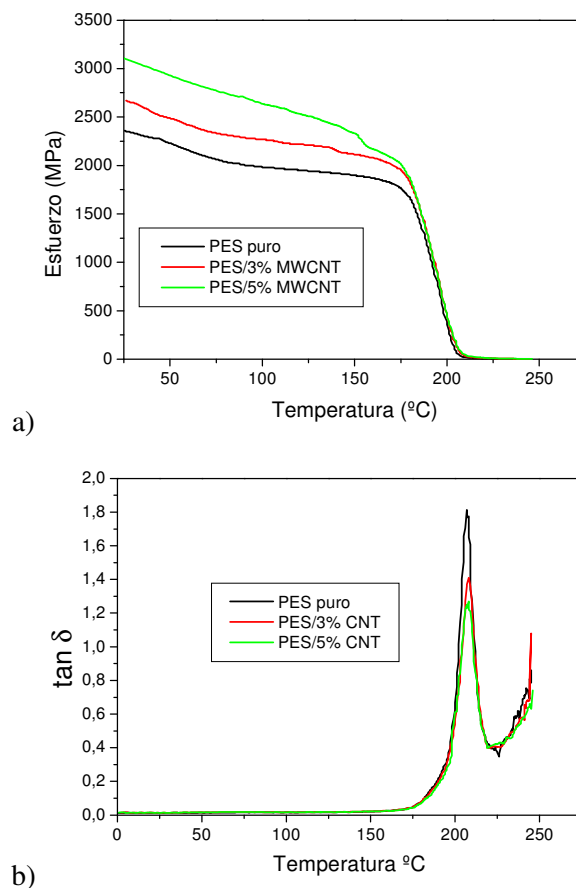


Figura 6. Representación gráfica de las propiedades visco-elásticas en el DMA para el PES y sus compuestos PES/CNT a) Módulo de almacenamiento b) $\tan \delta$

3.3 Comportamiento a tracción

En la figura 8 y 9 se representan los diagramas esfuerzo-deformación para los sistemas de PES/CNF y PES/MWCNT, como también para el PES puro. De las curvas podemos obtener información importante como el módulo de Young, el esfuerzo de cedencia y la deformación a rotura.

En la tabla 2 resumimos los promedios de los valores del módulo, tensión de cedencia y alargamiento rotura del PES/CNF y PES/MWCNT.

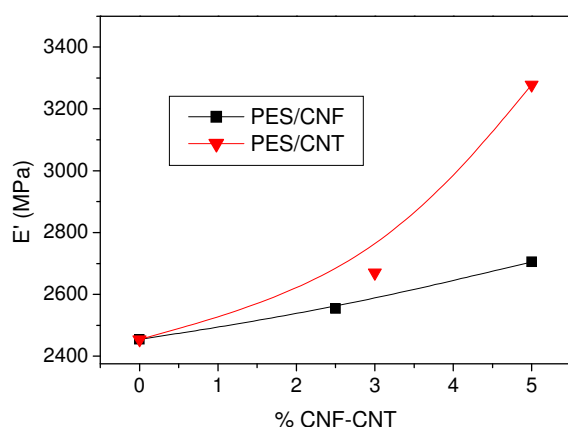


Figura 7. Variación de la E' con relación al contenido de fibra para los sistemas PES/MWCNT y PES/CNF a 25°C.

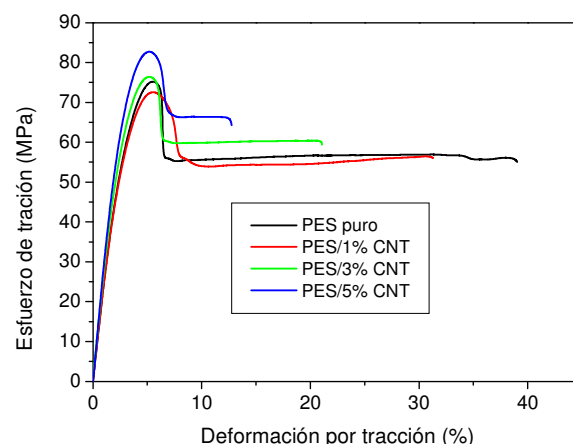


Figura 9. Diagrama tensión-deformación para PES puro y sus compuestos PES/MWCNT.

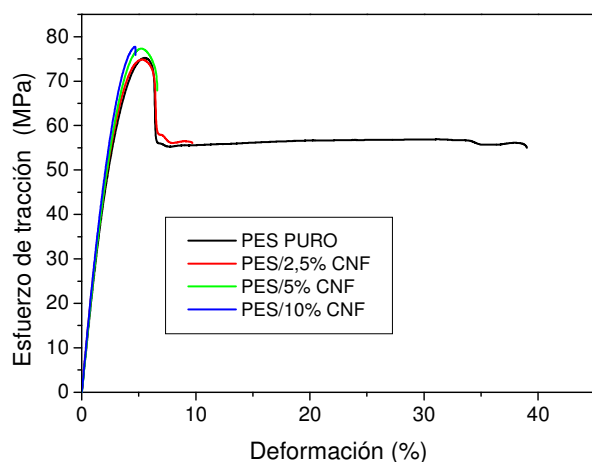


Figura 8. Diagrama tensión-deformación para el PES puro y sus compuestos PES/CNF

Para las mezclas de PES con nanofibras de carbono, de acuerdo a los datos mencionados en la tabla 2 se observa un incremento del 7.7% del módulo de Young para la formulación PES/10%CNF con respecto al PES puro, mientras que, el esfuerzo de cedencia aumenta solo un 4% para el mismo sistema. La deformación se caracteriza por una pérdida de la ductilidad para contenidos de fibra mayores del 2,5 % en peso, en donde prácticamente se reduce en un 80% la capacidad de la matriz para deformarse. Estos valores son similares con los obtenidos por el trabajo realizado por Shui y Chung [20] en donde analizaron el comportamiento mecánico en tensión de la polieter sulfona (PES) con diferentes proporciones de CNF determinando una ligero aumento del módulo hasta contenidos del 7% en volumen de fibra, mientras que la deformación a la fractura disminuye con el incremento de nanofibras de carbono.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT

PES/CNF				PES/MWCNT			
(%) CNF	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)	(%) CNT	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)
0	2660±30	75±1.0	40± 19	0	2660±30	75±1.0	40±19
2,5	2776±36	75±0.44	8.0±1.1	1	2780±0.2	75±2.4	31±1.1
5	2780±58	77±0.52	6,2±0.4	3	3131±22	76±3.6	19±1.7
10	2860±22	78±12.13	5,0±1.3	5	3180±54	83±4.0	13±1.5

Los valores obtenidos para los compuestos de PES/MWCNT presentan un mejor aspecto con respecto al sistema con CNF. Por un lado, el valor de la pendiente de la zona elástico-lineal es decir, el módulo de Young, presenta un incremento del 20% para contenidos de MWCNT del 5%, sin embargo, este aumento es más pronunciado para porcentajes de MWCNT entre 1 y 3 %, mientras para contenidos mayores se sigue aumentando, pero no es la misma proporción. La tensión de cedencia, sigue una tendencia inversa a la del módulo, por un lado se mantiene constante su valor para contenidos de nanotubos del 3% en peso. Para valores mayores, la tendencia es progresiva hasta el sistema 5%MWCNT, incrementando su valor en un 10% con respecto al valor de la PES puro. Los cálculos obtenidos para la deformación a rotura para este sistema, reflejan una caída progresiva de la ductilidad, siendo la formulación con mayor cantidad de fibra, la que presenta un pobre comportamiento.

La evaluación de las propiedades mecánicas de los dos sistemas se puede analizar en las figura (a-c). Según los datos obtenidos, podemos realizar un análisis comparativo entre los sistemas, para ello, hemos tomado como referencia cada uno de los parámetros obtenidos del diagrama esfuerzo-deformación.

De la gráfica 9(a), se relacionan los valores del el módulo de Young frente a los porcentajes de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, en ella, se observa una tendencia progresiva en los dos sistemas (Figura 10). Para el sistema PES/CNF es muy leve el incremento, mientras que para el sistema PES/MWCNT la diferencia es más marcada con un 4% más que los compuestos que contienen CNF. El límite de cedencia figura 9(b), el comportamiento es similar al módulo de rigidez, se observa un incremento muy leve en los dos sistemas, mas acusado en el sistema con 5%MWCNT. Ya en relación a la deformación a la rotura la diferencia entre los dos tipos de mezclas es más amplia, teniendo en cuenta que para las formulaciones con CNF, la pérdida de la ductilidad es más drástica con casi un 80 % para las dosificaciones con 2,5% fibra, mientras tanto, para los sistemas con MWCNT, la pérdida de la ductilidad se hace de forma escalonada y se mantiene para cantidades superiores del 5% CNT en peso.

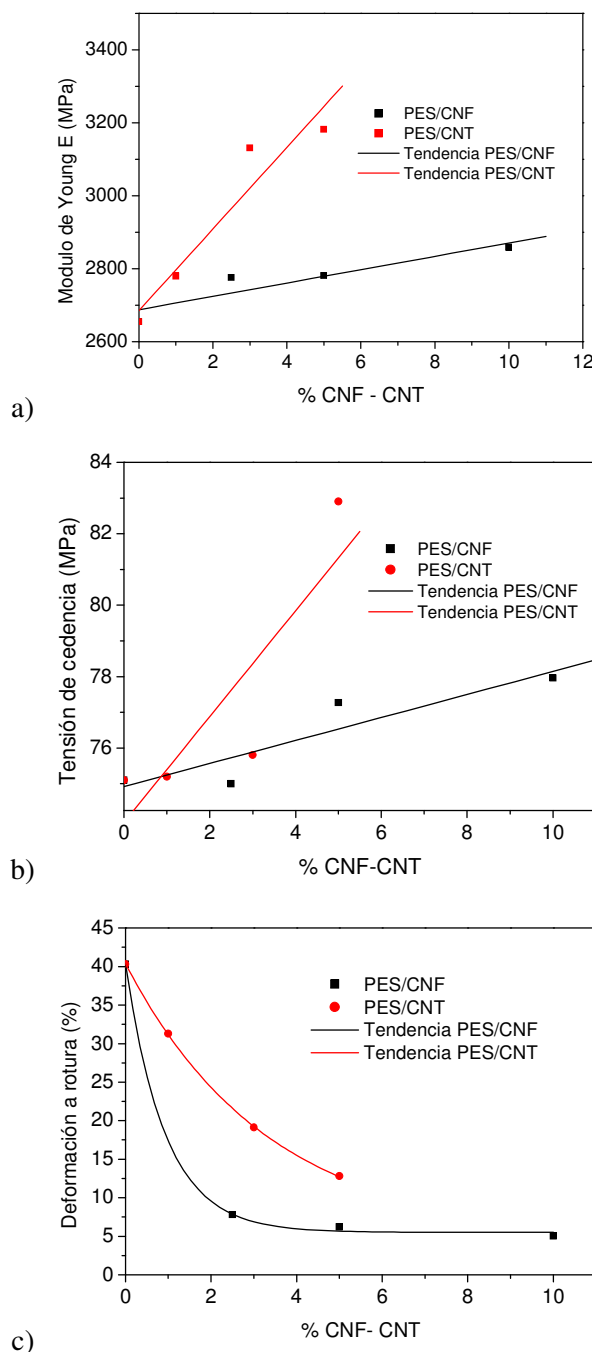


Figura 10. Propiedades mecánicas de los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT a) módulo de Young b) tensión de cedencia c) deformación a rotura.

3.4 Ensayos Charpy

Haciendo uso de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL), a través de los valores de absorción de energía obtenidos en el ensayo al impacto Charpy, se puede determinar la tasa de liberación d energía G_c , mediante el método de Plati y Williams

[21]. El planteamiento consiste en determinar G_c a partir de los valores de absorción de energía obtenidos en el ensayo Charpy. Cuando el material es sometido a una carga (P), la deformación producida en la zona elástica es directamente proporcional a la geometría de la probeta y a la profundidad de la entalla como se establece en la ecuación 1. Por medio de este método podemos determinar el parámetro G_c para sistemas poliméricos mediante ensayos de impacto empleando mediciones simples de energía absorbida al impacto.

$$w = G_c B D \phi \quad (1)$$

En esta última expresión, ϕ es una función elástica que relaciona la rigidez con la profundidad de grieta y el ancho (D) de la probeta. Esta función se puede sacar de ensayos o mediante cálculos por elementos finitos. Por lo tanto, obteniendo los valores de la energía de rotura para diferentes profundidades de entalla en función de $B \cdot D \cdot \phi$ se obtiene la tendencia lineal de los puntos obtenidos, calculando el valor de la pendiente que para el caso es el valor de G_c .

Conforme a los resultados obtenidos (ver Figura 11), para los compuestos de PES/CNF, se observan mayores valores de resiliencia para el sistema PES puro con respecto a los sistemas reforzados con 5 y 10 % peso de CNF. De igual forma, la tasa de liberación de energía crítica G_c es menor para los compuestos con nanofibras, manteniendo una tendencia a la baja conforme se incrementa el contenido de fibra.

Los valores de las energías de impacto y de la G_c para los compuestos de PES/MWCNT (ver Figura 12). El comportamiento es algo similar al conjunto de compuestos con nanofibras de carbono, con tendencias negativas de valores de resiliencia y G_c para los compuestos con nanotubos de carbono y representando un mejor comportamiento para el PES puro.

De igual forma en la tabla 3, se muestran los valores de G_c para los compuestos estudiados en el presente capítulo, de ellos podemos resaltar varios puntos con respecto de un sistema a otro. Teniendo en cuenta, que en ninguno de los dos sistemas se observan mejorías considerables del valor de G_c con respecto a la matriz pura. Sin embargo se considera una leve mejoría del valor de G_c del sistema con 3%MWCNT con respecto al PES/5%CNF.

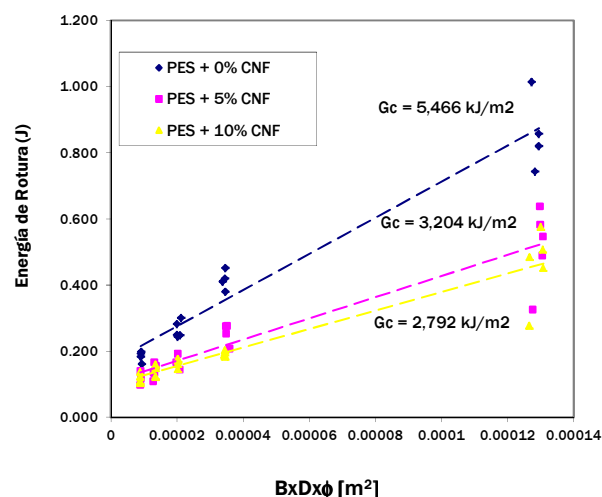


Figura 11. Cálculo del valor G_c mediante el método de Plati y Williams, para los compuestos de PES/CNF.

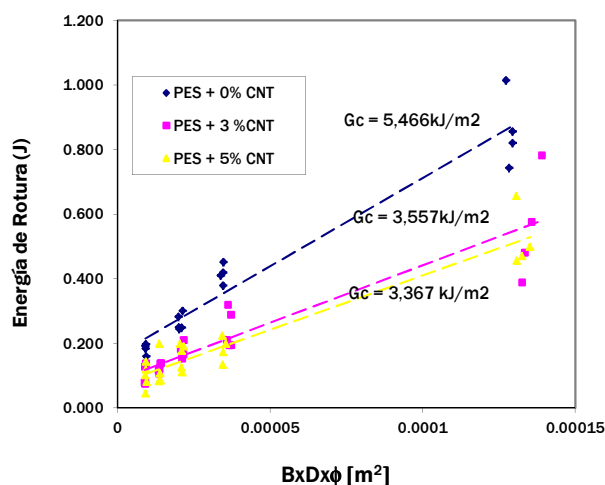


Figura 12. Cálculo del valor G_c mediante el método de Plati y Williams, para los compuestos de PES/MWCNT.

Tabla 3. Valores G_c para los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT

	<i>PES/CNF</i>				<i>PES/MWCNT</i>		
CNF (%)	0	5	10	MWCNT (%)	0	3	5
Gc (kJ/m ²)	5.4	3.2	2.7	Gc (kJ/m ²)	5.4	3.5	3.3
	66	04	92		66	57	67

Las tendencias entre un sistema y otro, para los compuestos con nanofibras de carbono se contempla un decrecimiento más acusada conforme se incrementa la cantidad de nanofibras, y por otro

lado, para el sistema con nanotubos de carbono la caída del valor de G_c en más leve, si se tiene en cuenta que las cantidades son menores que en el sistema con CNF (ver Figura 13).

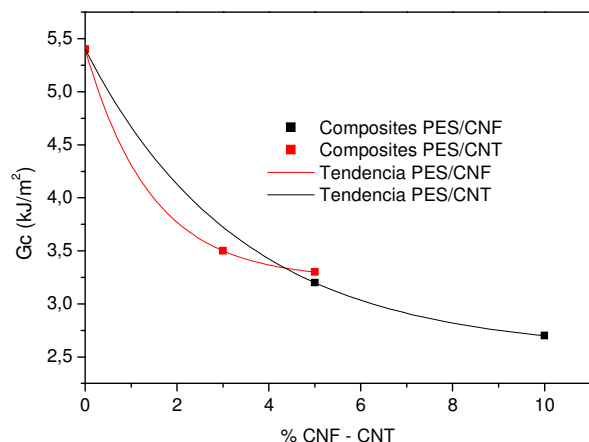


Figura 13. Variación del valor G_c con respecto al contenido de nanoreforzo.

3.5 Microscopia Electrónica barrido (SEM).

A través de la microscopía electrónica de barrido, fueron examinadas las superficies de fractura de las muestras inyectadas y ensayadas a tracción. Especialmente se analizaron aspectos como el grado de dispersión de las fibras, la orientación de las fibras después de las pruebas mecánicas y el acoplamiento de las fibras con la matriz.

La figura 14 muestra la microestructura de un compuesto PES/5% CNF. No se observa una distribución clara de nanofibras en la matriz, por tanto, la dispersión de las nanofibras de carbono no fue la óptima. Otro aspecto a comentar en esta imagen está relacionado con la interface fibra-matriz, en la ilustración se puede observar con claridad que la fibra no está completamente rodeada de matriz. Este hecho indica que las nanofibras de carbono y la matriz no consiguieron unirse adecuadamente, y por tanto, al no formarse una buena interfase, esta no logra transferir las tensiones a las nanofibras. En este sentido se puede plantear una mejora en la dispersión a partir de métodos de funcionalización de la superficie de las nanofibras de carbono mediante el uso de nuevos métodos físicos (sonicación, procesamiento avanzado en estado fundido, etc.) con objeto de obtener una mayor eficiencia en la dispersión.

En la figura 15. Se observa la micrografía de la superficie de fractura para el composite

PES/3%MWCNT. El aspecto que revela las micrografías con relación a la dispersión de los MWCNT es muy diferente al mostrado por las CNF, los MWCNT carbono presentan un alto grado de orientación en la dirección del esfuerzo producto del moldeo por inyección evidenciando una distribución unidireccional y relativamente uniforme, buena dispersión de los nanotubos en la matriz termoplástica de PES, además buena adhesión fibra-polímero. La figura 16 muestra la microestructura de un compuesto PES/5%MWCNT. Igualmente se observa un alto grado dispersión de los CNT, el acoplamiento entre la fibra y la matriz es bueno. El aspecto de la matriz a pesar de la alta concentración de nanotubos una rotura dúctil.

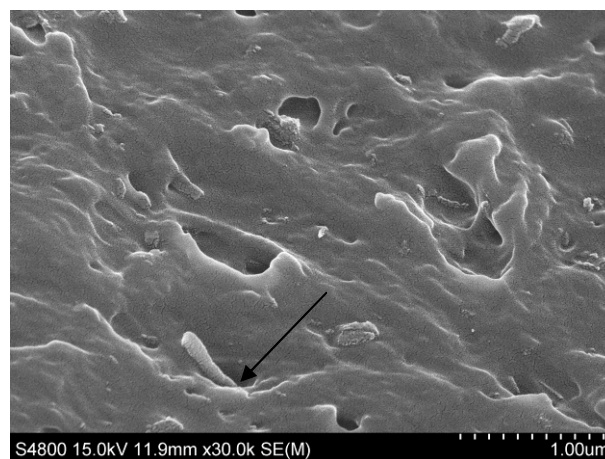


Figura 14. Imagen SEM de la dispersión de nanofibras de carbono para el compuesto PES/5%CNF

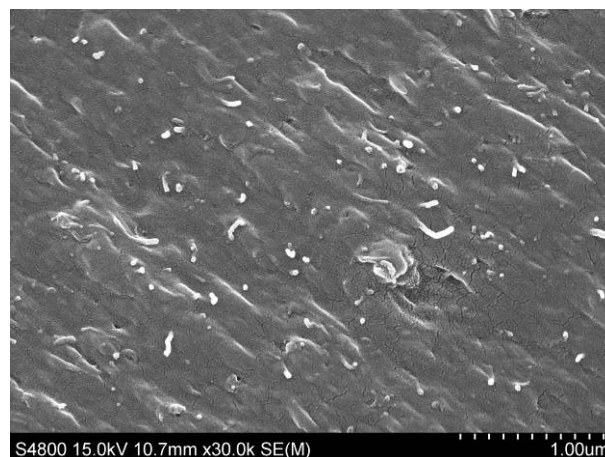


Figura 15. Imagen SEM de la dispersión de nanotubos de carbono para el compuesto PES/3%MWCNT

Resultados similares se han obtenido en el trabajo de investigación presentado por Yang J. et al [22]. Las micrografías de SEM demuestran una dispersión homogénea de los MWCMT en matriz de polisulfuro de fenileno (PPS)

Finalmente, las micrografías obtenidas en el SEM revelan el comportamiento mecánico de los compuestos en estudio, demostrando mejor dispersión de los nanotubos y por tanto mejores resultados de las propiedades mecánicas. Sin embargo, estas propiedades se pueden mejorar con algún tratamiento superficial de oxidación tanto a las CNF como a los MWCNT mejorando el acoplamiento entre las fibra y la matriz.

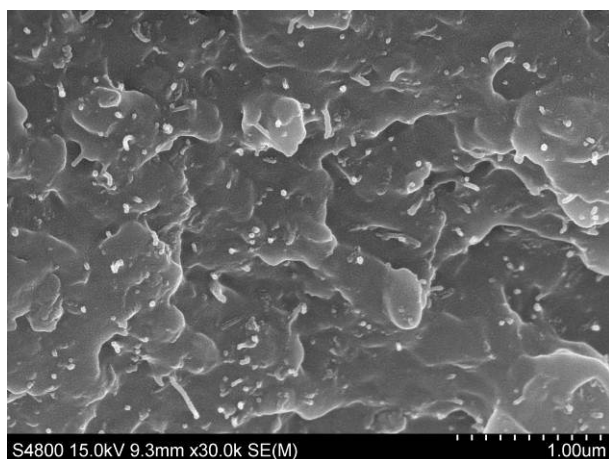


Figura 16. Imagen SEM de la dispersión de nanotubos de carbono para el compuesto PES/5%MWCNT

4. CONCLUSIONES

En el siguiente trabajo de investigación queda demostrado el incremento de las propiedades mecánicas mediante la adición de una segunda fase a escala nanométrica como refuerzo y en particular nanorefuerzos de tipo carbonoso como las CNF y MWCNT en matrices termoplásticas que no sobrepasan el 5% en peso de refuerzo a través de procesos de fabricación de bajo coste.

El comportamiento de los nanotubos de carbono de múltiple pared frente a las nanofibras de carbono representa un mejor comportamiento de las propiedades obtenidas en el ensayo de tracción, sin embargo las CNF se ven beneficiadas por su bajo coste de producción en aplicaciones de uso industrial.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo económico recibido por la EHU-UPV y la Universidad de Pamplona (Colombia).

6. REFERENCIAS

- [1]. Sarasua JR, Remiro PM. *Journal of Materials Science*. 1995; 30: 3501-3508
- [2]. Mingbi Q, Xiaonan X, Jun Z, Wei W, Zongneng Q. *Thermochimica Acta*. 1988; 134: 223-229.
- [3]. Flock J, Friedrich K, Yuan Q. *Wear*. 1999; (225–229): 304-311.
- [4]. Chaos-Morán R, Gude MR, Escalera MD, Ureña A. *Anales de Mecánica de la Fractura*. 2008; 1: 257-262.
- [5]. Gómez de Salazar JM, Barrena MI, Merino C, Plaete O, Morales G. *Anales de la Mecánica de Fractura*. 2007; 1: 234-238.
- [6]. Bao SP, Tjong SC. *Materials Science and Engineering*. 2008; 485: 508-516.
- [7]. Ma H, Zeng J, Realff ML, Kumar S, Schiraldi DA. *Composites Science and Technology*. 2003; 63: 1617-1628.
- [8]. Carneiro OS, Covas JA, Bernardo CA, Caldeira G, FWJ Van Hattum FWJ. *Composites Science and Technology*. 1998; 58: 401-407.
- [9]. Richard P, Prasse T, Cavaille JY, Chazeau L, Gauthier C, Duchet J. *Materials Science and Engineering A*. 2003; 352: 344-348.
- [10]. Gauthier C, Chazeau L, Prasse T, Cavaille JY. *Composites Science and Technology*. 2005; 65: 335-343.
- [11]. Kim M, Park YB, Okoli OI, Zhang C. *Composites Science and Technology*. 2009; 69: 335-342.
- [12]. Zhamu A, Hou Y, Zhong W, Stone JJ, Li J, Lukehart CM. *Polymer Composites, Society of Plastics Engineer*. 2007; 28: 605-611.
- [13]. Lozano K, Barrera E. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001; 79: 125–133.
- [14]. Kumazawa H, Wang JS, Sada E. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1993; 31: 881-886.
- [15]. Pham VA, Santerre JP, Matsuura T, and Narbaitz RM. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999; 73:1363-1378.
- [16]. Weisenberger M, Martin-Gullon I, Vera-Agullob J, Varela-Rizo H, Merino C, Andrews R, Qiana D, Rantella T. *Carbon*. 2009; 447: 2211-2218.
- [17]. Imtani AN, Jindal VK. *Carbon*, 2009; 47: 3247-3251.

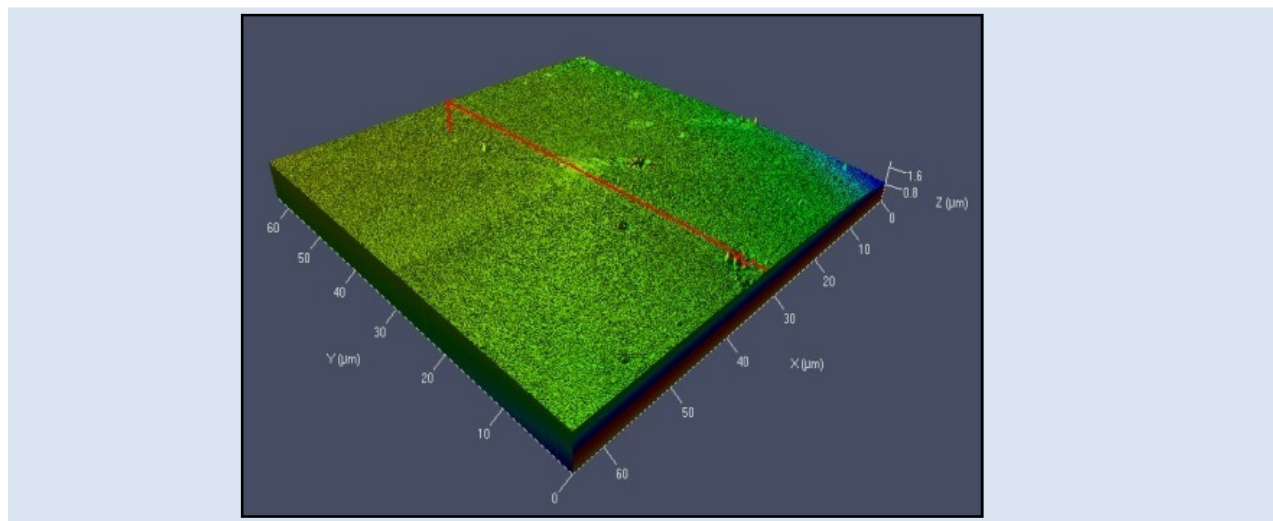
- [18]. Sandler J, Werner P, Schaffer MSP, Demchuk V, Altstädt V, Windle AH. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2002; 33: 1033-1039.
- [19]. Díez-Pascual A.M, Naffakh M, Gómez M.A, Marco C, Ellisa G, Martínez M.T, Ansón A, González-Domínguez J.M, Martínez-Rubi Y, Simard B. Carbon. 2009; 47: 3079-3090.
- [20]. Shui X, Chung D.D.L, Conducting polymer-matrix composites containing carbon filaments of submicron diameter. Proceedings of the 38th International SAMPE Symposium, Anaheim (EE.UU): 1993, p 1869-1875.
- [21]. Plati E, Williams JG. Polymer Engineering and Science. 1975; 15: 470-477.
- [22]. Yang J, Xu T, Qin-Zhang A.L, Tan H, Fu Q. Composites Science and Technology. 2009; 69: 147-153.

PRODUCCIÓN Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS DE NITRURO DE NIOBIO-NIOBIO

Jhon J. Olaya F.^{1*} y Wilson Hernández M.¹

1: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

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



RESUMEN

Mediante esta investigación se evaluó la resistencia a la corrosión de recubrimientos multicapas de NbN/Nb producidos por el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (MD). El espesor total de los recubrimientos depositados sobre un sustrato AISI 304 y silicio (100) fue de aproximadamente 1 μm y se varió el número de bicapas entre 1 y 30. Se determinó la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) usando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica empleando una solución de NaCl al 3%. Con el objetivo de determinar los posibles mecanismos de corrosión en los recubrimientos producidos, se utilizaron técnicas de caracterización estructural, como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia confocal laser (MCL). Los recubrimientos producidos con períodos en el orden de los nanómetros presentaron la mejor resistencia a la corrosión y su mecanismo de corrosión se discute en esta investigación.

Palabras Claves: multicapas, nitruro de niobio, polarización potenciodinámica

PRODUCTION AND CORROSION RESISTANCE OF NIOBIUM NITRIDE-NIOBIUM MULTILAYERS

ABSTRACT

Through this research was evaluated the corrosion resistance of the NbN/Nb multilayers produced by unbalanced magnetron sputtering (UMB). The total thickness of the coatings deposited on steel AISI 304 and silice (100) was 1 μm , and the bilayer number was varied between 1 and 30. Potentiodynamic polarization electrochemical techniques will be used with the purpose of obtaining information on corrosion current density and corrosion potential using a 3% NaCl solution. The microstructure of the coatings was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), confocal laser scanning microscopy (CLSM) and the crystalline phases with X-ray diffraction (XRD). The coatings with smaller period of bilayer presented the better corrosion resistance and its corrosion mechanism is discussed in this study.

Keywords: multilayers, niobium nitride, potentiodynamic polarization

1. INTRODUCCIÓN

El acero AISI 304 es usado ampliamente debido a su buena resistencia a la corrosión y a su bajo precio. En la industria de procesamiento de alimentos se requieren materiales que no reaccionen con su entorno para no generar productos tóxicos o que cambien las propiedades organolépticas de éstos, igualmente deben ser capaces de resistir la corrosión generada por: (1) el contacto con los alimentos, (2) el ambiente de las plantas procesadoras y (3) durante los procesos de desinfección de los equipos. Ahora bien, aunque los alimentos en general poseen un rango de pH entre 3 y 8 en el cual el comportamiento de dicho acero es muy satisfactorio; los procesos de esterilización de la maquinaria y contenedores son llevados a cabo con agentes desinfectantes, uno de los más empleados es el hipoclorito de sodio que contiene iones Cl^- , éstos pueden generar corrosión por picadura en estos aceros inoxidables [1].

En entornos corrosivos donde está presente el cloro se recomienda mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. Para ello, una alternativa eficiente y de bajo impacto ambiental es el uso de recubrimientos que sean inertes a estos ambientes. Es posible formar películas delgadas de distintos compuestos como óxidos o nitruros, estos últimos poseen una excelente combinación de propiedades debido a su alta dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión; estas características los hacen ideales para proteger el acero AISI 304.

En los últimos años se han investigado las propiedades del nitruro de niobio (NbN) [2-5]. Este nitruro metálico despertó interés por sus propiedades superconductoras, pero recientemente se han descubierto nuevas características como su dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión. En cuanto a ésta última cabe mencionar como distintos investigadores han mostrado que estos nitruros en forma de multicapa con otro cerámico mejoran la protección de los aceros como el AISI 4140 [6], el AISI 304L [7] y AISI 304 [8]. Estas y otras investigaciones al respecto han mostrado que las películas de NbN en forma de multicapa con otros nitruros mejoran notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros; pero una vez revisada la información científica y las bases de datos se encuentra que no hay investigaciones acerca de las multicapas a base de nitruro de niobio y niobio (NbN/Nb), existe así un vacío al respecto y se

presenta una oportunidad de investigar sobre el particular.

Las multicapas son recubrimientos que consisten en dos o más materiales diferentes que tienen capas con espesor individual para cada componente; el espesor para el cual se repite la composición de la multicapa es denominado período. Este tipo de estructura y en especial las del tipo metal/nitruro metálico ha sido aplicada durante varios años en campos como el óptico, el magnético y el electrónico [9-12]. En los últimos años se han desarrollado las multicapas constituidas por capas con espesores en el orden de los nanómetros [13-15]. En general, se conoce que en dichas multicapas sus interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones y crean caminos intrincados que le dificultan al medio corrosivo alcanzar el sustrato. Asimismo, bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos [14] y se disminuye el número de defectos e imperfecciones debido a que se forma el proceso de renucleación entre capas [16].

Las multicapas se pueden producir con buena adherencia mediante la técnica MD. En este sistema es posible mantener un buen sputtering del blanco y al mismo tiempo aumentar la densidad de corriente iónica en la región del sustrato. La diferencia principal entre un magnetrón convencional (MB) y el desbalanceado, es el grado de confinamiento al cual se encuentra sometido el plasma. En el sistema convencional solo una pequeña región en frente del blanco contiene un plasma denso. Por lo tanto solo esta parte recibe un alto bombardeo iónico. Mientras que en el modo desbalanceado algunas de sus líneas magnéticas se dirigen hacia el sustrato, permitiendo de esta forma que un número de electrones que se encuentran confinados en el blanco pueden seguir en forma de trayectorias helicoidales las líneas de campo magnético, en dirección al sustrato. Estos electrones, arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción coulombiana, logrando así una mayor densidad de corriente iónica sobre el sustrato, lo cual ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad. Estudios del efecto del mayor bombardeo iónico sobre la microestructura de las películas, utilizando el magnetrón desbalanceado han demostrado mejoras en la adherencia y la resistencia de los depósitos [17]. Este desarrollo permite obtener estructuras densas a

bajas temperaturas, las cuales pueden incrementar la vida útil del conjunto recubrimiento/sustrato al estar sometido a altas tasas de desgaste, fatiga y corrosión [8,18].

El objetivo del presente estudio es evaluar el comportamiento a la corrosión de nuevos materiales a partir del diseño de multicapas de NbN/Nb depositadas mediante el sistema MD, y correlacionando los resultados con el número de bicapas y un acero inoxidable de buena resistencia a la corrosión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las multicapas de NbN/Nb fueron producidas mediante el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado, empleando un blanco de niobio (99,99 % de pureza) de 10 cm de diámetro y una distancia blanco-sustrato de 5 cm. En el depósito de películas de Nb se empleó un flujo de argón de 9 sccm y para la producción de NbN se activó el nitrógeno con flujo de 3 sccm. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente y con corriente de descarga de 170 mA y potencia de descarga de ~340W.

Se depositaron ocho tipos de multicapas con 1 μm de espesor total y se fue variando el número de bicapas desde 1 hasta 30 como se detalla en la Tabla 1. Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100) con 99,99 % de pureza. Previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener acabado especular, posteriormente fueron limpiados en un ultrasonido con baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 2 minutos cada uno.

Tabla 1. Cantidad y período de las multicapas de NbN-Nb depositadas

#	Número de bicapas	Período multicapa (nm)
1	1	1000
2	2	500
3	5	200
5	10	100
6	15	66,6
7	20	50
8	30	33,3

La resistencia a la corrosión de las multicapas de NbN/Nb se evaluó mediante ensayos de polarización potenciodinámica basados en las recomendaciones de la norma ASTM G5 (ASTM G5, 2004). Un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo de grafito de alta pureza se emplearon como electrodo de referencia y contra electrodo, respectivamente. Para reducir la caída de diferencia óhmica los electrodos fueron ubicados en posiciones fijas en la celda. El área de exposición de la muestra fue de $0,1 \text{ cm}^2$. Las pruebas se realizaron variando el potencial entre 0,4 V y -0,3 V con velocidad de barrido de 1 mV/s después de 45 minutos de inmersión en un electrolito de NaCl al 3% cuyo pH fue de 6,5. Las densidades y los potenciales de corrosión se obtuvieron mediante extrapolación Tafel usando un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments referencia 600. El equipo tiene una resolución de voltaje de 20 V y de corriente de 1 fA; esta resolución es recomendada para las pruebas a realizar.

La estructura de las multicapas de NbN/Nb se estudió mediante DRX en un equipo X-pert Pro Panalytical en el modo de Bragg-Brentano con línea monocromática $\text{K}\alpha$ del cobre ($1,540998 \text{ \AA}$) trabajando a 40 kV y 30 mA, con un tiempo por paso de 0,50 s y un tamaño de paso de $0,020^\circ (2\theta)$ en modo continuo y usando la configuración geométrica Bragg-Brentano. El estudio morfológico superficial de los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 304 y la sección transversal sobre sustratos de silicio se observaron mediante MEB, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y un voltaje de 30 kV. Los espesores de las películas fueron medidos con un perfilómetro DEKTAK 150. De modo complementario se realizaron estudios de la morfología de las muestras empleando un microscopio confocal laser LSM 700 que posee un láser de estado sólido de 455 nm y 550 nm, con una potencia máxima de 2 mW, resolución horizontal de 667 nm y resolución vertical de 290 nm. Con dicho equipo se calculó el parámetro RSc que corresponde a la altura promedio de todos los picos de la superficie examinada por el láser.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el difractograma de rayos X de la película de NbN depositada sobre el sustrato de acero AISI 304. La indexación de los picos,

empleando la tarjeta JCPDS No. 010882404, muestra la fase FCC del nitruro de niobio tipo NaCl orientado en las direcciones: (111) en $34,68^\circ$, (200) en $41,07^\circ$ y (220) en $58,7^\circ$. En el difractograma se observa también una señal en $36,9^\circ$ que corresponde a la dirección (111) de la fase cúbica del niobio y las señales en $43,6^\circ$, $50,7^\circ$ y $74,7^\circ$ que corresponde a la austenita del acero. La película de niobio depositada entre el recubrimiento y el sustrato se depositó con un espesor de ~ 100 nm para mejorar la adherencia del sistema [19, 20].

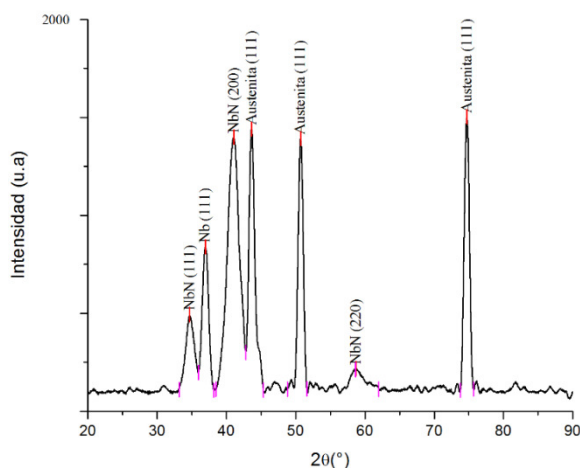


Figura 1. Espectro DRX para el recubrimiento de NbN.

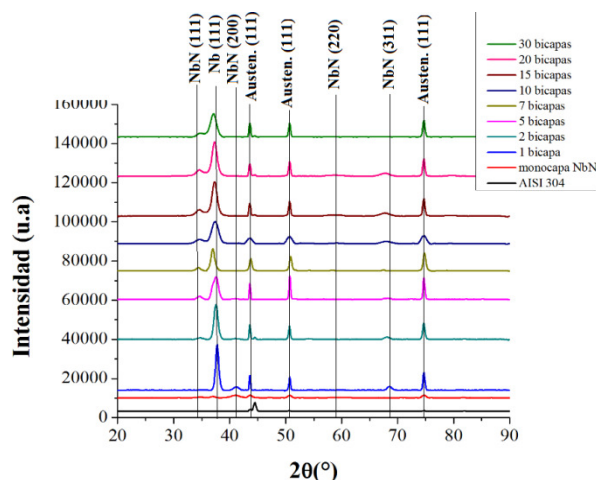


Figura 2. Espectros de DRX de las multicapas de NbN/Nb en función del número de bicapas.

En la Figura 2 se presentan los espectros de DRX para las multicapas de NbN/Nb producidas. Se puede observar una mayor intensidad en los picos del niobio en la dirección (111) y la presencia de la fase cúbica del NbN en las orientaciones antes mencionadas y con la aparición de una nueva

ubicada en $67,9^\circ$ correspondiente a la orientación (311). Nótese que la altura del pico de la orientación (111) es mayor con el incremento del número de interfases. Esto puede ser explicado por los mecanismos cinéticos que se presentan en los recubrimientos depositados a baja temperatura ($<450^\circ\text{C}$) [8]. Esta teoría está fundamentada en la anisotropía de la difusión superficial y la energía potencial de los átomos adsorbidos. En este modelo, el tiempo de residencia promedio de los átomos adsorbidos es mayor en los sitios de la red con menor difusividad (baja energía potencial) en relación a las superficies de mayor difusividad (alta energía potencial) [8]. Ahora bien, la geometría de la estructura FCC del NaCl tiene sobre la superficie (111) la menor difusividad por que el catión tiene tres ligaduras, mientras que la superficie (200) presenta la mayor difusividad debido a que el catión tiene sólo una ligadura. Esto significa que hay una evolución de la textura [111] debido a la alta difusión de los átomos adsorbidos de Nb en la superficie (200).

La Figura 3 presenta la sección transversal de la película de NbN. Se observa una estructura densa, compacta, con un crecimiento columnar y sin defectos visibles, que probablemente corresponde a la denominada zona T del modelo de zonas de estructuras [18]. Este tipo de estructura se forma debido al bombardeo intenso de partículas energéticas (iones y neutras) que son generadas al interior del plasma, dichas partículas incrementan la movilidad superficial de los átomos absorbidos en la capa en crecimiento, logrando así una disminución significativa de la cantidad de defectos en el recubrimiento [18, 21].

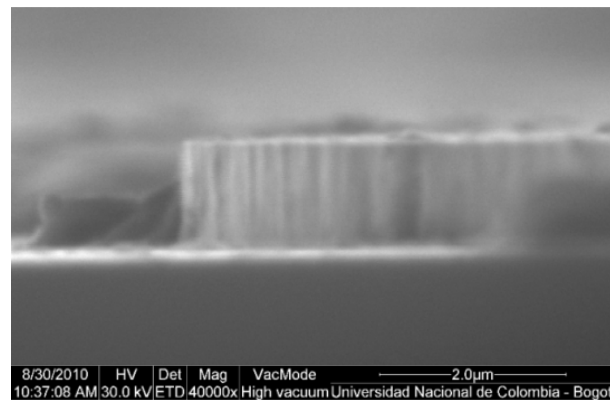


Figura 3. Sección transversal por MEB de la monocapa de nitruro de niobio a 40000X.

La Figura 4 muestra la sección transversal de las multicapas con número de bicapas de 2, 5, 7 y 10. Las capas claras corresponden al niobio y las oscuras al NbN. Se puede apreciar que las películas tienen un espesor constante y homogéneo, y en general son compactas y densas. El crecimiento columnar fue interrumpido por el proceso de renucleación durante la formación de las interfases que componen las multicapas. Por otro lado, no se logró observar la estructura multicapa en los sistemas con períodos inferiores a 35 nm debido a la resolución del microscopio electrónico utilizado.

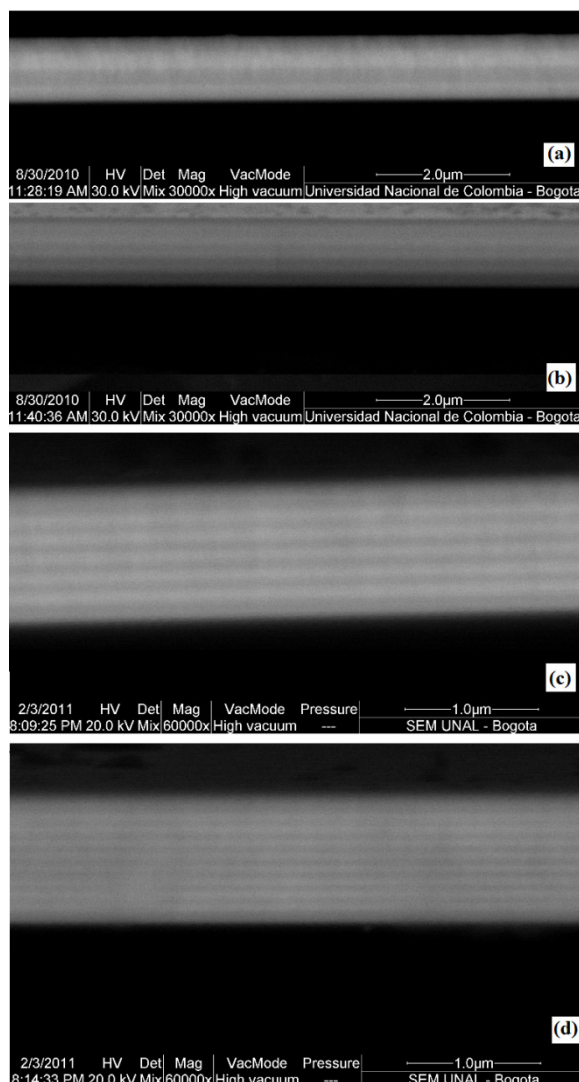


Figura 4. Sección transversal de las multicapas de (a) 2 bicapas, (b) 5 bicapas, (c) 7 bicapas y (d) 10 bicapas.

En la Figura 5 se muestra una imagen por MEB de la superficie de la multicapa de NbN/Nb de 5

bicapas. Se observa una superficie lisa, con poca porosidad cuyo tamaño es menor a $\sim 10 \mu\text{m}$.

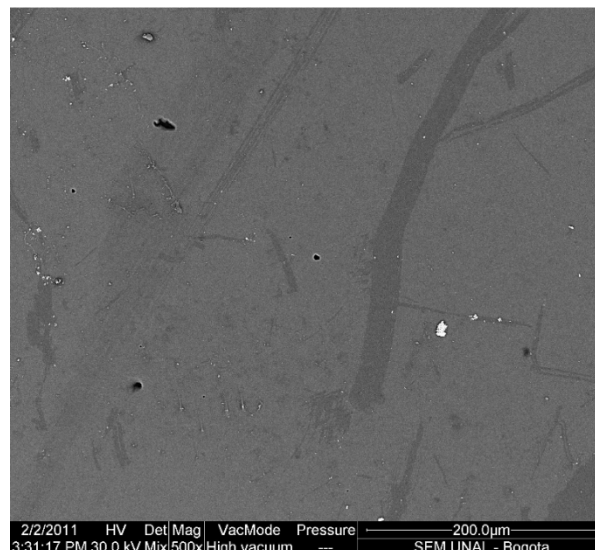


Figura 5. Imagen a 500X tomada mediante MEB de la superficie de la multicapa de 5 bicapas.

En la Figura 6 se muestran los resultados de corrosión logrados mediante la técnica de polarización potenciodinámica para las multicapas producidas. Para efectos de comparación se incluyó el resultado de la curva del acero AISI 304. Se puede observar que todas las curvas de las multicapas están desplazadas hacia potenciales más positivos con respecto al acero, indicando que estos sistemas son termodinámicamente más estables y tienden a tener una mejor protección contra la corrosión. Se evidencia que el potencial de pasivación del acero AISI 304 fue de aproximadamente 220 mV, mientras que para la monocapa de NbN dicho potencial estuvo alrededor de 320 mV. En relación con las multicapas de NbN/Nb se observa que la gran mayoría de ellas no mostraron evidencia de pasivación en el rango de potencial estudiado. Sin embargo, la multicapa de 1 bicapa mostró un pequeño hombro en aproximadamente 50 mV, este fenómeno probablemente puede atribuirse a que algo del electrolito penetró por los poros de la multicapa.

Al comparar las distintas curvas de polarización potenciodinámica se puede apreciar en la parte catódica de las mismas una tendencia a valores altos de corriente catódica a medida que el número de bicapas disminuye, esto probablemente se debe a la reducción del tamaño de grano [22]. En la zona anódica de las curvas esa tendencia cambia, la

corriente de corrosión es alta para multicapas con una cantidad mayor de bicapas, lo cual indica que la cinética de corrosión domina el proceso [22].

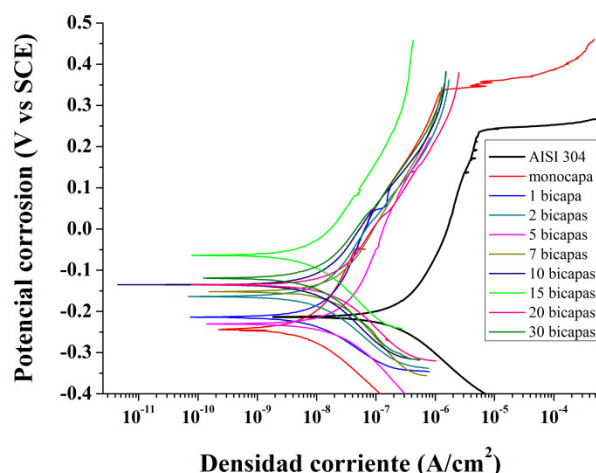


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica para las multicapas de NbN/Nb y del acero AISI 304.

En la Figura 7 se presentan los resultados de densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión en función del número de bicapas, calculados mediante extrapolación Tafel. Del análisis de la figura se encuentra que el potencial de corrosión de las multicapas presenta valores más positivos con respecto al acero a medida que la cantidad de bicapas aumenta. Por otro lado, con el aumento del número de bicapas se observa una disminución en la densidad de corriente de corrosión, es decir, se disminuye la velocidad de corrosión. Al aumentar la cantidad de interfases se crea un camino más tortuoso que reduce la penetración de la solución corrosiva hacia la superficie del sustrato, esto sumado a la reducción de la cantidad de poros y defectos, hacen que el electrolito demore más tiempo en alcanzar el sustrato [14].

Los resultados electroquímicos de potencial de corrosión y corriente de corrosión fueron mejores aproximadamente en un orden de magnitud que los obtenidos por otros trabajos que estudiaron monocapas de NbN sobre acero AISI 304 [8].

Esto pudiera atribuirse al proceso de renucleación que se genera en las multicapas, con lo cual se produce una mayor cantidad de interfases que contribuyen a reducir el porcentaje de porosidad y así la disminución en la degradación del recubrimiento. El posible mecanismo de corrosión

de estos materiales que ha sido verificado para otras multicapas [23-25] se puede describir mediante la penetración de la solución a través de los defectos contenidos en el recubrimiento (poros, microgrietas, etc) hasta alcanzar la interfase con el sustrato para formar zonas de óxido de cromo por efecto de la pasivación del acero. También se debe tener en cuenta un aumento de la resistencia a la corrosión posiblemente por la formación de óxido de niobio en las capas de niobio y las características dieléctricas de las películas cerámicas de NbN. De esta forma se logra una estructura más compacta que retarda la degradación del sistema sustrato/recubrimiento. [23-25]

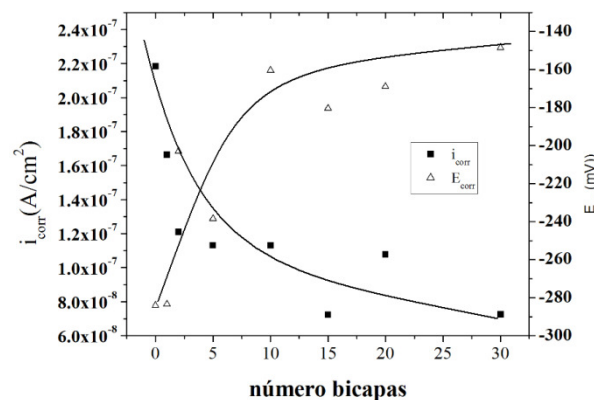


Figura 7. Variación de la corriente y potencial de corrosión con el número de bicapas (las líneas se han dibujado como ayuda visual para mostrar la tendencia)

En la Figura 8 se aprecian las imágenes tomadas con el microscopio confocal de las multicapas después de los ensayos de corrosión. Los resultados muestran una superficie suave, pareja y con pocos defectos.

En general los valores de rugosidad no variaron significativamente con el ensayo de corrosión. Los valores de RSc, determinados con el microscopio confocal, estuvieron en el rango de 1,0 y 1,5 μm .

4. CONCLUSIONES

En general, los recubrimientos pueden mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, sin embargo, la eficiencia de dicha protección depende en gran medida de los defectos de su microestructura, así como del medio corrosivo. En este estudio se depositaron sobre sustratos de acero AISI 304 multicapas de NbN/Nb con espesores de 1 μm , variando el valor del período de la bicapa entre

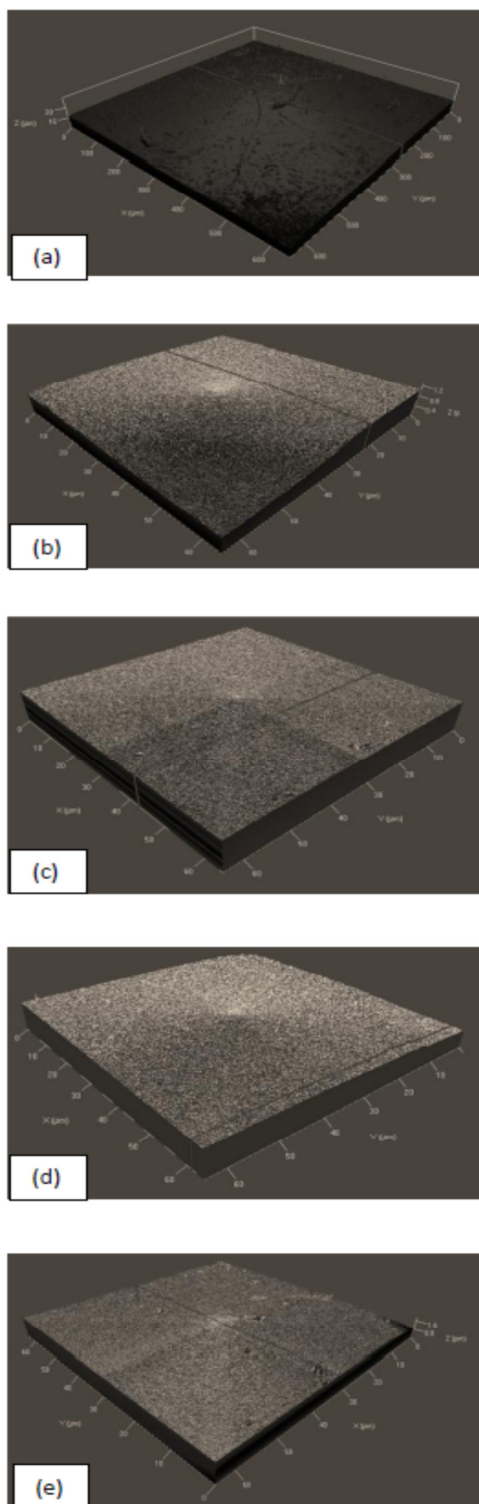


Figura 8. Imágenes tomadas con el microscopio confocal después del ensayo de corrosión que corresponden a: (a) AISI 304 (b) una bicapa (c), 5 bicapas (d), 7 bicapas y (e) 15 bicapas.

17 y 1000 nm. De la caracterización microestructural y la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos se puede concluir lo siguiente:

El número de bicapas de las multicapas depositadas tiene influencia en la resistencia a la corrosión en el medio salino, aunque no se observa una tendencia cuando el período disminuye de valor.

De acuerdo con los resultados de DRX, se observó en las multicapas de NbN/Nb, la fase FCC para el NbN en las direcciones (111) y (200) y BCC para el Nb en la dirección (111). Por microscopía electrónica de barrido se confirmó la obtención de la estructura en multicapa, siendo densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles. Las multicapas NbN/Nb mejoraron la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 debido a la formación de interfases y la pasivación del sustrato de acero inoxidable en el fondo de los defectos permeables del recubrimiento. Así se generó una capa lo suficientemente compacta que contribuyó a obstruir la penetración del medio corrosivo hacia el sustrato.

El potencial de circuito abierto se hace más noble con el incremento del valor del período, debido posiblemente a las características dieléctricas o aislantes de la película de NbN que ésta tiene al primer contacto con la solución de corrosión.

El valor de RSc no varió significativamente después de los ensayos de corrosión, es decir, las multicapas de NbN/Nb tienen buen desempeño para proteger los aceros inoxidables en un medio salino.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección de Investigación y Bienestar sede Bogotá, y a la Coordinación Curricular por su apoyo económico.

6. REFERENCIAS

- [1]. Talbot D, Corrosion science and technology, David Talbot and James Talbot, CRC Press, 1998, Cap. 8
- [2]. Sandu CS, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F. Surface & Coatings Technology. 2006; 200: 6544–6548
- [3]. Cansever N, Thin Solid Films. 2007; 515: 3670–3674
- [4]. Fenker M, Balzera M, Buchib RV, Jehna HA, Kappla H, Lee J.J. Surface and Coatings Technology. 2003; 163–164:169–175

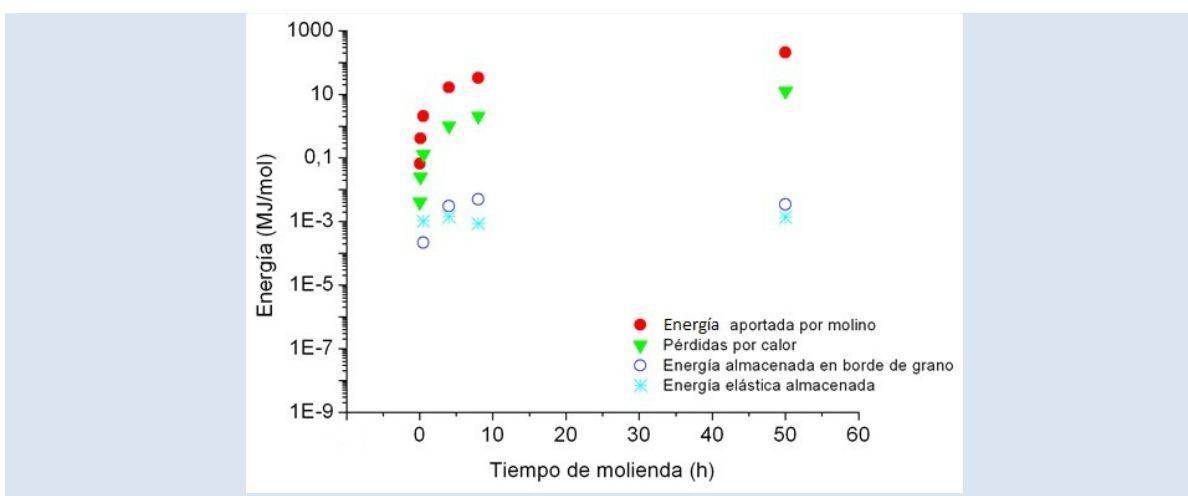
- [5]. Xin-Kang D, Tian-Min W, Cong W, Bu-Liang C, Long Z. 2007; Chinese Journal of Aeronautics 20: 140-144
- [6]. Correa F, Caicedo J.C, Aperador W, Rev.Fac.Ing.Univ. Antioquia.2008; 46: 7
- [7]. Hovsepianet P. Eh, 12th International Colloquium on plasma processes, June 1999, Antibes-Juan-les-Pins(France), 130.
- [8]. Olaya JJ, Rodil SE, Muhl S, Thin Solid Films.2008; 516:8319-8326
- [9]. Zhang Q, Leng YX, Qi F, Tao T, NIMB. B. 2007; 257: 411-415.
- [10]. Savisalo T, Lewis DB, Luo Q, Bolton M. Surf. Coat. Technol.2008; 202:1661-1667.
- [11]. Balaceanu M, Braic V, Kiss A, Zoita C.N. Surf. Coat. Technol. 2008; 202:2384-2388.
- [12]. [12] Nakayama T, Yamamoto K, Hiroshi S. Materials Science & Engineering.1995; 198:19-24.
- [13]. Yunchang X, Chenglong L, Kaife H, Surf. Coat. Technol. 2009; 203:2554-2557.
- [14]. Flores M, Muhl S, Huerta L. Surf. Coat. Technol. 2005; 200:1315-1319.
- [15]. Nordi M, Herranen M, Hogmark. S, Thin Solid Films.1999; 348:202-209.
- [16]. Was GS, Foecke T. Thin Solid Films.1996; 286:1-31
- [17]. Olaya JJ, Marulanda DM, Rodil SE, Bhushan B, Revista Mexicana de Física. 2009; 55 (6): 425–431
- [18]. Albella JM. Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones, Madrid (España). Ed. C.S.D.I. científicas. 2003, Cap.22.
- [19]. Sandu CS, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F. Surface & Coatings Technology. 2006; 200:6544–6548
- [20]. Barshilia H.C, Rajam S. Surface & Coatings Technology.2004;183:174–183.
- [21]. Recco AA, Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN, Joinville (Brasil): Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de anta Catarina, 2004.
- [22]. Flores M, Muhl S, Huerta L, Andrade E. Surface & Coatings Technology, 2005; 200: 1315–1319.
- [23]. Chia-Lin, Fan-Bean, Jyh-Wei Lee, Yan-Zuo T, Li-Chun C. Surface & Coatings Technology, 2009; 204: 941–946.
- [24]. Ananthakumar R., Subramanian B, Kobayashi A, Jayachandran M. Ceram. Int. 2012; 30: 477-485.
- [25]. Nordin M, Herranen M, Hogmark S. Thin Solid Films; 1999; 348: 202-209.

ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA EN EL ALEADO MECÁNICO EN LOS SISTEMAS Cu-3% EN PESO DE Cr Y Cu-3% EN PESO DE Mo

Claudio Aguilar^{1,5*}, Danny Guzman², Stella Ordoñez³, Paula A. Rojas⁴

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso, Chile. 2: Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile. 3: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. L. Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile. 4: Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Los Carrera 01567, Quilpué, Chile. 5: Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, General Lagos 2086, Valdivia, Chile.

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



RESUMEN

En el presente trabajo se estima la energía transferida como defectos cristalinos a los polvos metálicos de los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo procesados por aleado mecánico y la energía disipada por flujo de calor en los contenedores de un molino SPEX. Los resultados indican que la energía utilizada para crear defectos cristalinos es alrededor de 2 órdenes de magnitud menor a la provista por el molino.

Palabras Claves: Aleado mecánico, aleaciones de Cu, defectos cristalinos, transferencia de calor.

ESTIMATION OF ENERGY DISTRIBUTION IN MECHANICAL ALLOYING OF THE SYSTEMS Cu-3Wt.%Cr AND Cu-3WT.%Mo

ABSTRACT

Energy values that are transferred as crystalline defects during the mechanical alloying process on powder of the Cu-Cr and Cu-Mo systems and energy dissipated by heat flow of vials in SPEX mill were estimated. The results indicate that the transferred energy values to metallic powders for creating crystalline defects are rather smaller (around two orders of magnitude) than the energy value supplied by the mill.

Keywords: Mechanical alloying, Cu alloys, crystalline defects, heat transfer

1. INTRODUCCIÓN

El cobre y sus aleaciones son ampliamente usadas en aplicaciones de ingeniería debido a sus propiedades, tales como, resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la fatiga y por ser materiales a los cuales es fácil dar forma [1,2], sin embargo, el cobre tiene la desventaja que presenta baja resistencia mecánica. Existen varios mecanismos para aumentar la resistencia mecánica, uno de los cuales es adicionar átomos de soluto como Cr o Mo en la red cristalina del Cu. Las aleaciones Cu-Cr y Cu-Mo son interesantes para aplicaciones de materiales en intercambiadores de calor, tecnología de vacío y dispositivos electrónicos [3]. La desventajas de ambos sistemas, es que presentan entalpías de mezclas positivas en el estado sólido, así la solubilidad máxima de Cr en Cu es sólo 0,8 % atómico a temperatura eutéctica de 1075°C[4], y la solubilidad de Mo en Cu es despreciable [5]. Una alternativa para aumentar la solubilidad sólida es usar métodos de no equilibrio, tal como aleado mecánico (AM). El aleado mecánico (AM) es un proceso de no equilibrio, versátil y sencillo de aplicar para obtener nuevos materiales, algunas de sus ventajas son: (a) obtención de fases amorfas [6], (b) extender el rango de solubilidad sólida [7,8], (c) formación de fases intermetálicas [9], (d) formación de aleaciones con composición química homogénea y (e) formación de fases nanoestructuradas [10]. Habitualmente se usan tres tipos de molinos para realizar AM: SPEX, planetario y atritor. Esos molinos tienen diferentes movimientos y velocidades, por ello, la energía que transfieren a los polvos durante la molienda es diferente. El molino SPEX transfiere la mayor cantidad de energía durante la molienda [11].

Durante el AM las partículas de polvos son repetidamente aplanadas, soldadas en frío, fracturadas, produciendo una fuerte deformación plástica. Por ello, en polvos metálicos se producen defectos cristalinos tales como: dislocaciones [12], vacancias y fallas de apilamiento [13]. También se produce una reducción en el tamaño de grano y un aumento de la microdeformación [14,15]. Todos esos defectos aumentan la energía libre del sistema. Por ejemplo, la energía elástica de una dislocación en cobre es alrededor de 5 eV/átomo [16], la creación de una vacancia alrededor de 1 eV/átomo [17] y la creación de bordes de granos alrededor de

25 eV/átomo [18].

Una pequeña cantidad de la energía contribuida por el molino se utiliza para crear defectos cristalinos, el resto se pierde principalmente en forma de calor. La energía transferida a los polvos depende de varios factores, tales como: tamaño y velocidad de las bolas, eficiencia de choque entre las bolas y las partículas de polvos. Cuando las bolas se cubren de una capa del material de los polvos, la eficiencia de transferencia de energía por colisión disminuye, debido a que el coeficiente de restitución de las bolas cambia [19]. La frecuencia y potencia de choque también son parámetros importantes, los cuales dependen del número de bolas. Abdellaoui y Gaffet [20] han publicado valores para esos parámetros para diferentes tipos de molinos.

En este trabajo se estimaron los valores de energía transferida por un molino SPEX 8000D al medio ambiente en forma de calor, y a los polvos metálicos de dos aleaciones Cu-3% en peso Cr y Cu-3% en peso Mo, lo que se traduce principalmente en defectos cristalinos. Esas composiciones fueron elegidas debido a que cuando entran en solución el Cr y Mo no modifican significativamente las propiedades de conducción térmica y eléctrica del Cu.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación de las aleaciones de Cu-3% en peso de Cr y Mo se utilizaron polvos de cobre con un tamaño de partícula entre $-88 +33 \mu\text{m}$ con una pureza de 99,9 % atómico, $\text{O}_2 < 1.000 \text{ ppm}$ y polvos de cromo con una granulometría de $-43 \mu\text{m}$ con pureza 99,0 % atómico. Las pruebas se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D. Las mezclas de polvos fueron cargadas en contenedores de acero endurecido (volumen de 25 ml), al interior de una cámara con atmósfera inerte de Ar, Nitrogen Dry Box 850-NB. Se utilizaron 8 ml de alcohol etanol 95% v/v para evitar la soldadura en frío. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10 con un diámetro de bolas de 8 mm. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos fueron 0,5, 4, 8 y 50 h. La temperatura de las paredes externas de los contenedores (Text) fue medida con un pirómetro infrarrojo modelo INF 200 con el moliendo en funcionamiento. La difracción de rayos X (DRX) se realizó con un equipo Siemens D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,15406 \text{ nm}$ y con paso de 0,02°/s. El rango de barrido de (2θ) fue entre 40 y

100°. Los perfiles de difracción se ajustaron a una curva tipo Lorentz y se usó la metodología de Warren-Averbach modificada para el análisis de los perfiles de difracción. Se observaron las muestras a través de microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio FEI Technai F30. Las probetas fueron preparadas con un equipo FEI 200 TEM FIB.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Energía producida por el molino

La potencia del motor del molino SPEX es 1/3 HP (≈ 245 W). Si se multiplica dicho valor por el tiempo de trabajo del molino se obtiene la energía contribuida por el motor. Debido a la baja potencia del motor se asume que la potencia entregada por el molino es cercana a la nominal. A 50 h de molienda el molino ha entregado alrededor de 1602 MJ/mol. Comparando dicho valor con los diferentes valores de energía mostrados por la figura 1, es posible observar que la energía contribuida por el molino SPEX es suficiente para crear una elevada cantidad de defectos cristalinos (dislocaciones [14], vacancias [15], bordes de granos [14], fallas de apilamientos [21]) en polvos de cobre. Por ejemplo, cuando el molino ha funcionado sólo 1 minuto la contribución de la energía del molino es alrededor de 14 kJ.

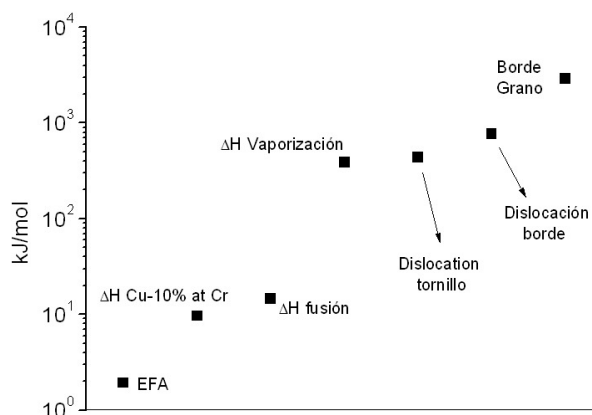


Figura 1. Comparación entre valores promedios de energía de diferentes defectos cristalinos (EFA=energía de falla de apilamiento). Los valores son por mol de Cu.

3.2 Pérdidas por calor

La temperatura de la pared externa (Text) de los contenedores aumenta en función del tiempo de molienda. Se midieron los valores de Text para dos

contenedores del molino SPEX 8000D y se promediaron dichos valores. A partir de la figura 2 se aprecia que para los tiempos mayores, la temperatura de la pared externa alcanza un valor constante cercano a 343 K. Por otra parte, se ha reportado que la temperatura interna durante la molienda puede alcanzar valores de 550 K [22,23]. Dicho valor se asume como la temperatura en las paredes internas de los contenedores (Tint).

Por medio de la ecuación de transferencia de calor para un cilindro [24] se estimó la disipación de energía por flujo de calor en un contenedor. Se consideró disipación de calor en el manto y en las tapas. Según muestra la ecuación 1 (pérdida calor = pérdida calor manto + 2 x pérdida calor tapas), donde, q es el flujo de calor por unidad de longitud, $\Delta T = T_{int} - T_{ext}$, Δx espesor de pared de las tapas, h_e coeficiente de transferencia de calor convectivo, k_i coeficiente de transferencia de calor por conducción, r_i el radio i de la sección. Los datos que se usaron son: $T_{int} = 550$ K, $T_{ext} = 343$ K, $\Delta x = 6,7 \times 10^{-3}$ m, $h_e = 15$ W/m²K [25], $k_i = 20$ W/mK [26], diámetro interno $3,8 \times 10^{-2}$ m. Los valores de energía disipada en forma de calor se muestran en la figura 7 en función del tiempo de molienda.

$$q = \frac{\Delta T}{\sum \frac{1}{r_i h_e} + \sum \frac{\ln(r_i / r_{i-1})}{2\pi k_i}} + 2 \frac{\Delta T}{\Delta x k} \quad (1)$$

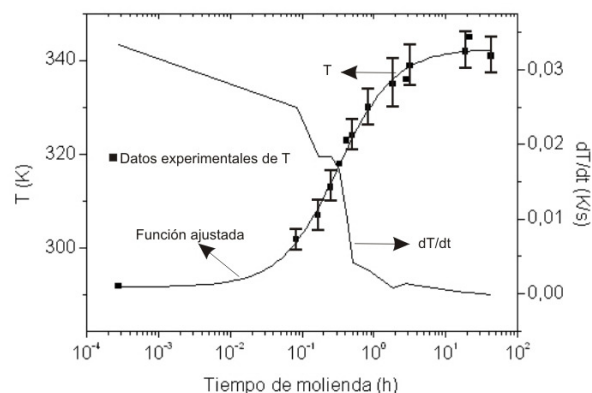


Figura 2. Variación de la temperatura de la pared externa del contenedor y (dT/dt) con respecto al tiempo de molienda. El tiempo inicial se ha puesto como 1 (s).

La temperatura externa de un contenedor es debido a un balance entre la energía contribuida por las colisiones de las bolas con las paredes internas de los contenedores y la disipación de calor, como es

posible observar en las ecuaciones 2a y 2b, donde E_c es la energía contribuida por las colisiones de las bolas con la pared del contenedor, E_d es la energía disipada por las paredes del contenedor en forma de calor, σ es la densidad del material de las paredes del contenedor (densidad acero $\approx 7,6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [26]), cp es el calor específico del acero ($\approx 460 \text{ J/kgK}$ [26]), m es la masa de las bolas ($4 \times 10^{-3} \text{ kg}$), v es la velocidad de las bolas, q es el flujo de calor por área, η_{coll} es el número promedio de choques por área, ϕ es la eficiencia de la energía transferida en un choque desde una bola a la pared del contenedor y λ es el número de bolas. Una breve inspección de la ecuación 2b señala que en principio σ , cp , q y ϕ son iguales para contenedores de iguales características. El valor de ϕ está relacionado con el coeficiente de restitución (c_r) de las bolas. Los valores de c_r dependen básicamente del tipo de material con el que estén fabricadas las bolas, velocidad de las colisiones y espesor de la capa del material de los polvos formada sobre las bolas. En aquellas bolas donde la película formada sobre ellas es delgada, el valor de C_r es constante para velocidades $>0,5 \text{ m/s}$ [19].

$$\left(\frac{dU}{dt}\right) = \frac{d(E_c - E_d)}{dt} \quad (2a)$$

$$\sigma cp \left(\frac{dT}{dt}\right) = \frac{d\left(\eta_{coll} \phi \sum_i \left(\frac{1}{2} m v^2\right)_i - q\right)}{dt} \quad (2b)$$

Si los perfiles de temperatura se ajustan a una función tipo logística, cuya expresión matemática se expresa por la ecuación 3, donde T es la temperatura, t el tiempo, t_0 y p constantes, se obtiene un modelo de cambio de la temperatura en función del tiempo de molienda. Con los datos experimentales (T versus t) de la figura 2 se determinaron los valores de los parámetros de la curva ajustada, los cuales son: $T_i = 291,8 \text{ K}$, $T_f = 342,5 \text{ K}$, $t_0 = 0,31 \text{ h}$, $p = 1,094$ y $r^2 = 0,99$. Derivando la ecuación 3 se obtiene una expresión para (dT/dt) , que es entregada por la ecuación 4. La figura 2 muestra la variación de (dT/dt) en función del tiempo de molienda, en la cual se observa que para altos tiempos de molienda los valores de (dT/dt) se aproximan a cero, indicando que se ha alcanzado una temperatura constante (alrededor de

343 K). Reemplazando las ecuaciones 1 y 4 en 2b, se obtiene una expresión que permite determinar ϕ (eficiencia de la energía transferida en un choque de las bolas). El incremento de la temperatura en los contenedores es debido a las colisiones de las bolas contra las paredes del contenedor. Se ha demostrado que el número de colisiones (η_{coll}) es proporcional al número de bolas (η_{bal}) [27]. Así el parámetro p se relaciona con el número de choques de las bolas contra las paredes del contenedor.

$$T(t) = \frac{T_f - T_i}{1 + [t/t_0]^p} + T_i \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_f - T_i}{\left(1 + [t/t_0]^p\right)^2} [t/t_0]^{p-1} \frac{p}{t_0} \quad (4)$$

3.3 Energía de borde de grano

El tamaño de grano de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo se determinó a través del análisis de perfiles de difracción de rayos X aplicando el método Warren-Averbach modificado [28], dado por la ecuación 5, donde: A es el coeficiente del seno de la transformada de Fourier de los picos de difracción, d_p es el tamaño de grano, $B = \pi b^2/2$ (b vector de Burgers), α y β son la probabilidad de falla de apilamiento y de macla, respectivamente, ρ la densidad de dislocaciones, R_e el radio de acción de la dislocación, g el vector de difracción ($g = 2 \sin \theta / \lambda$), R_1 y R_2 parámetros auxiliares, Q una constante, $\langle C \rangle$ el factor de contraste promedio y $U(g)$ una función que depende del orden de reflexión y cuyos valores se obtienen del trabajo de Warren [29], $L = na_3$ es la longitud de Fourier, que indica la distancia normal a los planos reflectantes $\{hkl\}$, $a_3 = \lambda/2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$, $(\theta_2 - \theta_1)$ el rango angular del perfil de difracción medido y n el número armónico. Resolviendo la ecuación 5 se obtienen los valores de d_p , R_e y ρ para cada aleación y tiempo de molienda. La figura 3 muestra la evolución de los difractogramas de las aleaciones Cu-3%Cr y Cu-3%Mo. En la figura 3 se observa que los picos más intensos $\{110\}$ de Mo y Cr (con valores 2θ de $40,51^\circ$ y $44,39^\circ$, respectivamente [30]) desaparecen a 50 h de molienda. Los difractogramas de las muestras estudiadas de ambos sistemas presentan el comportamiento típico de metales procesados mediante AM en los que ocurre un aumento del ancho medio (β), desplazamiento de los perfiles de difracción y desaparición de líneas de difracción

principales del elemento soluto [14].

$$\ln A(L) + L(1.5\alpha + \beta)U(g) \cong -(L/d_p) - \rho BL^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right)(g^2 < C) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L)(g^2 < C)^2 \quad (5)$$

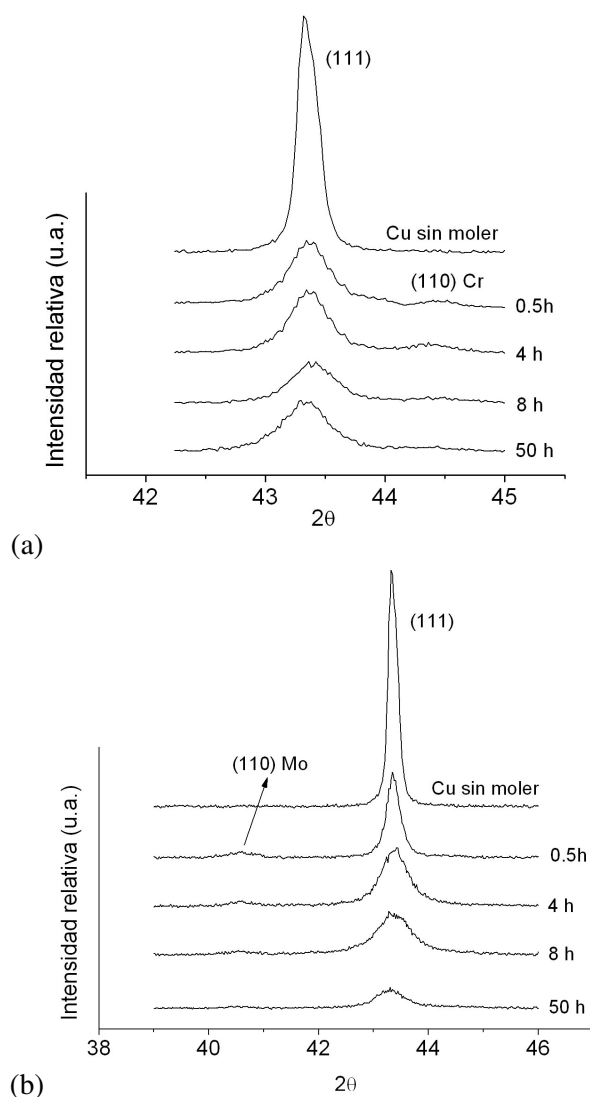


Figura 3. Difractogramas de las aleaciones, (a) Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.

La energía libre almacenada en los bordes de grano (ΔG_g) se estimó usando la ecuación 6 [31], donde γ es la energía superficial, A/V la razón área/volumen del tamaño de grano (determinado usando la ecuación 5) y v_m el volumen molar del soluto. Para determinar ΔG_g se usaron los siguientes datos: $\gamma=625$ mJ/m² [18], densidad de cromo $7,19 \times 10^3$ kg/m³ [32], peso atómico de cromo 51,99 g/mol [32], densidad de molibdeno $10,2 \times 10^3$ kg/m³ [32],

peso atómico de molibdeno 95,94 g/mol [32], densidad de cobre $8,96 \times 10^3$ kg/m³ [32], peso atómico de cobre 63,54 g/mol [32]. En general la forma del tamaño de grano puede ser esferas, cubos, tetrahedros, octahedros [33], pero se asume una forma igual y cúbica para todos los granos.

$$\Delta G_g = \gamma \frac{A}{V} v_m \quad (6)$$

La energía libre, ΔG_g , aumenta cuando se incrementa el tiempo de molienda debido a que el tamaño de grano disminuye (figura 4). Para los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo se observa que el tamaño de grano está alrededor de 10 nm a 50 h de molienda, y los valores máximos de ΔG_g están alrededor de 6 y 5 kJ/mol, respectivamente, como se muestra en la figura 4.

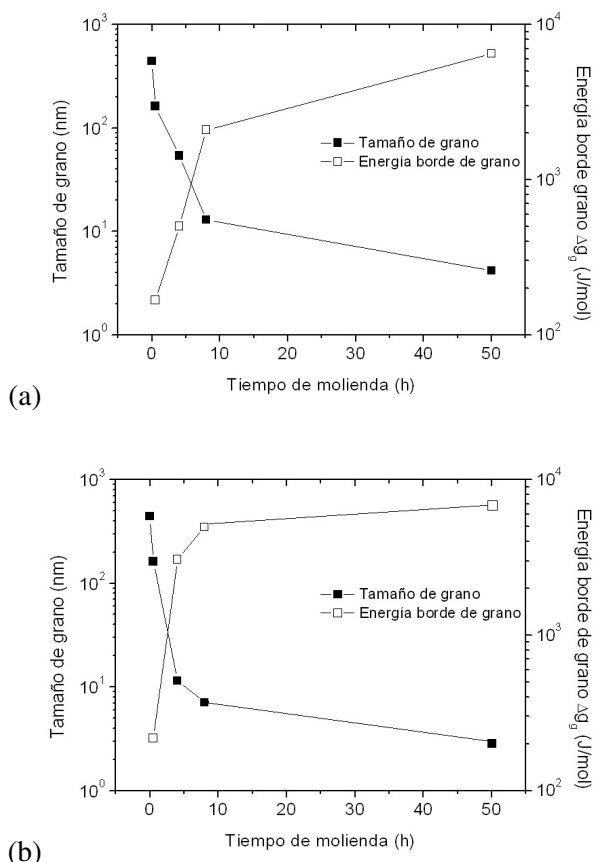


Figura 4. Evolución del tamaño de grano y cambio de energía libre en función del tiempo de molienda, (a) sistema Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.

3.4 Energía elástica producto de dislocaciones

La densidad de dislocaciones fue determinada a través del análisis de perfiles de difracción

aplicando el método Warren-Averbach modificado [28], dado por la ecuación 5. El cambio de energía debido al aumento de dislocaciones (ΔG_e) fue estimado por medio de la ecuación 7 [31], donde ξ es la energía elástica de una dislocación por unidad de longitud y ρ la densidad de dislocaciones. El valor de ξ se puede obtener con la ecuación 8, donde, G es el módulo de corte, b el vector de Burgers (tomado como $1/2a(-110)$, a es el parámetro de red) y r_0 el radio interno. En la figura 5, se observa que el aumento de la energía libre producida por el incremento de la densidad de dislocaciones es aproximadamente 1 kJ/mol para ambos sistemas con 50 h de molienda.

$$\Delta G_e = \xi \rho v_m \quad (7)$$

$$\xi = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{Re}{r_0} \right) \quad (8)$$

Los valores de densidad de dislocaciones mostrados por ambos sistemas, figura 5, corresponden a materiales fuertemente deformados en frío [34,35]. Gubicza *et al.* [36,37] reportaron valores de ρ alrededor de $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ para Cu altamente deformado en frío, lo que está de acuerdo con los valores de ρ calculados por análisis de los perfiles de difracción de rayos X. Ungár *et al.* [38] encontraron que los valores de ρ determinados por análisis de perfiles de difracción de rayos X son cercanos a los encontrados por microscopía electrónica de transmisión para Cu con alta deformación plástica. Los valores de ρ aumentan hasta un valor máximo y luego disminuyen. Cuando el número de dislocaciones alcanza un valor límite durante la molienda al disminuir el tamaño de grano, se dificulta la producción de nuevas dislocaciones en materiales con una gran cantidad de deformación plástica almacenada, así las dislocaciones presentes en el material se pueden arreglar en configuraciones en las que algunas de ellas son aniquiladas, disminuyendo con ello la deformación y la densidad de dislocaciones [39].

La figura 6, muestra una imagen obtenida a través de MET para una aleación Cu-3%Cr molida durante 50 h. La imagen muestra que el tamaño de grano obtenido por análisis de perfiles de difracción de rayos X, es menor que el determinado en las imágenes de MET, lo que está de acuerdo con otros trabajos [38,40]. El tamaño de grano determinado a través métodos de DRX generalmente es menor que

el obtenidos por MET, debido a que el tamaño de grano que se obtiene por DRX es el promedio más pequeño de una zona cristalina sin distorsión o con una distorsión muy pequeña, mientras que por MET se mide el tamaño de grano completo considerando zonas distorsionadas. La deformación anisotrópica influye en la medición del tamaño de grano, pues los métodos de DRX miden el tamaño de grano en la dirección perpendicular a la superficie, y por medio de MET se mide el tamaño de grano en la dirección paralela a la superficie. Las zonas oscuras representan la deformación que tiene la aleación, por ello, se puede observar una alta deformación, lo que está de acuerdo con el alto valor de densidad de dislocaciones calculado (figura 5).

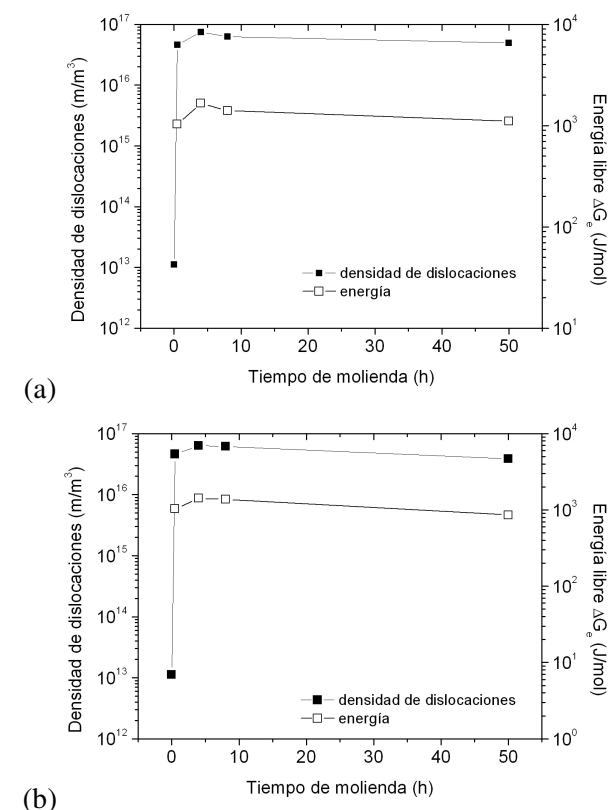


Figura 5. Densidad de dislocaciones y cambio de energía libre en función del tiempo de molienda, (a) Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.

3.5 Comparación entre los valores de energía

La figura 7 muestra la comparación entre todos los valores de energía estimados. Es fácil observar que existe una gran diferencia entre la energía entregada por el molino y los valores utilizados para crear defectos cristalinos (bordes de granos y deformación elástica por la presencia de dislocaciones). Ambos

sistemas estudiados presentan similares resultados. Al comienzo de la molienda existe alrededor de un orden de magnitud entre la energía aportada por el molino y la utilizada para crear defectos cristalinos, pero cuando aumenta el tiempo de molienda la diferencia incrementa aún más, siendo alrededor de 4 órdenes de magnitud la diferencia a 50 h. Este hecho muestra que la molienda es un proceso ineficiente, Suryanaraya [14] ha mencionado que en promedio menos del 1% de la energía es transferida a los polvos durante la molienda. La diferencia entre la energía disipada en forma de calor y la contribuida por el molino es la energía que se pierde por la transmisión mecánica entre el motor y los brazos que sostienen los contenedores.

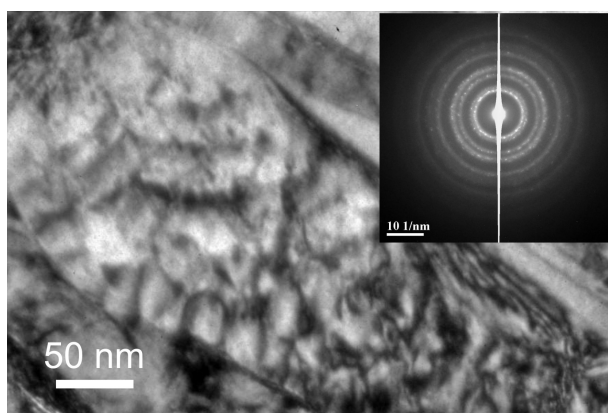


Figura 6. Imagen obtenida a través de microscopía electrónica de transmisión para una aleación Cu-3% en peso de Cr.

4. CONCLUSIONES

Los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo presentan resultados similares en referencia a la evolución del tamaño de grano y densidad de dislocaciones durante la molienda. La energía utilizada para crear defectos cristalinos es menor que la energía perdida en forma de calor y estas dos son mucho menores que la energía que aporta el molino SPEX.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico recibido por la EHU-UPV y la Universidad de Pamplona (Colombia).

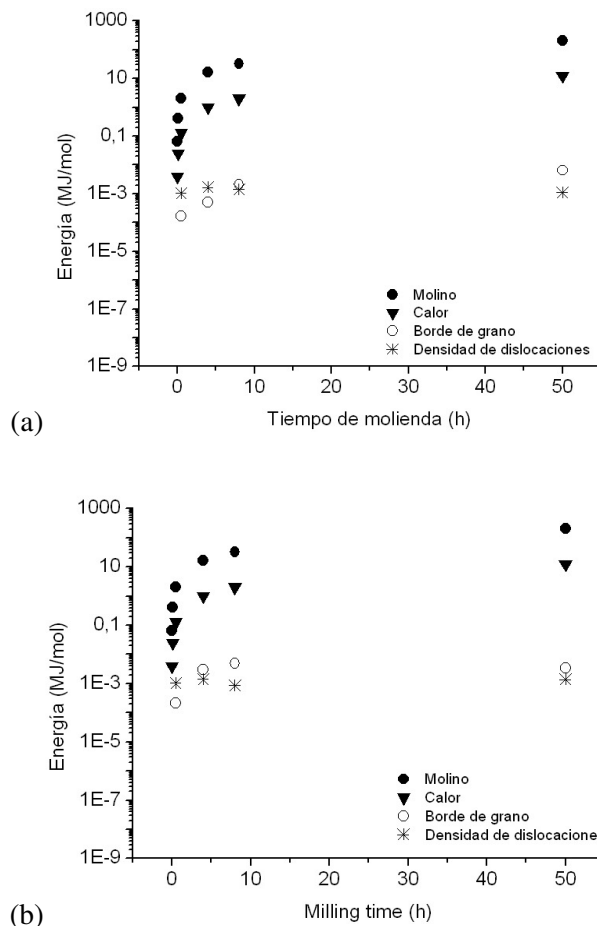


Figura 7. Comparación entre las diferentes energías, (a) sistema Cu-3% en peso de Cr y (b) sistema Cu-3% en peso de Mo.

6. REFERENCIAS

- [1]. David JR (Ed.), Copper and copper alloys. ASM Special Handbooks, ASM International Materials Park, 2001.
- [2]. Johnson JL. Int. J. Powder. Metall. 1999; 35: 39–48.
- [3]. Sun A, Wang D, Wu Z, Zan X. J. Alloy. Compd. 2010; 505: 588–591.
- [4]. Ma E. Prog. Mater. Sci. 2005; 50: 413–509.
- [5]. Subramanian PR, Laughlin DE. Bull of Alloy Phase Diagr. 1990; 11: 169–172
- [6]. Suryanarayana C. Mechanical alloying and mill, 1ra Ed. USA: Marcell Dekker, 2004.
- [7]. Ogino Y, Murayama S. J. Less-Common Met. 1991; 168: 221–235.
- [8]. Aguilar C, Martínez V, Navea L, Pavez O, Santander M. J. Alloys Compd. 2009; 471: 336–340.
- [9]. Bokhonov BB, Ivanov BY, Tolochko BP,

- Sharaphutdinov MP. Mater. Sci. Eng. A 2000; 278: 236-241.
- [10]. Guzmán D, Ordoñez S, Serafín D, Rojas PA, Aguilar C, Santander M. J. Non-Cryst. Sol. 2010;356: 120-123.
- [11]. Aguilar C, Estudio de la evolución estructural nanocristalina en el aleado mecánico de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo, Tesis Ph.D. (Chile): Universidad de Santiago de Chile, 2006.
- [12]. Gubicza J, Balogh L, Hellmig RJ, Estrin Y, Ungar T. Mat. Sci. Eng. A 2005;400:334-338.
- [13]. Kapoor K, Lahiri D, Batra IS, Rai SVR, Sanyal T. Mater. Charact., 2005; 54 : 131-140.
- [14]. Suryanarayana C. Prog. Mater. Sci. 2011; 46: 1-184.
- [15]. Gubicza J, Kassem M., Ribárik G, Ungár T. Mater. Sci. Eng. A, 2004; 372: 115-122.
- [16]. Shewmon PG. Transformations in Metals, 1ra Ed. USA: McGraw Hill, 1969.
- [17]. Red-Hill RE, Abbaschian R. Physical Metallurgy Principles, 3ra Ed. USA: PWS Publishing Co., 1992.
- [18]. Dehoff R., Thermodynamics in Material Science, 1ra Ed. Singapore: Mc Graw Hill International Editions, 1993.
- [19]. Huang H, Dallimore MP, Pan J, McCormick PG. Mater. Sci. Eng. A 1998; 241: 38-47.
- [20]. Abdellaoui M, Gaffet E. Acta Mater. 1996; 44: 725-734.
- [21]. Sahu P, Pradhan SK, De M. J. Alloys Compd. 2004; 377: 103-116.
- [22]. Davis RM, Mcdermontt B, Koch CC. Met Mater. Trans. A 1988; 19: 2874-2876.
- [23]. Schulz R, Trudeau M, Huot JY, Van Neste A. Phys. Rev. Lett. 1989; 62: 2849-2852.
- [24]. Gaskell D R. Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering, 2da Ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [25]. Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N, Transport Phenomena, 2da Ed. New York: Wiley, 2002.
- [26]. ASM Handbook, Material and Selection Iron, Steels, and High-Performance Alloys, International ASM Metals.
- [27]. Ward TS, Wenliang C, Schoenitz M, Dave R N, Dreizin EL. Acta Mater. 2005; 53: 2909-2918.
- [28]. Ungár T, Borbély A. App. Phys. Lett. 1996; 69: 3173-3175.
- [29]. Warren BE. X-Ray Diffraction, 1ra Ed, New York: USA: Dover Publications Inc, 1990.
- [30]. Archivos PCPDFWIN, Versión 2.4. JCPDS-ICDD. Junio 2003.
- [31]. Aguilar C, Martínez V, Palacios J M, Ordóñez S, Pavez O. Scripta Mater. 2007; 57: 213-216.
- [32]. HSC 6.0, Outokumpu Research Oy, 1974-2006.
- [33]. Langford JJ. App. Cryst. 1978; 11: 10-14.
- [34]. Raghu T, Sundaresan R, Ramakrishnan P, Rama Mohan TR. Mater. Sci. Eng. A 2001; 304/306: 438-441.
- [35]. Ungár T, Ott S, Sander PG, Borbély A, Weertman JR. Acta Mater. 1998; 46: 3693-3699.
- [36]. Gubicza J, Chinh NQ, Krallics G., Schiller I, Ungár T. Mater.Sci. Eng. A 2006; 6: 194-199.
- [37]. Gubicza J, Balogh L, Hellmig RJ, Estrin Y, Ungár T. Mater. Sci. Eng. A 2005; 400: 334-338.
- [38]. Ungár T, Gubicza J, Ribárik G, Borbély A. J. Appl. Cryst. 2001; 34: 298-310.
- [39]. Lucks I, Lamaparter P, Mittemeijer EJ. Acta Mater. 2001; 49 : 2419-2428.
- [40]. Krill CE, Birringer R. Philos. Mag. A 1998; 77: 621-640.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y MECÁNICA DE MEZCLAS TERNARIAS DE POLILACTIDA (PLLA), POLICAPROLACTONA (PCL) Y ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)

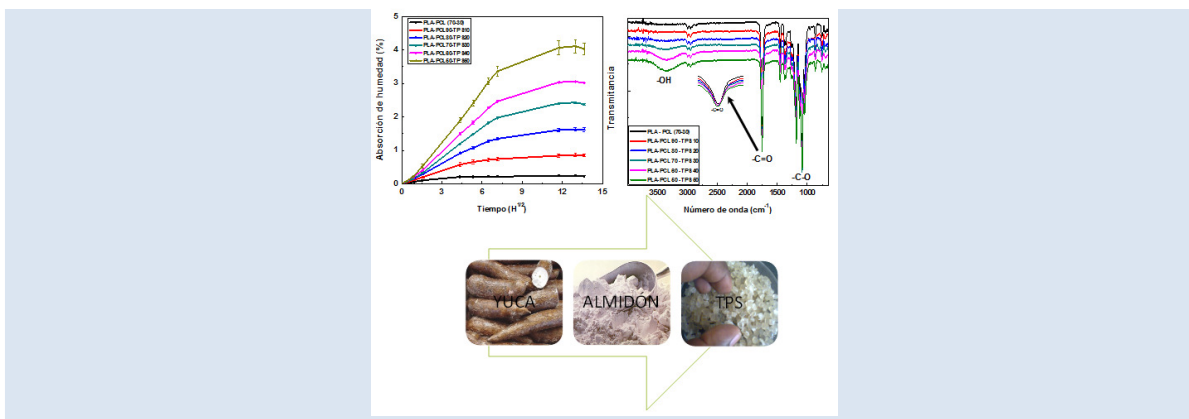
Jose H. Mina^{1*}, Alex Valadez-González², Pedro Herrera-Franco², Fabio Zuluaga³, Silvio Delvasto¹

1: Escuela de Ingeniería de Materiales, GMC, Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia

2: Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY). Mérida, Yucatán, México

3: Departamento de Química, SIMERQO, Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia

* e-mail: jose.mina@correounivalle.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se evaluó la influencia de la incorporación de un almidón termoplástico en las propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas de mezclas ternarias de almidón termoplástico (TPS), polilactida (PLLA) y policaprolactona (PCL). El TPS empleado se preparó a partir de la plastificación de almidón de yuca con un 30 % de glicerol usando la tecnología de extrusión. Se emplearon contenidos de TPS de 10, 20, 30, 40 y 50 % en masa, manteniendo una relación constante de PLLA/PCL en 70:30. Se encontró que aunque la mezcla binaria inicial de PLLA/PCL fue predominantemente inmiscible, las propiedades mecánicas y térmicas fueron proporcionales a la cantidad de cada uno de los constituyentes, resultando ser la policaprolactona la fase continua a pesar de encontrarse en menor proporción; así mismo la incorporación del almidón termoplástico generó una disminución de la resistencia mecánica y el módulo de elasticidad a tracción, siendo dicha disminución una función directa de la cantidad de TPS añadida, de igual manera se redujo la estabilidad térmica y se incrementó la absorción de humedad de la mezcla ternaria, con el almidón termoplástico.

Palabras Claves: Almidón Termoplástico, Policaprolactona, Polilactida, mezclas termoplásticas.

PREPARATION AND PHYSICAL-CHEMICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TERNARY BLENDS OF POLYLACTIDE (PLLA), POLYCAPROLACTONE (PCL) AND THERMOPLASTIC STARCH (TPS)

ABSTRACT

In this work we studied the thermoplastic starch incorporation on physico-chemical, thermal and mechanical properties of ternary blends of thermoplastic starch (TPS), polylactide (PLLA) and polycaprolactone (PCL). The TPS worked was obtaining from cassava starch and it was plasticized with 30 % (w/w) of glycerol using the extrusion technology. Five different percentages (10, 20, 30, 40 and 50 % w/w) of TPS were varying, maintaining constant the relation PLLA/PCL at 70:30. It was found that the binary blend PLLA/PCL was non-miscible and the polycaprolactone was the continua phase, with the TPS incorporation the mechanical strength and tensile modulus were reduced proportionally to the TPS added, also the moisture absorption was increasing and thermal stability was reduced in the ternary blends with the TPS incorporated.

Keywords: Thermoplastic starch, polycaprolactone, polylactide, thermoplastic blends.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad buena parte de los estudios de investigación en el área de materiales poliméricos se están enfocando hacia el desarrollo de polímeros biodegradables que se caractericen por proceder de fuentes renovables como almidones, proteínas, hidroxialcanoatos, etc. y por presentar biodegradabilidad completa en condiciones de compostaje [1-3].

A diferencia de los polímeros sintéticos tradicionales, estos materiales no son dependientes del petróleo y por tanto tienen valor agregado como una alternativa viable para la producción de polímeros medioambientalmente amigables; esto es de gran importancia, sobre todo, proyectándose a futuro cuando el petróleo como materia prima de los polímeros tradicionales comience a escasear. Entre esta familia de materiales se destacan, por la abundancia y bajo costo del almidón, los almidones termoplásticos (TPS) [2, 4].

Debido a que los TPS tienen bajas propiedades mecánicas, se han llevado a cabo investigaciones en torno al mejoramiento de los plastificantes usados para su modificación, la mezcla con polímeros biodegradables de mayor desempeño y/o la incorporación de fibras naturales. Resaltándose desde el punto de vista de las mezclas, la incorporación de poliésteres biodegradables como la polilactida y la policaprolactona, con el fin de mejorar el desempeño mecánico y térmico del TPS. En este sentido, actualmente se encuentran investigaciones [5, 6] donde evalúan la influencia de la incorporación de policaprolactona en las propiedades físicas, químicas, térmicas y mecánicas de mezclas binarias TPS-PCL. En dichos estudios parten de almidones termoplásticos procedentes de diferentes fuentes botánicas; a partir de los resultados reportados se ha encontrado que a mayores contenidos de almidón termoplástico se reduce el valor del índice de fluidez, la resistencia mecánica a tracción y la elongación en el punto de ruptura del material. Aunque en el caso de emplear TPS con bajos contenidos de glicerol, podría llegar a invertirse el comportamiento de tal manera que el aumento de policaprolactona implicara una menor resistencia máxima y módulo de elasticidad en tracción, de la mezcla binaria [7]. De igual manera, hay que resaltar que la presencia del TPS contribuye en la disminución de costos y el incremento de la biodegradabilidad de la mezcla binaria TPS-PCL

[6]. A pesar de las buenas propiedades mecánicas de las mezclas binarias, en los últimos años se han llevado a cabo trabajos [6, 8] en los que se ha incorporado adicionalmente polilactida (PLLA) para la preparación de mezclas ternarias TPS-PLLA-PCL, buscando con la incorporación del PLLA elevar el desempeño mecánico del material, gracias a la alta resistencia y módulo de elasticidad a tracción que exhibe el PLLA, en estos estudios se ha evaluado el almidón con y sin plastificación, así como el uso de agentes acoplantes para mejorar la compatibilidad entre las diferentes fases de la mezcla ternaria, las cuales se caracterizan por ser termodinámicamente inmiscibles.

Debido a la poca información actual en referencia a las mezclas ternarias, sobretudo con el empleo de almidones termoplásticos procedentes de yuca como fuente botánica, en la presente investigación se estudian las propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas en mezclas ternarias TPS-PLLA-PCL a diferentes contenidos de almidón termoplástico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El almidón de yuca (*manihot sculenta* Crantz) utilizado fue suministrado por la empresa Industrias del Maíz de Cali – Colombia. Este material perteneció a la variedad CM4919 con un contenido de amilosa y amilopectina de 22 - 24 y 78 - 74 %, respectivamente. La polilactida empleada fue de la referencia 2002D de Carguill Dow Chemical, con una masa molecular de 120000 g/mol y un índice de fluidez de 6 g/10 min. La Policaprolactona trabajada fue de la referencia capa 6800 adquirida en Perstorp, este material presentaba un índice de fluidez de 3 g/10 min y una masa molecular de 80000 g/mol. El Glicerol empleado como plastificante presentó una pureza del 99 % y fue adquirido en Farmacias Comercio de Mérida, México.

2.2 Preparación de la mezcla ternaria TPS-PLLA-PCL

Antes de la preparación de la mezcla ternaria, se elaboró el almidón termoplástico (TPS) de yuca usando un contenido de glicerol del 30 % en masa; este material fue plastificado en un equipo de extrusión mono husillo, acoplado a un plasticorder marca Brabender modelo PLE-330, provisto con un tornillo de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. Previo a

la preparación de la mezcla ternaria, tanto el TPS como la polilactida y la policaprolactona fueron previamente secados en una estufa con sistema de vacío, por un periodo de tiempo de 12 horas y 40 °C de temperatura. Posteriormente se preparó la mezcla empleando la cámara de mezclado del Plasticorder modelo PLE-330 de marca Brabender. Se manejó una temperatura constante de 165 °C, una velocidad de giro de los husillos de 40 RPM y durante el proceso de mezcla se fue incorporando gradualmente el TPS, la PCL y finalmente el PLLA. Para todas las mezclas se utilizó una bomba de vacío con trampa de humedad, acoplada al plasticorder, con el fin de disminuir la absorción de agua proveniente del ambiente.

Todas las mezclas elaboradas se hicieron manteniendo una relación constante PLLA-PCL de 70:30 e incorporando almidón termoplástico de yuca en proporciones de 10, 20, 30, 40 y 50 % en masa total, así como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las mezclas ternarias.

TPS (% en masa)	PLLA (% en masa)	PCL (% en masa)
0	70	30
10	63	27
20	56	24
30	49	21
40	42	18
50	35	15

* La relación PLLA – PCL (70:30) se mantuvo constante para todas las mezclas realizadas.

2.3 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR, provisto de un microscopio Inspect IR Plus con el accesorio para reflectancia total atenuada (ATR). El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La superficie de fractura en tracción, de la mezcla binaria PLLA-PCL y las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400

operado a 20 keV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro.

2.5 Isotermas de Absorción de Humedad

Las muestras de la mezcla binaria PLLA/PCL y la mezcla ternaria a cinco porcentajes de almidón termoplástico, fueron secadas en un horno a 60 °C durante 12 horas y luego se introdujeron en un desecador con nitrato de magnesio hexahidratado para que se mantuvieran a una humedad relativa del 54 ± 2 %. Se fueron tomando datos de ganancia de masa en función del tiempo (Mt) para una temperatura de 25 ± 2 °C, la absorción de humedad (H) se calculó en forma de porcentaje tomando como valor de masa inicial el obtenido después del secado en horno (Ms), tal como se especifica en la ecuación 1.

$$H_{(\%) } = \left(\frac{M_t - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad \text{Ec.1}$$

Con la información de la absorción de humedad en función del tiempo, se obtuvieron las isotermas de absorción de todos los materiales acondicionados. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo en cinco muestras y para efecto de análisis se tuvo en cuenta el valor promedio de dichas valoraciones.

2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La evaluación de la estabilidad térmica de los materiales se hizo en un equipo de Análisis Termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7 a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 20 ml/min y un intervalo de calentamiento entre 50 y 650 °C. La masa promedio de las muestras ensayadas fue de 7 mg.

2.7 Propiedades Mecánicas (ensayo de tracción)

Se determinaron las propiedades mecánicas a tracción de la mezcla binaria PLLA/PCL y las mezclas ternarias con TPS. En todos los casos ésta caracterización fue realizada después de dos semanas, tiempo en el cual se alcanzó la absorción de equilibrio bajo condiciones de humedad relativa y temperatura de 54 % y 25 °C, respectivamente. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos mecánicos marca Shimadzu Modelo AG-1 100 kN equipada con una celda de carga de 500 N. Se utilizaron probetas tipo IV y se ensayaron con una rapidez de 5 mm/min, siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638, el cálculo del

módulo de elasticidad se efectuó tomando como base el desplazamiento de las mordazas. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo en cinco muestras y para efecto de análisis se tuvo en cuenta el valor promedio de éstas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR para la mezcla binaria PLLA/PCL y las mezclas ternarias con 10, 20, 30, 40 y 50 % en masa de almidón termoplástico. Es de resaltar el incremento gradual de la banda a 3340 cm^{-1} de los grupos hidroxilos –OH conforme se fue aumentando el contenido del TPS en el material.

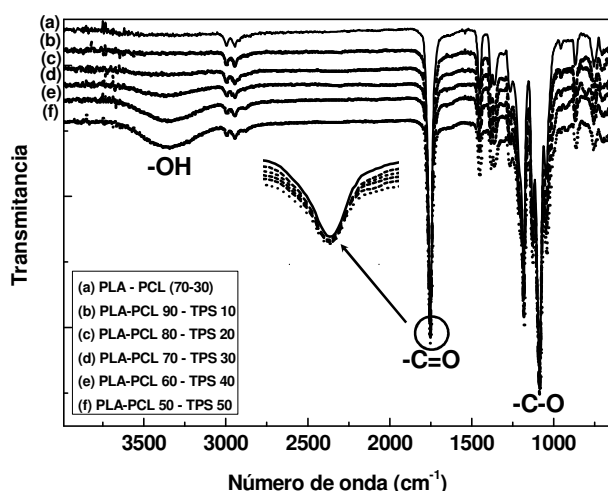


Figura 1. Espectros FTIR para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporados.

En la Tabla 2 se especifica la asignación correspondiente a los picos principales evidenciados en los espectros de las mezclas.

De acuerdo con Cesteros [9], cabe esperar que las mezclas formadas por polímeros en los que uno de los componentes contiene grupos donadores y el otro, grupos aceptores de protones, tiendan a ser miscibles por la formación de enlaces de hidrógeno. Para efecto de la mezcla de estudio, este par podría ser formado por los grupos hidroxilos –OH del TPS y los grupos carbonilos –C=O procedentes de los enlaces éster existentes tanto en el PLLA como en la PCL, de tal manera que al menos teóricamente se podría esperar que estas mezclas formadas pudieran tener algún grado de miscibilidad. No obstante, en los espectros de la Figura 1 se puede observar que

en la banda a 1753 cm^{-1} correspondiente a la vibración en tensión del carbonilo –C=O, no se presentaron desplazamientos a frecuencias menores, que implicaran la formación de enlaces de hidrógeno entre el TPS y la mezcla binaria inicial de PLLA y PCL. Para todas las mezclas ternarias formadas con los diferentes contenidos de TPS, la banda permaneció constante a este número de onda, lo cual podría indicar que en el material tuvo más relevancia la tendencia al fenómeno de auto-asociación (al interior del TPS) que la inter-asociación (entre el TPS y la mezcla binaria PLLA - PCL).

Tabla 2. Bandas típicas en espectros FTIR de las mezclas ternarias PLLA-PCL-TPS.

Tipo de enlace	Número de onda (cm^{-1})
Estiramiento en tensión -OH	3340
Estiramiento asimétrico -CH	2944
Estiramiento –C=O (éster)	1753
Estiramiento C–CH ₃	1045
Flexión CH del –CH ₃	1452
Estiramiento C–O–C	1267
Estiramiento CO	1250-1900
Estiramiento en tensión -OH	3340

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) presentada en la Figura 2 (a), hace referencia a la superficie de ruptura en tracción de la mezcla binaria PLLA/PCL, aquí se puede observar que se presentan dos fases que evidencian la naturaleza predominantemente inmiscible de esta mezcla, como se corroborará posteriormente con los resultados de la caracterización térmica.

En este caso, la fase continua presentó una superficie fibrosa que indicó una cierta elongación de la matriz en el punto de ruptura del material compuesto, es decir una falla de tipo dúctil. Aquí vale la pena resaltar que Wu *et al.* [10] trabajaron con mezclas binarias de PLLA/PCL a diferentes porcentajes y encontraron que en las muestras en las cuales la fase continua era la polilactida, la superficie de ruptura vista con SEM, se caracterizó por ser frágil, mientras que en el caso de la PCL como matriz, la estructura vista en las imágenes de microscopia electrónica de barrido fue fibrosa

(alargada) debido a la alta ductilidad de la policaprolactona; este mismo comportamiento fue reportado en otros trabajos [11-12].

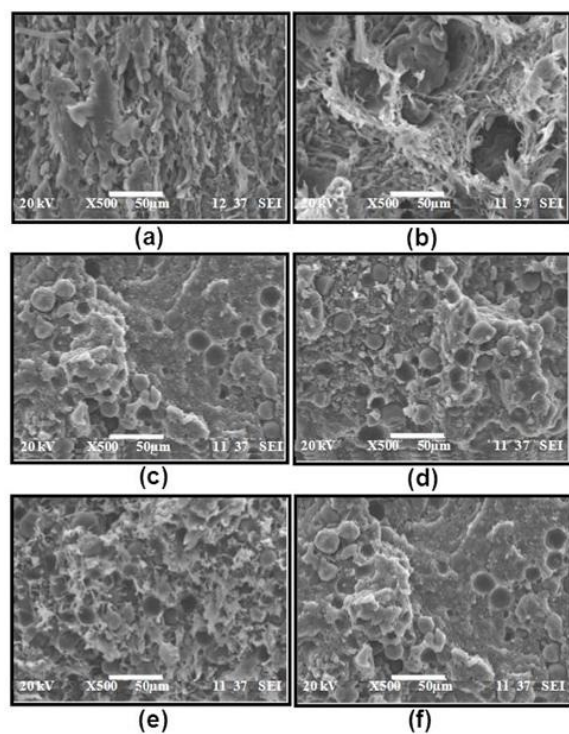


Figura 2. Imágenes SEM de la mezcla ternaria con: (a) 0 % de TPS, (b) 10 % de TPS, (c) 20 % de TPS, (d) 30 % de TPS, (e) 40 % de TPS y (f) 50 % de TPS.

A pesar de que el porcentaje 70:30 empleado en el presente trabajo podría en principio sugerir que la fase continua fue el PLLA, hay que resaltar que la forma alargada que presentó la superficie de ruptura de la matriz corresponde a la falla dúctil típica de la policaprolactona, implicando este comportamiento que es posible que para las condiciones seguidas en la producción del material (temperatura, rapidez de giro de los husillos, tiempo), esta composición haya estado muy próxima al valor umbral donde las fases se invierten y no necesariamente la de mayor proporción es la continua [10].

Con la incorporación del TPS se generó una nueva fase dispersa con forma de partículas redondeadas, cuya morfología se puede apreciar en las micrografías (b) - (f) de la Figura 2. En este sentido, hay que resaltar que Liao & Wu [8] encontraron geometrías similares, en la caracterización por SEM igualmente realizadas en la sección transversal de probetas previamente ensayados en tracción. En estas imágenes también se resalta que hay espacios vacíos que por su morfología indicaron que hubo un

desprendimiento de las partículas de TPS, al generarse la ruptura a tracción del material, lo anterior planteó que la interacción entre el TPS y la mezcla binaria PLLA/PCL fue deficiente y que en la medida que se incrementó el porcentaje de almidón termoplástico incorporado, también aumentó la proporción de esta interface débil y por tanto las propiedades mecánicas del material se vieron reducidas.

En el estudio de imágenes correspondientes a la superficie de ruptura, en tracción, de mezclas binarias de TPS y PCL Ishiaku et al. [13] encontraron evidencias de desprendimientos o arrancamientos del TPS, formando surcos o huecos en el material, aquí se referencian morfologías similares a las que se presentan en la Figura 2. Los investigadores plantearon que con el calentamiento prolongado entre el TPS y la PCL durante el moldeo, se formó vapor de agua que a su vez generó espacios vacíos alrededor de las partículas de TPS, reduciendo la adhesión interfacial y repercutiendo en el detrimento de las propiedades mecánicas del material.

3.3 Isotermas de Absorción de Humedad

Como ya se había confirmado previamente, el TPS por su naturaleza hidrofílica forma enlaces tipo puente de hidrógeno con las moléculas de agua presentes en la humedad del ambiente, en este sentido su incorporación al material formado por la mezcla binaria PLLA/PCL (70:30 en masa) repercutió en el incremento del nivel de absorción de humedad de la mezcla ternaria, lo cual se puede apreciar en las isotermas de absorción de la Figura 3.

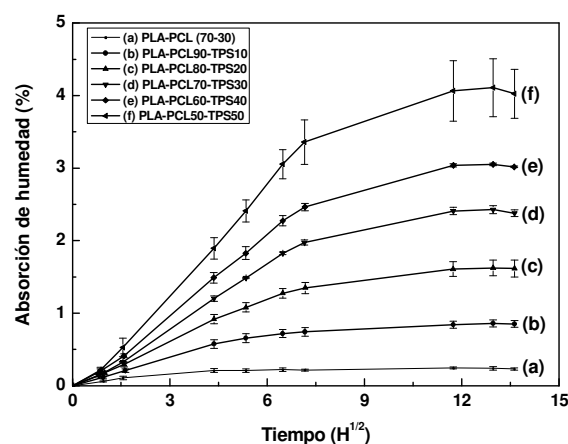


Figura 3. Isotermas de absorción para mezclas ternarias PLLA-PCL-TPS a diferentes porcentajes de almidón termoplástico.

El incremento en la masa debido al agua absorbida tendió a ser una función directa del porcentaje de TPS agregado, siendo por consiguiente la mezcla de 50 % de PLLA/PCL con 50 % de almidón termoplástico, la que fue más higroscópica.

3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el estudio de la derivada del análisis termogravimétrico del PLLA y la PCL se encontró que la temperatura a la que se presentó la mayor rapidez de pérdida de masa para cada material fue de 381 y 453 °C respectivamente, siendo estos valores consistentes con los reportados en la literatura [14, 15]. En la Figura 4 se presentan los termogramas correspondientes a la derivada del análisis termogravimétrico (DTG) tanto de los materiales individuales como de la mezcla binaria PLLA/PCL a una proporción 70:30.

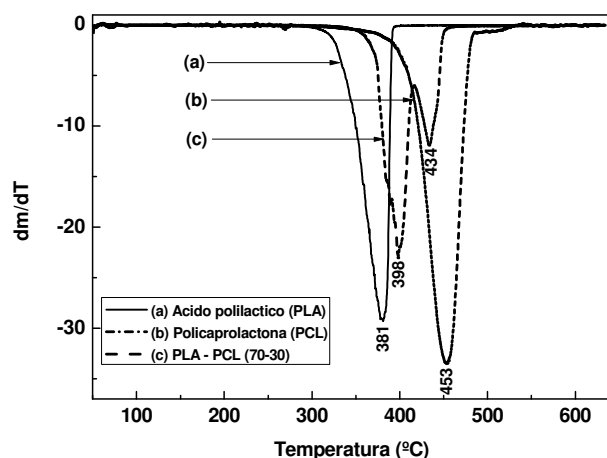


Figura 4. Derivada del TGA (DTG) de: (a) PLLA, (b) PCL y (c) mezcla PLLA-PCL (70:30).

De aquí se deduce que al menos a las condiciones de ensayo seguidas es claro que la PCL fue el material más estable térmicamente, presentando la mayor temperatura en el punto donde es máxima la rapidez de pérdida de masa. De igual manera, en el termograma de la mezcla binaria se presentaron dos fases que evidenciaron la naturaleza predominantemente inmiscible de los materiales constituyentes; este comportamiento era de esperarse debido a que ambos materiales poseen grupos carbonilos $-C=O$ que actúan como aceptores de protones y por tanto no hay posibilidad de que se formen enlaces de hidrógeno intermoleculares que puedan contribuir a la miscibilidad de los componentes. No obstante, hay que resaltar que los picos de la derivada en la mezcla PLLA-PCL

(70:30) varían un poco con respecto a los registrados para los materiales puros; en el caso del PLLA aumenta de 381 a 398 °C, mientras que la PCL disminuye de 453 a 434 °C (ver Figura 4); esto sugiere que al menos a un nivel molecular podrían presentarse pequeñas regiones donde se da una solubilidad parcial de la PCL en el PLLA, tal como lo plantean López-Rodríguez *et al.* [16], quienes a partir de termogramas de DSC observaron corrimientos de la temperatura de transición vítrea en diferentes mezclas PLLA-PCL. Así mismo, en otros trabajos [10, 17] también se ha reportado el carácter predominantemente inmiscible de esta mezcla binaria PLLA/PCL.

Por otro lado, hay que señalar que estos corrimientos en el termograma de la mezcla binaria de la Figura 4, con respecto a los picos observados también fueron reportados por Sivalingam & Madras [18] quienes estudiaron térmicamente el PLLA, la PCL y un copolímero de los dos; en su investigación observaron igualmente que la presencia del PLLA indujo una mayor rapidez de degradación en la PCL y atribuyeron este fenómeno a los ácidos que se comienzan a liberar por la descomposición térmica del PLLA.

La energía de activación (E_a) relacionada con la cinética de degradación en condiciones no-isotérmicas se calculó, mediante el método de Broido [19], en un intervalo de temperaturas que abarcó el pico relacionado a la derivada del análisis termogravimétrico (DTG), de igual manera para la mezcla PLLA/PCL se tuvieron en cuenta los dos picos asociados a la fases de los homopolímeros correspondientes; en la Figura 5 se presenta gráficamente el comportamiento de la E_a , aquí se puede apreciar que con la mezcla se redujo de manera marcada la E_a de la fase correspondiente a la PCL con respecto al valor calculado para el material puro, indicado por una línea constante a 253 kJ/mol en la Figura 5; vale la pena resaltar que este valor fue similar a los 232 kJ/mol reportados por Sivalingam & Madras [18] para la energía de activación de una policaprolactona igualmente de masa molecular alta. Así mismo, la incorporación adicional del almidón termoplástico contribuyó a decrecimientos graduales de este parámetro cinético con una tendencia que se asemejó a una exponencial negativa y que fue función de la cantidad de TPS incorporada.

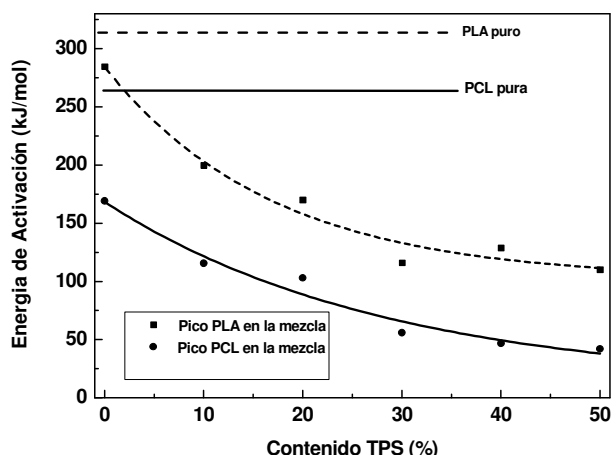


Figura 5. Energía de activación en función del contenido de almidón termoplástico de la mezcla PLLA-PCL-TPS.

Para la fase asociada al PLLA en la mezcla, el comportamiento fue similar al de la PCL, diferenciándose básicamente en que la proporción que se disminuyó con la mezcla binaria inicial fue menor. Exceptuando esto, la influencia de la incorporación del TPS afectó de la misma manera que al pico correspondiente a la fase rica en PCL. Como era de esperarse, en la mezcla ternaria el inicio de la pérdida de masa (*onset*) se desplazó hacia valores de menores temperaturas, siendo dicho descenso una función directa del porcentaje de TPS introducido. Esto se puede observar en el termograma de masa residual Vs temperatura presentado en la Figura 6.

3.5 Propiedades Mecánicas (ensayo de tracción)

La polilactida empleada se caracterizó por ser un material rígido y resistente, siendo el componente de mayor desempeño mecánico en la mezcla ternaria trabajada; obtuvo una resistencia, un módulo de elasticidad y una deformación en el punto de ruptura de 60 MPa, 3.6 GPa y 2.1 % respectivamente, por otro lado la policaprolactona evaluada presentó valores de 23.9 MPa, 0.38 GPa y > 390 % en la resistencia máxima, el módulo de elasticidad y la deformación en el punto de ruptura.

Al mezclar el PLLA con la PCL a la relación 70:30 en masa, la resistencia y el módulo de elasticidad disminuyeron a valores de 35 MPa y 1.88 GPa respectivamente, mientras que la deformación se incrementó de 2.15 a 180 %, con respecto al PLLA puro, tal como se muestra gráficamente en la curva (f) de la Figura 7.

Resultados similares fueron reportados por Liao &

Wu [10] y Chen *et al.* [20] para una mezcla binaria igualmente de 70:30 PLLA-PCL, así mismo Chen *et al.* [21] estudiaron este tipo de mezclas a diferentes contenidos de PLLA, encontrando que la PCL modificó el comportamiento mecánico de la mezcla generando mayor deformación pero colateralmente perjudicando su resistencia a la tracción.

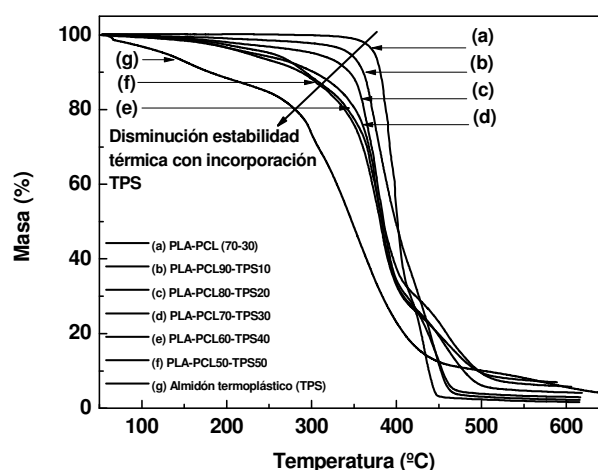


Figura 6. Análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas PLLA-PCL-TPS a diferentes contenidos de TPS.

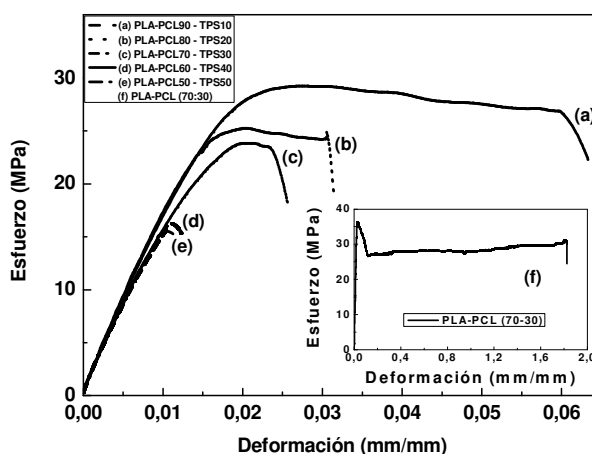


Figura 7. Curvas esfuerzo Vs deformación para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

El comportamiento mecánico de la mezcla PLLA/PCL se vio afectado negativamente por la incorporación del almidón termoplástico a todas las proporciones trabajadas, tal como se puede apreciar en las curvas de esfuerzo vs. deformación de las Figuras 7 (a) - (e). Los resultados experimentales indicaron que al menos para la resistencia y el

módulo de elasticidad, el descenso tendió a ser predominante lineal para contenidos de hasta el 40 % de TPS y que se generaron cambios de menor magnitud con incrementos adicionales del almidón termoplástico (hasta el 50 %), esto se puede ver en las gráficas de las Figuras 8 y 9.

El deterioro en las propiedades mecánicas de la mezcla binaria PLLA-PCL se debió en primer instancia a que el almidón termoplástico presenta una resistencia y un módulo de elasticidad a tensión muy bajos (1.4 y 43 MPa, respectivamente) [22] en comparación con el PLLA y la PCL. Además, como ya se había mencionado, es posible que la absorción de humedad de la fase de TPS contribuyera a la formación de una adhesión deficiente entre ésta y la mezcla binaria PLLA/PCL, que para efectos prácticos se puede considerar como de carácter hidrofóbico.

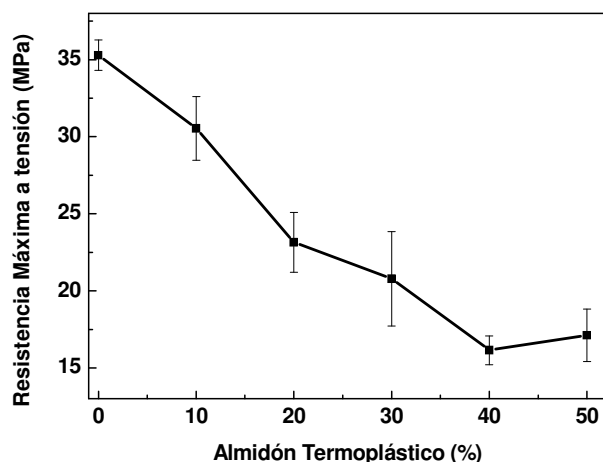


Figura 8. Resistencia a tracción para las mezclas ternarias PLLA-PCL-TPS a los diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

A diferencia de la resistencia y el módulo, que disminuyeron gradual y consistentemente, la deformación en el punto de ruptura de la mezcla ternaria presentó una caída muy notoria pasando de 180 a solamente un 6.2 % para el material con la menor incorporación de almidón termoplástico; a partir de este momento la reducción en este parámetro mecánico tendió a ser proporcional para los contenidos adicionales de TPS. En la Figura 10 se puede observar los cambios en la deformación para las diferentes proporciones de TPS trabajadas. En un trabajo similar Sarazin *et al.* [23] encontraron igualmente disminuciones en la deformación de la mezcla ternaria con el incremento en el contenido de

un almidón termoplástico preparado con 24 % de glicerol.

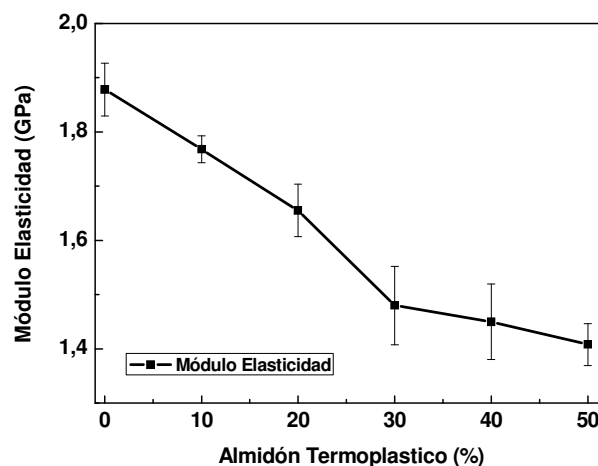


Figura 9. Módulo de elasticidad en tracción para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a los diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

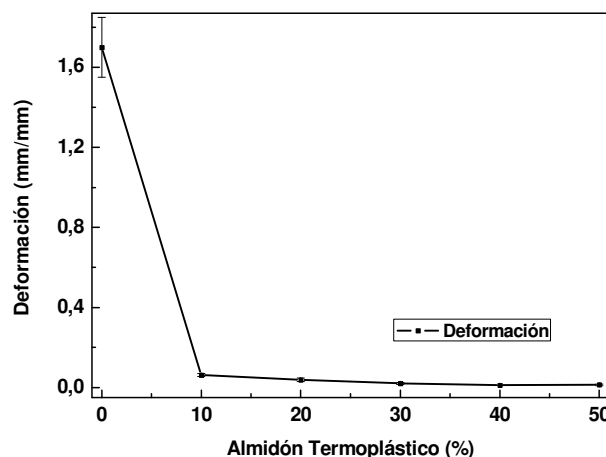


Figura 10. Deformación en tracción para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a los diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

En la Tabla 3 se presentan los valores experimentales encontrados para la resistencia máxima y el módulo de elasticidad a tracción de las mezclas a 0, 10, 20, 30, 40 y 50 % de TPS, de igual manera se presentan los valores de estos parámetros estimados a partir de la regla de mezclas.

Al comparar los datos es claro que la resistencia a la tracción, que es el parámetro más sensible a la calidad de la interface, disminuyó en mayor grado para los valores experimentales en comparación con el modelo de la regla de mezclas. En el caso del módulo de elasticidad los datos experimentales estuvieron ligeramente por encima de los valores

teóricos y esto se pudo deber en parte a que para este parámetro mecánico la morfología de la mezcla binaria favoreció para que hubiera una mayor contribución de las fases de PLLA y PCL que se caracterizaron por ser más rígidas con respecto al TPS, una situación de este tipo modifica el aporte ponderado en la regla de mezclas.

Tabla 3. Propiedades mecánicas a tracción para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS.

TPS (Fracción volumen)	Resistencia a tracción (MPa)		Módulo de elasticidad (MPa)	
	Regla de mezclas	Valores experim.	Regla de mezclas	Valores experim.
0	-	35,3 ± 1.0	-	1,88 ± 0.05
0.0878	32.3	30.5 ± 2.1	1.717	1.77 ± 0.02
0.1780	29.3	23.1 ± 1.9	1.551	1.66 ± 0.05
0.2707	26.1	20.8 ± 3.1	1.381	1.48 ± 0.07
0.3661	22.9	16.1 ± 0.9	1.206	1.45 ± 0.07
0.4642	19.6	17.1 ± 1.7	1.026	1.41 ± 0.04

Con el análisis de la mezcla ternaria de polilactida (PLLA), policaprolactona (PCL) y almidón termoplástico (TPS), se encontró que la incorporación del TPS redundó en la disminución de las propiedades mecánicas y térmicas de la mezcla binaria de PLLA y PCL. No obstante, las desventajas comentadas anteriormente, la presencia del TPS en la mezcla ternaria se constituye en un aporte desde el punto de vista de la reducción de costos y el acortamiento de los tiempos de biodegradación del material [10].

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y mecánica de las mezclas ternarias mostraron que el material resultó ser predominantemente inmiscible, es decir, no se encontró evidencia experimental que indicará miscibilidad entre sus tres componentes, de igual manera la incorporación del almidón termoplástico generó una reducción en las propiedades mecánicas a tracción y la estabilidad térmica de las mezclas ternarias.

De igual manera, con el TPS incorporado se afectó principalmente el grado de deformación a la ruptura del material, este fenómeno se debió principalmente a la poca adhesión interfacial que se pudo evidenciar

en las imágenes de microscopía electrónica de barrido y que revelaron la descohesión por las partículas dispersas de TPS que dificultaron que se pudiera conseguir mayores grados de deformación en la fase de la PCL, que fue el componente de mayor ductilidad en la mezcla.

Para la mezcla ternaria con menor incorporación de TPS, los valores obtenidos en la resistencia y el módulo de elasticidad a tracción fueron del orden de 30 Mpa y 1.8 GPa, respectivamente; siendo estos valores similares a los que se obtienen con materiales convencionales como el HDPE y el PP, en aplicaciones como embalaje de productos alimentarios y no alimentarios. Lo anterior sugiere que se podría explorar la posibilidad de usar la mezcla ternaria estudiada, en aplicaciones como empaques rígidos, ganando adicionalmente desde el punto de vista de la disminución en costos y la mayor biodegradación en condiciones de compostaje que se adquieren por la presencia del almidón termoplástico en la mezcla.

5. AGRADECIMIENTOS

El trabajo se llevó a cabo con el soporte del Centro de Investigación Científica de Yucatán de México, la Universidad del Valle y COLCIENCIAS de Colombia; adicionalmente, los autores expresan su agradecimiento a la empresa Industrias del Maíz por suministrar el almidón empleado y a la Q.I. Tanit Toledano por las micrografías de SEM.

6. REFERENCIAS

- [1]. Huang M, Yu J, Ma X. Polym. Degrad. Stab. 2005; 90: 501-507.
- [2]. Guan J, Eskridge K, Hanna M. Ind. Crops Prod. 2004; 22: 109-123.
- [3]. Villada H. Influencia de mezclas de almidón agro, perfil de temperatura y velocidad de tornillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón termoplástico, su caracterización fisicoquímica, mecánica, microestructural y comportamiento durante el almacenamiento, Tesis Ph.D. Cali (Colombia): Universidad del Valle, 2005.
- [4]. Lai SM, Don TM, Huang YC. J. Appl. Polym. Sci. 2006; 100: 2371-2379.
- [5]. Rosa DS, Lopes, DR, Calil MR. Polym. Test. 2005; 24: 756-761.
- [6]. Shin BY, Lee SI, Sub Y, Balakrishnan S, Narayan R. Polym. Eng. Sci. 2004; 44 (8): 1429-1438.
- [7]. Matzinos B, Tzerki V, Kontoyiannis C, Panayioutou C. Polym. Degrad. Stab. 2002; 77:

- 17- 24.
- [8]. Liao HT, Wu ChS. Mater. Sci. Eng. 2009; 515: 207-214.
 - [9]. Cesteros LC. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2004; 5 (3): 111-132.
 - [10]. Wu D, Zhang Y, Zhang M, Zhou W. Eur. Polym. J. 2008; 44, 2171-2183.
 - [11]. Broz ME, VanderHart DL, Washburn NR. Biomaterials. 2003; 24, 4181-4190.
 - [12]. Simoes CL, Viana JC, Cunha AM. J. Appl. Polym. Sci. 2009; 112, 345-352.
 - [13]. Ishiaku US, Pang KW, Lee WS, Ishack ZA. Eur. Polym. J. 2002; 38, 393-401.
 - [14]. Arberlaiz A, Fernández B, Valea A, Mondragón I. Carbohydr. Polym. 2006; 64, 224-232.
 - [15]. Acioli R. The effect of physical aging, Starch particle size, and Starch oxidation on thermal-mechanical properties of Poly(lactic acid)/Starch composites, Tesis Ph.D. Manhattan (Kansas). Kansas State University, 2006.
 - [16]. López-Rodríguez N, López-Arraiza A, Meaurio E, Sarasua JR. Polym. Eng. Sci. 2006; 46: 1298-1308.
 - [17]. Dell'Erba R, Groeninckx G, Maglio G, Malinconico M, Migliozi A. Polymer. 2001; 42: 7831-7840.
 - [18]. Sivalingam G, Madras G. Polym. Degrad. Stab. 2004; 84, 393-398.
 - [19]. Broido A. J. Polym. Sci., A-2. 1969; 7: 1761.
 - [20]. Chen L, Yang J, Wang K, Chen F, Fu Q. Polym. Int. 2010; 59: 1154-1161.
 - [21]. Chen Ch, Chueh JY, Tseng H, Huang HM, Lee SY. Biomaterials. 2003; 24: 1167-1173.
 - [22]. Mina J, Valadez A, Herrera P, Zuluaga F, Delvasto S. Dyna. 2011; 78 (166): 185-193.
 - [23]. Sarazin P, Li G, Orts WJ, Favis BD. Polymer. 2008; 49, 599-609.

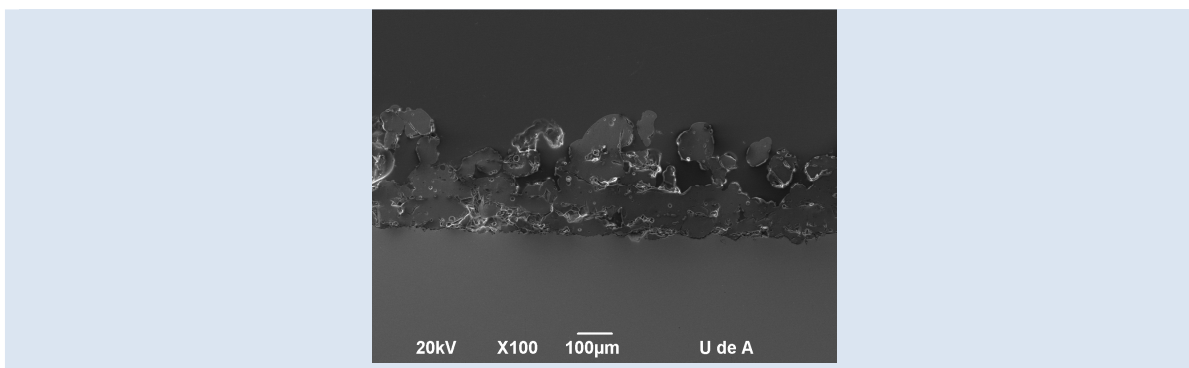
INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN EN LA POROSIDAD Y ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIOS DEL SISTEMA $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{CaO-}7\text{MgO}$ ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA

Raúl Correa¹, Mónica Monsalve^{1*}, Esperanza López¹, Francisco Bolívar¹, Fabio Vargas¹, Tatiana Ríos² y Andrea Muñoz².

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales. Universidad de Antioquia. Colombia

2: Industrias Médicas Sampedro. Colombia

* e-mail: emjma886@udea.edu.co



RESUMEN

Se estudió el efecto de la distancia de proyección y de la entalpía de la llama sobre la adherencia, la rugosidad superficial, la porosidad y la microdureza de recubrimientos de biovidrio del sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{CaO-}7\text{MgO}$ depositados sobre acero AISI 316L mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Como material de partida se utilizaron polvos micrométricos ($45\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$). La distancia entre la antorcha y el sustrato fue de 8 y 10 cm y la entalpía de la llama utilizada fue variada a partir de mezclas de acetileno:oxígeno de 1:1,5 y de 1:2 en volumen. Los recubrimientos obtenidos con la relación de gases 1:2 mostraron mejores propiedades físicas y mecánicas que los depositados con la relación 1:1,5, ya que con esta relación se generan splats homogéneos que se empaquetan más eficientemente formando una capa menos porosa. En lo que respecta a la distancia de proyección dos efectos contrarios fueron detectados: cuando se utiliza la relación $\text{C}_2\text{H}_2\text{:O}_2$ de 1:1,5 la reducción de la distancia aumenta las salpicaduras producidas por efecto de la temperatura excesiva de las partículas al momento del impacto con el sustrato y en consecuencia la estructura obtenida es más irregular, mientras que con la relación de gases de 1:2 la reducción de la distancia de proyección hace que las partículas lleguen al sustrato a una temperatura adecuada y por lo tanto, la estructura obtenida es más homogénea y el grado de cristalización del recubrimiento es mayor.

Palabras Claves: Biovidrio, Proyección Térmica por Llama, Recubrimientos Bioactivos.

INFLUENCE OF DEPOSITION PARAMETERS ON THE POROSITY AND ADHERENCE OF COATINGS SPRAYED BY COMBUSTION FLAME FROM $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{-CaO-}7\text{MgO}$ BIOGLASSES

ABSTRACT

It was studied the influence of both: the flame enthalpy and spray distance on the adhesion, the surface roughness, the porosity and the micro hardness of coatings elaborated by flame spraying from bioactive glass powders of the system $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{CaO-}7\text{MgO}$. Two acetylene-oxygen volumetric ratios: 1:1,5 and 1:2 were used to produce the flame; the distribution size particles of powders sprayed was between 45 and 75 μm ; the spray distances were 8 and 10 cm and AISI 316L steel was used as substrate. The coatings obtained using the 1:2 gas ratio showed both better physical and mechanical properties than those obtained by the 1:1,5 gas ratio due to their more homogeneous structure. Regarding to the spray distance, two opposite effects were detected: when a 1:1,5 $\text{C}_2\text{H}_2\text{:O}_2$ gas ratio was used, the temperature of melted particles was excessive producing splashing during the impact of these particles on the substrate and then the structure obtained in the coatings was more irregular and porous, while, using a 1:2 gas ratio the particles reached the substrate surface at an adequate temperature to produce a more homogeneous structure and a higher crystallization.

Keywords: Bioglass, flame thermal spray, bioactive coatings.

1. INTRODUCCIÓN

Los daños en los tejidos duros como los huesos, cadera, rodillas, dientes y tendones entre otros son cada vez más frecuentes en los seres humanos. El incremento en la necesidad de reemplazar partes del cuerpo enfermas o dañadas ha motivado numerosas investigaciones tendientes a desarrollar materiales que puedan dar respuesta a estas necesidades. Dentro de los materiales más estudiados se encuentran los cerámicos, los vidrios bioactivos, los biovidrios cerámicos, los compuestos bioactivos, los recubrimientos porosos y bioactivos [1]; siendo los vidrios bioactivos los que han mostrado mejor biocompatibilidad gracias a que pueden enlazarse directa y firmemente al hueso adyacente sin la formación de tejido fibroso a su alrededor [2].

A pesar de la gran flexibilidad en la composición y el excelente comportamiento biológico de los biovidrios, su utilización es limitada debido a que estos poseen unas bajas propiedades mecánicas, lo que restringe su uso a aplicaciones en las que no estén expuestos a grandes cargas o son utilizados como recubrimiento de aleaciones metálicas las cuales deben soportar el esfuerzo mecánico [3].

Las aleaciones de Titanio y Cobalto, así como algunos aceros inoxidable, se encuentran dentro de los materiales empleados con mayor frecuencia en cirugía ortopédica. En los países más desarrollados, el acero inoxidable es utilizado únicamente para implantes temporales debido a que presenta liberación de iones metálicos hacia los tejidos circundantes, produciendo especies reactivas de oxígeno (ERO) y daño en ADN, factores que aumentan el riesgo de aparición de tumores locales y fallas mecánicas del implante. Sin embargo, en países en vía de desarrollo el empleo del acero inoxidable para implantes permanentes es habitual, debido a su menor costo respecto a las aleaciones de titanio y de cobalto, a pesar de los inconvenientes que pueda presentar a largo plazo para la salud de los pacientes. Una estrategia utilizada para disminuir la liberación de iones es la modificación superficial de los implantes metálicos por medio de recubrimientos inorgánicos, cerámicos o vítreos. Estos recubrimientos sirven para dos propósitos: mejorar la osteointegración de los implantes y proteger el metal contra la corrosión de los fluidos del cuerpo así como a los tejidos de los productos de corrosión de las aleaciones [4-6].

Los metales recubiertos con materiales bioactivos han sido ampliamente usados como implantes, dentro de los cuales los recubrimientos de biovidrio toman cada vez más importancia, ya que estos exhiben un aumento sustancial en las fuerzas de adhesión interfacial en las primeras etapas de crecimiento, comparados con metales sin recubrimiento. La velocidad de crecimiento del hueso en la capa porosa del recubrimiento es acelerada por el cerámico bioactivo y la fuerza de la interfaz hueso-implante también se mejora [1].

La técnica que se reporta generalmente en la literatura para realizar estos recubrimientos es la proyección térmica por plasma [3, 7-10], la cual utiliza un jet altamente energético para fundir y proyectar las partículas y requiere de equipos muy sofisticados y costosos. Es por esta razón que en este trabajo se utilizó la técnica de proyección térmica por llama, en la que se emplea una energía calórica mucho más baja y por lo tanto, la descomposición y transformación del material de partida puede ser menor y adicionalmente, no requiere más que un gasto reducido en aparatos; además es la apropiada para producción individual y en serie y la instalación puede ser tanto fija como móvil.

La composición química seleccionada para la elaboración de los recubrimientos estudiados permite obtener desde materiales vítreos hasta vitrocerámicos en los que fases como la apatita y wollastonita pueden estar presentes cuando se trata a una temperatura adecuada. Tanto el vidrio amorfo como la vitrocerámica apatita-wollastonita son bioactivos. Es de esperar que el recubrimiento después de depositado mediante proyección térmica tenga una estructura vítrea pero realizándole un tratamiento térmico posterior el recubrimiento podría tornarse en un vidrio cerámico y por lo tanto, sus características funcionales son modificadas [7, 11], Canillo et al [12] trabajaron con recubrimientos de biovidrios pertenecientes al sistema $34 \text{ SiO}_2\text{-}16.2 \text{ P}_2\text{O}_5\text{-}44.7\text{CaO}\text{-}0.5 \text{ CaF}_2\text{-}4.6\text{MgO}$ (% en peso) depositados por proyección térmica por plasma atmosférico sobre sustratos de Ti-6Al-4V, después de realizarle un tratamiento térmico a 1123 K con una velocidad de calentamiento de 10K obtuvo tres fases apatita, wollastonita y dióxido [12].

Además de las fases cristalinas, la rugosidad superficial y la porosidad estructural son otros de los factores a tener en cuenta al momento de producir

materiales biocompatibles, pues el aumento de estas características físicas y estructurales mejora el contacto con los tejidos adyacentes.

El objetivo de este estudio fue el de obtener recubrimientos de biovidrio del sistema 31SiO_2 - $11\text{P}_2\text{O}_5$ - 51CaO - 7MgO por la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre acero AISI 316L y estudiar el efecto de la distancia de proyección y de la entalpía de la llama sobre la adherencia, la rugosidad superficial, la porosidad y la microdureza.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los polvos

El polvo utilizado como materia prima para depositar los recubrimientos fue preparado mezclando SiO_2 (99,8% en peso), CaO (99,95% en peso), MgO (99,95% en peso) y P_2O_5 (99,99% en peso), con etanol en un vaso de precipitados, la mezcla obtenida fue secada a 120°C por 14 horas. Todos los óxidos utilizados son marca Alfa Aesar. Posteriormente, la mezcla obtenida fue vertida en un crisol de platino y calentada en un horno eléctrico a 1600°C durante 3 horas hasta lograr su fusión total. Al material obtenido se le hicieron tratamientos térmicos a 900, 1000, 1100 y 1200°C durante una hora, a una velocidad de calentamiento de $4^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y posteriormente fue enfriado en el horno. Debido a la cinética del proceso y a la composición química se encontró que la wollastonita se formaba a 1200°C pero a esta temperatura desaparecía la hidroxiapatita y se encontraba solo whitlockita, wollastonita y cristobalita. A 1100°C se obtuvo un vitrocerámico constituido por witlockita, hidroxiapatita y dióxido, se decidió trabajar con este material ya que se obtuvo la fase hidroxiapatita y estudios realizados previamente han reportado que la fase cristalina dióxido aumenta la resistencia de las vitrocerámicas basadas en wollastonita [13].

Con el fin de obtener una distribución de tamaño de partícula entre 45 y 75 micrómetros, el vidrio fue molido en un molino centrífugo de bolas y posteriormente tamizado.

La distribución de tamaño de partícula se determinó mediante difracción por láser en un equipo Master Sizer 2000. Las fases contenidas en los polvos fueron determinadas mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro marca Rigaku Miniflex

con una fuente de radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40kV y 30 mA. Los picos detectados en el ángulo 2θ comprendido entre 5° y 70° fueron analizados utilizando el software X'Pert HighScore. La morfología de los polvos fue analizada con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV.

2.2 Proyección térmica por llama

Los polvos fueron depositados mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica utilizando la cámara Arete 1, provista de una antorcha Terodyn 2000, la cual permite controlar todos los parámetros del proceso de deposición. Como sustrato se utilizaron láminas circulares de acero AISI 316L de 17 mm de diámetro y 6 mm de espesor. Previo al proceso de proyección térmica, los sustratos fueron tratados con un chorro abrasivo de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), con el fin de aumentar su rugosidad superficial y con ello mejorar la adherencia con el recubrimiento. Posteriormente, estos sustratos fueron limpiados en un baño ultrasónico de etanol durante 5 minutos. La rugosidad obtenida en los sustratos fue de $4,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$.

Para la elaboración de los recubrimientos se variaron 2 de los parámetros del proceso de proyección térmica, ellos fueron la distancia de proyección y la relación en volumen del acetileno y del oxígeno, utilizados como gases de combustión. La presión de oxígeno y la del acetileno (C_2H_2) utilizadas para producir la llama fueron respectivamente 50 y 12 psi. La presión del aire utilizado para acelerar las partículas fundidas hacia el sustrato fue de 30 Psi. En la Tabla 1 se presentan los principales parámetros de la proyección térmica utilizada para la elaboración de los recubrimientos y el código asignado a cada una de las muestras.

2.3 Caracterización de los recubrimientos

La estructura de los recubrimientos depositados fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV. La adhesión se midió mediante la técnica pull off siguiendo la norma ASTM D4541 – 09. Como pegante se utilizó Loctite SuperBonder que tiene una resistencia a la fractura por tracción entre 17,2 y 27,6 MPa (2500 y 4000 psi). Para medir la dureza se usó un microdurómetro marca Shimadzu Seisakusho con punta piramidal de diamante, aplicando una carga de 1 N durante 15 segundos sobre la sección transversal del recubrimiento. La porosidad del

recubrimiento se determinó utilizando el software de análisis de imagen Scion y la rugosidad superficial se midió con un rugosímetro Mitutoyo SJ 201M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de los polvos

El polvo de biovidrio corresponde al sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{CaO}\text{-}7\text{MgO}$ (Porcentaje en moles). Las partículas que constituyen el polvo utilizado como materia prima para la elaboración de los recubrimientos tienen formas angulares causadas por la fractura de estos materiales durante su molienda. (Ver Figura 1).

En la Figura 2b se puede observar el difractograma del vitrocerámico obtenido después del tratamiento térmico a 1100°C , el cual está constituido por witlockite, hidroxiapatita y dióxido.

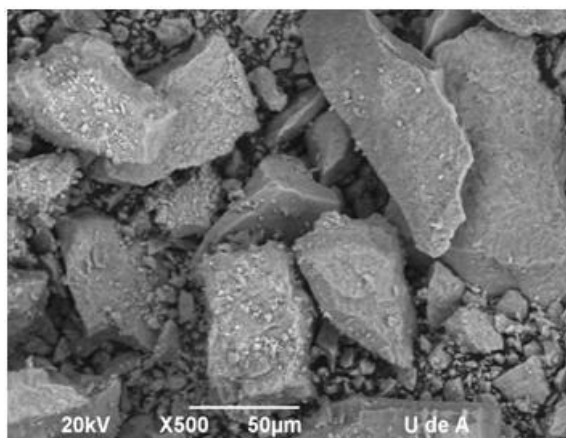


Figura 1. Morfología de las partículas de biovidrio utilizado como materia prima para elaborar los recubrimientos.

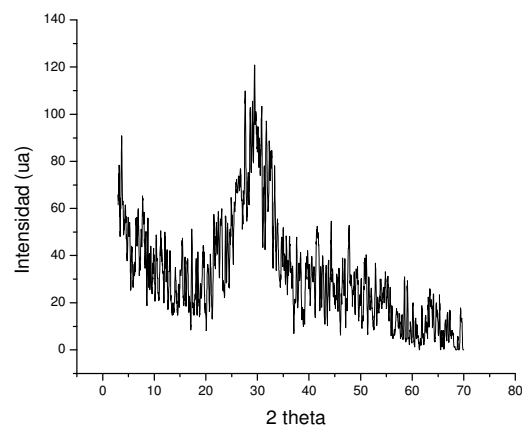
3.2 Caracterización del recubrimiento

3.2.1 Estructura

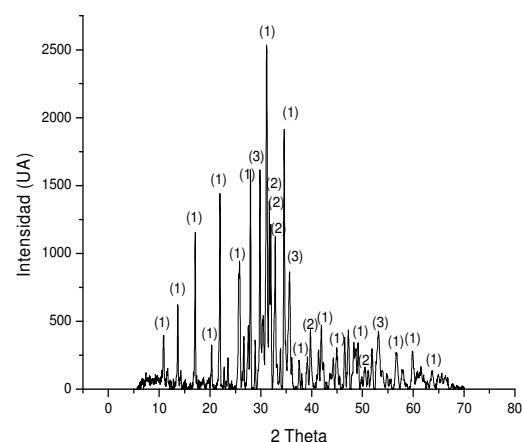
La estructura de los recubrimientos obtenidos está constituida por lamelas (láminas producidas por el impacto de partículas fundidas con el sustrato o con una capa de recubrimiento ya formada), por partículas parcialmente fundidas y por poros. En la Figura 3 y en la Tabla 2 se presenta respectivamente la estructura característica de estos recubrimientos y su porcentaje de porosidad.

La mayor porosidad de las muestras M3 y M4 (elaboradas con la relación $\text{C}_2\text{H}_2\text{:O}_2$ de 1:1,5) está asociada a la mayor temperatura de la llama producida con esta relación de gases, lo cual hace que las partículas al impactar con el sustrato o con

una capa previamente depositada experimenten una especie de salpicadura conocida como *splash*, que hace que las lamelas producidas sean más irregulares y que en consecuencia se generen más espacios vacíos o poros durante el apilamiento de ellas. Esto adicionalmente produce una mayor rugosidad superficial del recubrimiento. Por el contrario, en las muestras M1 y M2 la estructura es más homogénea debido a la menor temperatura de la llama producida con una relación $\text{C}_2\text{H}_2\text{:O}_2$ de 1:2. La Figura 4a ilustra el comportamiento de la temperatura de la llama oxiacetilénica en función de la relación en volumen de $\text{C}_2\text{H}_2\text{:O}_2$.



a)



b)

Figura 2. Espectros de difracción del biovidrio: a) Antes del tratamiento térmico b) Después del tratamiento térmico a 1100°C . (1) Witlockita, (2) Hidroxiapatita, (3) Dióxido.

Tabla 1. Parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos de vidrio bioactivo mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. *Flujo en condiciones estándar (presión de 50 psi para el oxígeno y de 12 psi para el acetileno).

Código de las muestras	Flujo de Gases (pie ³ /h)*		Distancia de Proyección [cm]	Relación en volumen de C ₂ H ₂ : O ₂
	Acetileno	Oxígeno		
M1	34	69	8	1:2,0
M2			10	
M3	42	63	8	1:1,5
M4			10	

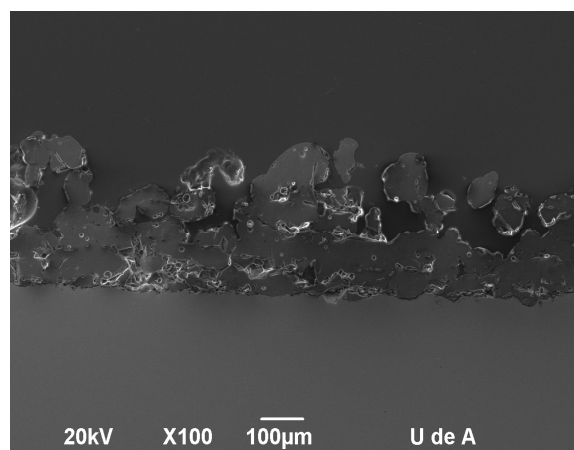
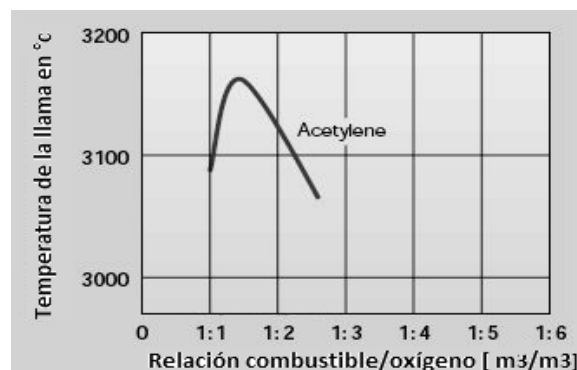


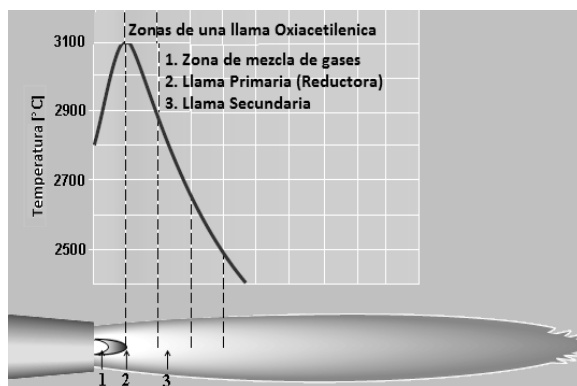
Figura 3. Estructura del recubrimiento depositado utilizando una relación en volumen de C₂H₂:O₂ de 1:1,5 y una distancia de proyección de 8 cm.

Entre los recubrimientos elaborados con la llama oxiacetilénica más caliente (muestras M3 y M4), la mayor distancia de proyección produce una menor porosidad debido a que durante el vuelo de las partículas en la llama, inicialmente éstas se calientan al pasar por su zona primaria y a medida que se alejan de ella se van enfriando (Ver Figura 4 b), lo que permite que a medida que aumenta la distancia de proyección, las partículas lleguen más frías al sustrato y por lo tanto, las salpicaduras producidas sean menores.

Cuando la temperatura de la llama utilizada para elaborar los recubrimientos es baja (relación C₂H₂:O₂ de 1:2), el aumento de la distancia de proyección puede hacer que las partículas lleguen muy frías al sustrato y en consecuencia, quedarán partículas parcialmente fundidas en la estructura, las cuales tienen una forma irregular que interrumpe el apilamiento homogéneo de las lamelas y por consiguiente se producen más espacios vacíos. Esta es la razón por la cual la porosidad en la muestra M2 es mayor que la de M1.



a)



b)

Figura 4. a) Temperatura de la llama obtenida con diferentes relaciones de Acetileno:Oxígeno b) Distribución de la temperatura en cada zona de la llama [14].

Los defectos estructurales no están relacionados solo con la técnica de depósito sino también con los polvos de partida [15], ya que en los recubrimientos elaborados a partir de polvos de geometría muy irregular o de bajo punto de fusión, como es el caso del biovidrio depositado, la aplicación de alto contenido de calor a las partículas puede ser contraproducente. Sin embargo, un efecto contrario se produce cuando el material proyectado es de alto punto de fusión.

3.2.2 Análisis de fases

Los resultados de la difracción de rayos X indican que a las condiciones a las que fueron depositados cada uno de los recubrimientos, se produce una pérdida de la cristalinidad que se había obtenido en los polvos de partida después del tratamiento térmico a 1100 °C. Los espectros de difracción de los recubrimientos presentados en la Figura 5 muestran que en el ángulo 2θ comprendido entre 20 y 35 grados se presenta un pico ensanchado el cual es característico de materiales amorfos. En este mismo rango se produce la mayor cantidad de picos de difracción en el polvo del biovidrio. (Ver Figura 2 b).

En la Figura 5 se puede observar que la distancia de proyección y la relación de gases juegan un papel muy importante en el grado de cristalinidad de los recubrimientos. En los recubrimientos M1 y M2 elaborados con una relación de $C_2H_2:O_2$ de 1:2, se produce una llama un poco más fría que la obtenida con la relación de 1:1,5 utilizada para depositar los recubrimientos M3 y M4. Las partículas depositadas con esta última relación de gases llegan al sustrato a mayor temperatura y por lo tanto la velocidad de solidificación y enfriamiento de los recubrimientos M3 y M4 es superior que la producida en las muestras M1 y M2. Estas últimas muestras son un poco más cristalinas, lo que se ve reflejado en el número de picos y de la intensidad de la fase whitlockita (que fue la única detectada). Esta fase se obtiene a una temperatura superior a la que se obtiene la fase apatita, las altas temperaturas generadas en la llama, la fusión parcial de las partículas y el enfriamiento rápido impiden la formación de cristales de apatita.

En cuanto a los recubrimientos depositados con la misma entalpía de la llama, pero con diferente distancia de proyección es evidente que en el recubrimiento M1 depositados con una llama de baja temperatura y a una baja distancia de proyección (8 cm) la cristalinidad del recubrimiento obtenido es mayor que la del M2 depositado a mayor distancia (10 cm), lo cual se debe a que en el sustrato sobre el cual se depositó la muestra M1 se produce una mayor temperatura por estar más cerca de la llama y por lo tanto, la velocidad de solidificación y el enfriamiento experimentado por las partículas al impactar con el sustrato es inferior que el generado en la muestra M2, favoreciendo la nucleación y crecimiento de algunos cristales. El

mismo efecto se presentó entre los recubrimientos M3 y M4.

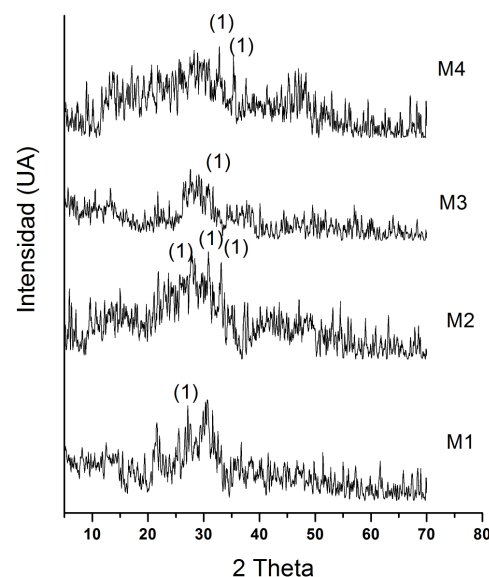


Figura 5. Espectros de difracción de los recubrimientos depositados. (1) Whitlockita.

Los materiales amorfos se obtienen comúnmente por la solidificación y el enfriamiento rápido de las partículas fundidas, debido a que en estas condiciones se reduce la movilidad de los átomos antes de que ellos se puedan empaquetar en un estado cristalino más favorable termodinámicamente. La velocidad de enfriamiento de la primera capa depositada es controlada por la rápida disipación de calor del sustrato metálico, mientras que en las capas depositadas posteriormente la velocidad de enfriamiento llega a ser mucho más baja ya que la conductividad térmica del biovidrio es menor que la del acero. Esto resulta en una mayor cristalización cuando la partícula fundida impacta sobre el recubrimiento depositado previamente [16].

3.2.3 Propiedades físicas y mecánicas del recubrimiento

Una de las propiedades más importantes que han de cumplir los recubrimientos es la de adherirse al sustrato la cual depende tanto de las características del recubrimiento como de la porosidad, grado de deformación de la partícula y presencia de fisuras así como de esfuerzos residuales en la interfaz sustrato/recubrimiento [17].

Tras el ensayo de adherencia se encontró que la

rotura del recubrimiento es adhesiva (en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento) y que la adhesión es gobernada principalmente por los fenómenos físicos que ocurren en las partículas sobrefundidas cuando éstas alcanzan la superficie del sustrato durante el proceso de proyección[18]. Los recubrimientos M1 y M2 depositados con una llama de baja temperatura (3120°C) obtenida a partir de una relación de $C_2H_2:O_2$ de 1:2 (Figura 4.a), tienen una mayor adherencia al sustrato que los recubrimientos M3 y M4 depositados con una llama de mayor temperatura (3170°C) obtenida con una relación $C_2H_2:O_2$ de 1:1,5. (ver Tabla 2). Las salpicaduras o *splash* producidas por el impacto de partículas muy calientes con el sustrato serían las responsables de la disminución en la adherencia, ya que producto de estas salpicaduras, el contacto y el anclaje de las lamelas al sustrato es menor.

En lo que respecta a los resultados de microdureza reportados en la Tabla 2 se pudo establecer que las durezas más altas se obtuvieron en las muestras M1

y M2 proyectadas con una relación de gases de $C_2H_2:O_2$ de 1:2, lo cual está asociado a la estructura menos porosa y a la mayor cristalinidad de estos recubrimientos.

Goller [10] fabricó recubrimientos de biovidrio 45S (45% SiO_2 , 6% P_2O_5 , 24.5% CaO , 24.5% Na_2O porcentaje en peso) por proyección térmica por plasma, determinó la adherencia bajo la norma ASTM C 633 y encontró un valor promedio de 8.56 ± 0.57 MPa, Bolelli et al [11] depositaron biovidrio (SiO_2 34%, CaO 44,7%, MgO 4.6%, P_2O_5 16.05%, CaF_2 0.5% porcentaje en peso) por la técnica de proyección térmica por llama de suspensiones a alta velocidad y encontraron una dureza Vicker a 25 gr de 2.42 ± 0.29 Gpa. López Sarte et al [19] utilizaron la técnica de proyección térmica por plasma para fabricar recubrimientos de biovidrio(Na_2O : 7–24%, K_2O : 2–8%, CaO : 9–20%, MgO : 0.1–2%, Al_2O_3 : 0.1–2%, SiO_2 : 46–63%, P_2O_5 : 4–8%) usaron para medir la porosidad un porosímetro de mercurio encontrando un valor de 22.4%.

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de los recubrimientos de biovidrio depositados.

Código del recubrimiento	Relación en volumen de $C_2H_2: O_2$	Espesor Promedio μm	% Porosidad	Rugosidad μm	Adherencia MPa	Dureza HV
M1	1:2	327	26	$21,51 \pm 2,39$	No disponible	$143,60 \pm 3,09$
M2		529	35	$21,80 \pm 2,04$	$5,51 \pm 0,43$	$135,69 \pm 2,75$
M3		304	44	$23,00 \pm 3,12$	No disponible	$123,86 \pm 1,78$
M4		469	39	$22,84 \pm 3,17$	$4,59 \pm 0,28$	$113,43 \pm 2,86$

4. CONCLUSIONES

Se elaboraron recubrimientos de biovidrio del sistema: $SiO_2-P_2O_5-(58-X) CaO -X MgO$ mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, variando la entalpía de la llama a partir de dos relaciones en volumen de $C_2H_2:O_2$ (1:1,5 y 1:2) y con dos distancias de proyección (8 y 10 cm). Los recubrimientos depositados con la relación de gases de 1:2 poseen mejores propiedades físicas (porosidad y rugosidad) y mecánicas (dureza y adherencia) que aquellos elaborados con una relación de 1:1,5; ya que en estos últimos la llama por ser más caliente transfiere mayor energía a las partículas sobre- fundiéndolas, lo que favorece la formación de salpicaduras (*splash*) cuando estas

partículas impactan con el sustrato, lo cual se ve reflejado en una mayor porosidad estructural, en un aumento de la rugosidad superficial y en una reducción de la adherencia con el sustrato. Así mismo, la alta temperatura alcanzada por las partículas proyectadas con la relación de $C_2H_2:O_2$ de 1:1,5 genera alta velocidad de solidificación y de enfriamiento lo que inhibe la formación de fases cristalinas. Todo lo anterior reduce la microdureza de las capas proyectadas con la llama de mayor temperatura.

En los recubrimientos elaborados con la relación en volumen de $C_2H_2:O_2$ de 1:2, la reducción de la distancia de proyección favorece las propiedades mecánicas tales como la dureza y la adherencia y

físicas como la porosidad y la rugosidad de los recubrimientos, puesto que la mayor velocidad y temperatura con la que arriban las partículas al sustrato reduce la porosidad. Así mismo la mayor temperatura del sustrato por su cercanía con la llama reduce el choque térmico de las partículas favoreciendo la formación de fases cristalinas, lo que se ve reflejado en un aumento de su microdureza. Por el contrario, en los recubrimientos elaborados con una relación de $C_2H_2:O_2$ de 1:1,5 la reducción de la distancia de proyección hace que las partículas arriben al sustrato aún más calientes, agudizando las salpicaduras y por lo tanto, haciendo que los recubrimientos sean más porosos y con una superficie más rugosa.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la Fundación para la promoción de la investigación y la Tecnología BANCO DE LA REPÚBLICA por la financiación del proyecto “Obtención y caracterización de polvos de biovidrios pertenecientes al sistema $SiO_2-P_2O_5-(58-X) CaO -X MgO$ para ser aplicados mediante proyección térmica” (Proyecto 2.563) y a la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto CODI Mediana cuantía “Obtención y caracterización de los polvos y de los recubrimientos en el sistema: $SiO_2-P_2O_5-(58-X) CaO -X MgO$ sobre aleaciones de Ti-6Al-4V y acero AISI 316L elaborados mediante proyección térmica por llama”. Código MDC09-1-02.

6. REFERENCIAS

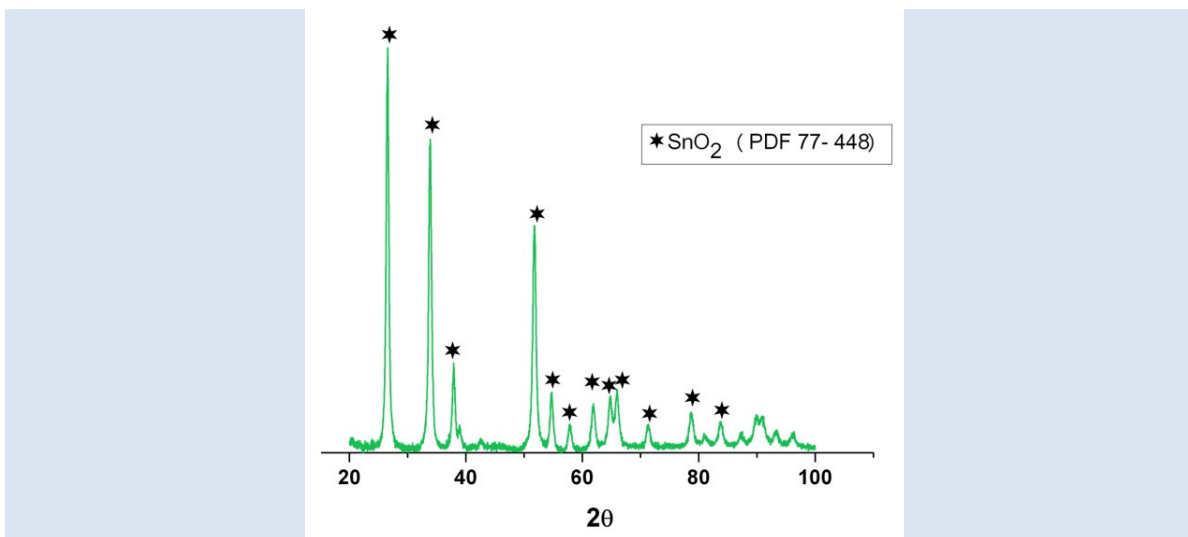
- [1]. Zeng Y.P, Jiang D.I, Werner J.P, Greil P. Mater Lett. 2002; 57: 463-468.
- [2]. Lee T.M., Chang E., Wang B.C., Yang C.Y. Surf Coat Tech. 1996; 79: 170-177.
- [3]. Helsen J.A, Proost J, Schrooten J, Timmermans G, Brauns E, Vanderstraeten J. J Eur Ceram Soc. 1997; (17): 147-152.
- [4]. Lopez-Esteban S, Saiz E, Fujino S, Oku T, Suganuma K, Tomsia A.P. J Eur Ceram Soc. 2003; 23: 2921-2930.
- [5]. Pareja A, Mejía P, Fernández M. Iatreia. 2007; 20 (1):12-20.
- [6]. López A.D. D.A, Ceré S. Caracterización Superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada., 2004.
- [7]. Cannillo V, Colmenares-ángulo J, Lusvarghi L, Pierli F, Sampath S. J J Eur Ceram Soc. 2009; 29:1665-1677.
- [8]. Verné E, Ferraris M, Ventrella A, Paracchini L, Krajewski A, Ravaglioli A. J Eur Ceram Soc. 1998; 18: 363-372.
- [9]. Lopez-Sastre A, Gonzalo-Orden J.M, Altónaga J.A.R, Altónaga J.R. Orden, Int Orthop.1998; 22: 380-383.
- [10]. Gultekin G. Ceram Int. 2004; (30):351-355.
- [11]. Bolelli G, Cannillo V, Gadow R, Killinger A, Lusvarghi L, Rauch J. J Eur Ceram Soc. 2009; 29:2249-2257.
- [12]. Cannillo V, Pierli F, Sampath S, Siligardi C. J Eur Ceram Soc. 2009; 29: 611-619.
- [13]. Salman S.M, Salama S.N, Darwish H, Mahdy E.A. Ceram Int.2010; 36: 55-61.
- [14]. Vargas F. Elaboration des couches ceramiques epaisses a structures micrometriques et nanometriques par projections thermiques pour des applications tribologiques.Thèse PhD. Limoges (France), Université de Limoges et Université d'Antioquia. 2010.
- [15]. Cannillo V, Colmenares-ángulo J, Lusvarghi L, Pierli F, Sampath S. J Eur Ceram Soc.2009; 29: 1665-1677.
- [16]. Fernández J, Gaona M, Guilemany J. J Therm Spray Tech. 2007; 16: 220-228.
- [17]. Latorre M.G. Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica. Tesis PhD. Barcelona (España): Universitat de Barcelona. 2007.
- [18]. Gaona M, Fernández J. Key Eng Mat. 2003; 254-256: 383-386
- [19]. G.-O.J. Lopez-Sastre S, Altónaga JA, Altónaga JR, Orden MA., Int Orthop 22 (1988) 4.

OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN EL SISTEMA $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$:
MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS

Carol J. Aguilar, Yasser H. Ochoa, Jorge E. Rodríguez-Páez

Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física - FACNED
Universidad Del Cauca. Calle 5 # 4 – 70. Popayán, Cauca/Colombia

* e-mail: carolaguilar@unicauca.edu.co ; yasser8a@gmail.com ; jnpaez@unicauca.edu.com



RESUMEN

Dada la importancia tecnológica de los óxidos de estaño, SnO_x , es de gran interés optimizar las condiciones de síntesis para obtener partículas con características predeterminadas, tanto en tamaño como en forma. Durante el desarrollo de este trabajo se estudió el efecto de las condiciones de síntesis de polvos cerámicos, utilizando el método de precipitación controlada. La caracterización estructural y física de los polvos cerámicos sintetizados se efectuó mediante Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Adicionalmente, para obtener información que permita conocer más sobre los mecanismos de formación de las partículas de óxido, se realizó la deconvolución de los espectros IR correspondientes a muestras solidas recolectadas durante diferentes etapas del proceso de síntesis.

Palabras Claves: Óxido de estaño, caracterización química, estructura.

OBTAINING OF TIN OXIDE IN THE SYSTEM $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$:
MECHANISM OF FORMATION OF PARTICLES

ABSTRACT

Given the technological relevance of the tin oxides, SnO_x , is of great interest to optimize the synthesis conditions to obtain particles predetermined characteristics, both in size and shape. During the course of this work we studied the effect of the synthesis conditions of ceramic powders, using the controlled precipitation method. The structural and physical characterization of synthesized ceramic powders was carried out by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Additionally, to obtain information to learn more about the mechanisms involved in the oxide particles formation, we performed the deconvolution of IR spectra for solid samples collected during different stages of synthesis process.

Keywords: Tin oxide, chemical characterization, structure.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de estaño SnO_2 es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica. El SnO_2 tiene una fase estable, conocida como casiterita, que presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo con parámetros de red $a = 4.737 \text{ \AA}$ y $C = 3.186 \text{ \AA}$. La densidad de este óxido tiene un valor de 6.95 g.cm^{-3} y su punto de fusión es de 1630°C [1]. El SnO_2 es un compuesto ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas, destacándose como catalizador [2], sensor de gases [3], y en la fabricación de varistores [4], conductores transparentes, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas, entre otras [5,6].

Debido a los requerimientos actuales, se han sintetizado polvos de SnO_2 para tener control tanto de la pureza química así como del tamaño, distribución y morfología de las partículas que lo conforman. Entre las diferentes técnicas se destacan sol-gel [7], spray pirolisis [8], magnetron sputtering [9], precursor polimérico [10] y precipitación controlada [11].

En este trabajo se sintetizó el SnO_2 , utilizando el método de precipitación controlada, se estudió la precipitación de SnO_2 a partir de soluciones acuosas de cloruro de estaño, utilizando como precipitante hidróxido de amonio, NH_4OH . Con base en las curvas de valoración potenciométrica se determinaron las diferentes etapas del método de síntesis y se analizaron los procesos fisicoquímicos que ocurren durante la adición del precipitante. Finalmente, los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para sintetizar el óxido de estaño, se prepararon soluciones acuosas con diferentes concentraciones del precursor de estaño, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt 99.6%), con 0.1M de HNO_3 (Carlo Erba 99%). Las soluciones se agitaron constantemente a 200 r.p.m. y posteriormente se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH - Mallinckrodt 28%), a una velocidad de 0.034 mL/s. A medida que se adicionó el NH_4OH al sistema, se registraron el pH y la conductividad específica del sistema, obteniéndose así las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema de estaño, curvas que se utilizaron para obtener información del valor más adecuado de pH

al que se debería llevar el sistema. La suspensión obtenida se dejó envejecer durante quince días, y al gel obtenido se le realizó una etapa de lavado para eliminar impurezas o especies químicas, por ejemplo los aniones que acompañaban al Sn en el precursor; el lavado del sistema se realizó cuatro veces utilizando para ello una solución acuosa con dietilamina, en una concentración 0.05M. El sólido húmedo se secó en una estufa a 70°C , durante 48 horas, y luego se maceró en un mortero de ágata; el polvo obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), equipo Philips PW1710 y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), equipo Termo Nicolet IR200.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Curvas de valoración

3.1.1 Valoración potenciométrica

En la figura 1 se muestra la curva de valoración potenciométrica que se obtuvo para una solución 0.3M de cloruro de estaño, con 0.1M de HNO_3 , al adicionarle NH_4OH de manera controlada. Considerando el cambio de pendiente de la curva, son evidentes 4 regiones.

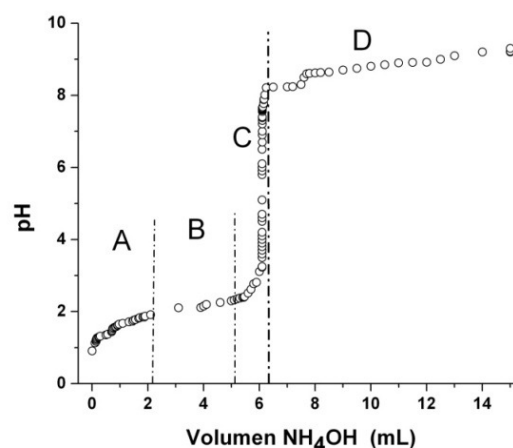


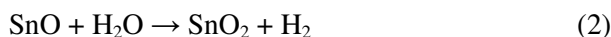
Figura 1. Curva de valoración potenciométrica del sistema SnCl_2 0.3M/0.1M HNO_3 .

La zona A representa, principalmente, las reacciones de neutralización de las especies ácidas y las de hidrólisis de los complejos de estaño. Por otro lado, como el NH_4OH es una base débil, puede favorecer la precipitación de cloruros básicos de estaño a través de reacciones del siguiente tipo [1,12]:



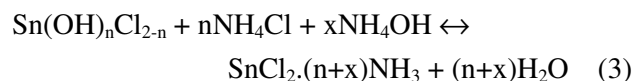
En la zona B de la curva no se observan cambios apreciables del pH lo que indica un alto consumo del OH⁻ suministrado por el hidróxido de amonio. En esta zona debe propiciarse, principalmente, la formación de especies poli-nucleares del tipo [Sn₂(OH)₂]²⁺, [Sn₃(OH)₄]²⁺ y [(OH)₂SnO(OH)₂]²⁻, como resultado del desarrollo de las reacciones de condensación de las especies de estaño hidrolizadas [1,12].

Las especies poli-nucleares, que se forman principalmente en la región B de la curva, interactúan para dar origen a los embriones y núcleos de la fase sólida [13]. Es de esperar, según la literatura [14], que a un valor de pH 2 precipite el SnO pero como existen otras especies en el sistema el óxido debe formarse a un pH mayor; la casiterita, SnO₂, se produciría a través de la siguiente:



En la zona C ocurre un incremento abrupto del pH indicando la formación de complejos polinucleares, compuestos de estaño que conforman los núcleos de fase sólida disminuye notablemente.

En la zona D se presenta la saturación del sistema. Los fenómenos más importantes que ocurren en esta zona son: redisolución de la fase sólida, formación de complejos a través de reacciones del siguiente tipo [12]:



y la conformación de aglomerados de nanopartículas.

3.1.2 Valoración conductimétrica

En la figura 2 se observa la gráfica de la variación de la conductividad específica en función del volumen de NH₄OH adicionado al sistema 0.3M de SnCl₂. En ella se distinguen cuatro regiones. La región 1, relacionada con la zona A de la curva potenciométrica (figura 1) y que correspondería a la neutralización del sistema.

Considerando la forma que presenta la región 2 de la curva, ésta representaría la valoración de grupos superficiales de naturaleza ácido débil con una base débil. Ya que los compuestos intermedios de estaño, y por lo tanto los núcleos de la fase sólida, se formarían en esta región (zona B de la curva de

valoración potenciométrica), el número de iones en disolución se incrementaría ocasionando un aumento de la conductividad. La región 3, relacionada con la zona C de la curva potenciométrica, debe contener información sobre el proceso de nucleación, formación y crecimiento de los núcleos, y disminución de las reacciones de policondensación. La región 4 estaría relacionada con la zona D de la curva de la figura 1 y representaría la valoración del exceso de la base adicionada (zona de saturación). De las curvas 1 y 2 se define el pH de trabajo más adecuado, que debería encontrarse en la zona C de la figura 1, o en la región 3 de la figura 2; se decidió tomar el valor de pH correspondiente a un volumen de 6.5 mL adicionado al sistema, o sea un valor de pH 4.2.

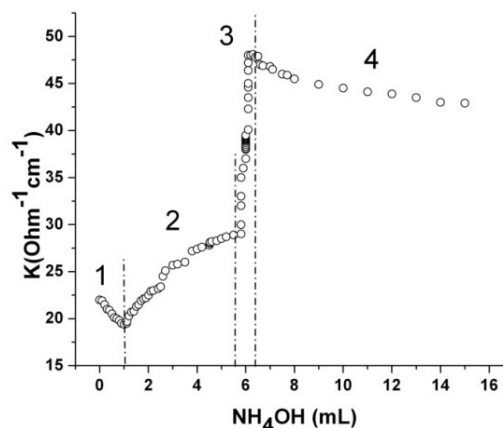


Figura 2: Curva de valoración conductimétrica del sistema SnCl₂ 0.3M/HNO₃

3.2 Estudio del efecto de envejecimiento de la suspensión de estaño

Para realizar este estudio se utilizó la suspensión conformada a un valor de pH 4.2. Los espectros IR correspondientes a muestras sólidas del precursor, SnCl₂·H₂O, y las obtenidas de la suspensión después de adicionar hidróxido de amonio, y alcanzar el valor de pH de trabajo (pH 4.2), y de la suspensión envejecida quince días, se muestran en la figura 3.

Las bandas que predominan en las diferentes muestras, durante las diferentes etapas del proceso de síntesis, son las que corresponden al enlace Sn-OH (430-450 cm⁻¹) y las asociadas a las vibraciones de tracción de los grupos hidroxilo así como del agua adsorbida (3190 y 1630 cm⁻¹) [15]. Además, se observan bandas correspondientes al NH₄⁺ (1458 cm⁻¹)

¹), del NH_4Cl , a algunos estannitos o estannatos formados, así como al ión nitrato NO_3^- (1380 cm^{-1}), que puede existir en la red [15]. Las bandas por debajo de los 900 cm^{-1} son asociadas a grupos funcionales que contienen estaño: Sn-O, O-Sn-O y Sn-OH, principalmente, y que existen en las sales hidratadas formadas; estas bandas corresponden a enlaces que forma el estaño con otras especies y es por lo tanto la zona que da más información sobre la naturaleza de los complejos de estaño que existen en el sistema [12, 15, 16].

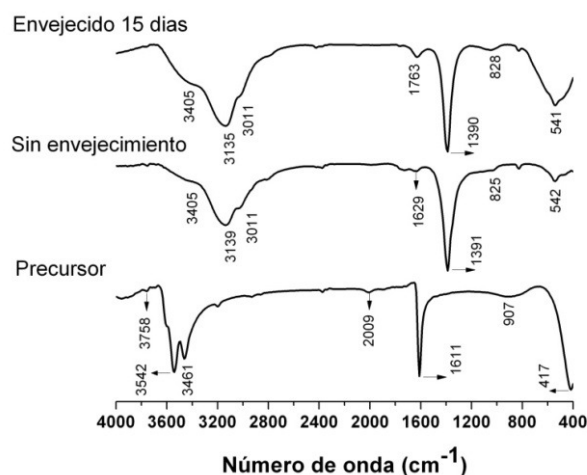


Figura 3. Espectros IR correspondientes al $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, precursor de estaño y a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4\text{OH}$ tomadas el primer día de la conformación de la suspensión, y envejecida 15 días (valor del pH de trabajo 4.2).

Para tener una información más precisa sobre la evolución de los grupos funcionales asociados a los complejos de estaño durante el envejecimiento del sistema, se realizó la deconvolución del espectro IR para dos zonas del mismo: zona 1, entre 400 y 800 cm^{-1} , y zona 2, entre 3000 a 3650 cm^{-1} , donde se ubican las bandas más representativas de estos complejos. La figura 4 ilustra la evolución de las bandas fundamentales en la zona 1, bandas atribuidas a los grupos funcionales que contienen estaño [11]; correspondientes a las muestras del primer día de preparación y al último día de envejecimiento. Estas porciones de espectro, y su deconvolución, son diferentes y hacen más evidente la presencia del grupo funcional Sn-O [12]: banda 541 cm^{-1} , $\nu(\text{Sn-O, terminal})$, y la banda ubicada a 658 cm^{-1} que se pueden asociar a la vibración fundamental $\nu(\text{Sn-O})$.

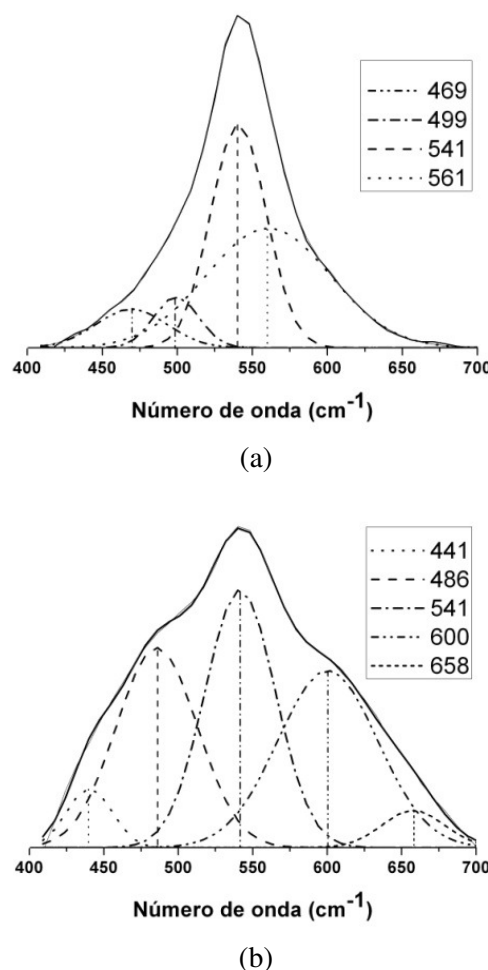


Figura 4. Deconvolución de la banda espectral de la zona 1 (entre 400 y 800 cm^{-1}) correspondiente a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4\text{OH}$: (a) sin envejecer y (b) envejecido 15 días (pH 4.2).

En la figura 4(b) aun está presente la banda a 541 cm^{-1} y la banda a 658 cm^{-1} es intensa, la cual se asocia a la vibración fundamental $\nu(\text{Sn-O})$. Otro resultado interesante es que para la muestra envejecida, la vibración planar del oxígeno $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ presenta una intensidad importante.

La figura 5 ilustra la evolución de las bandas deconvolucionadas en la zona 2, bandas atribuidas a los grupos funcionales que contienen OH, entre ellos los de estaño y agua [11]. Observando la evolución de estas se puede obtener información sobre los complejos de Sn-OH que existen en las muestras para los diferentes pH estudiados. Las bandas entre 2500 a 3650 cm^{-1} se asocian a los enlaces Sn-OH y H-O [11,12], tal que al primero se pueden asociar las bandas entre $2915\text{--}3117\text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH}, \text{puente})$, para la muestra sin envejecimiento, y entre $2970\text{--}3119\text{ cm}^{-1}$, para la muestra envejecida durante 15 días. Al segundo grupo funcional se le puede asociar a la banda ubicada a 3422 cm^{-1} $\nu(\text{OH}\cdots\text{O}, \text{puente})$, para la muestra sin envejecimiento, y a 3405 cm^{-1} para la muestra envejecida. Los resultados muestran que con el envejecimiento se fortalece el enlace Sn-OH, bandas entre $2915\text{--}3119\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH}, \text{puente})$, y la presencia de hidroxilos superficiales en el sistema, bandas entre $3405\text{--}3541\text{ cm}^{-1}$.

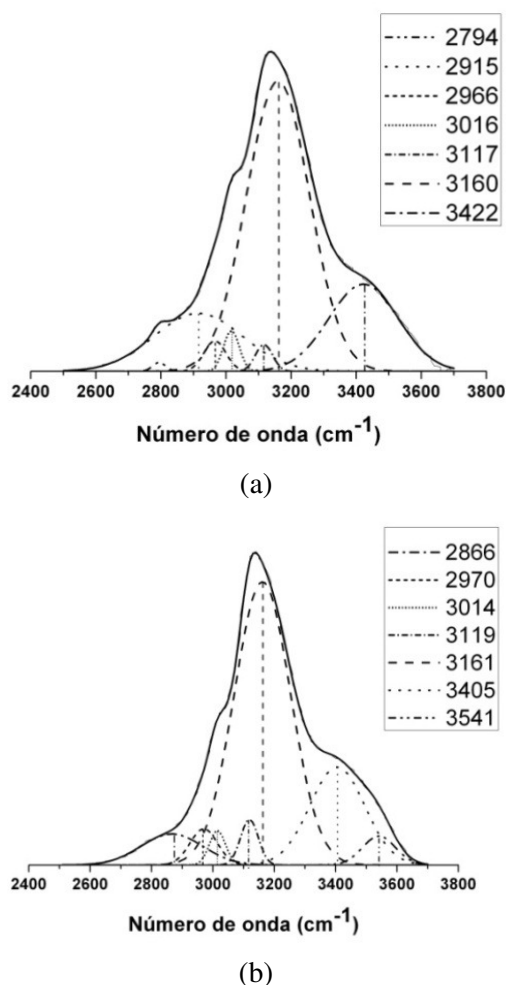


Figura 5. Deconvolución de la banda espectral de la zona 2 (entre 3000 y 3650 cm^{-1}) correspondiente a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{OH}$: (a) sin envejecer y (b) envejecido 15 días (pH de 4.2).

En la figura 6(a) se muestra el difractograma correspondiente al sólido del sistema obtenido a pH 4.2, sin envejecer, donde se indican las principales fases cristalinas presentes en la muestra.

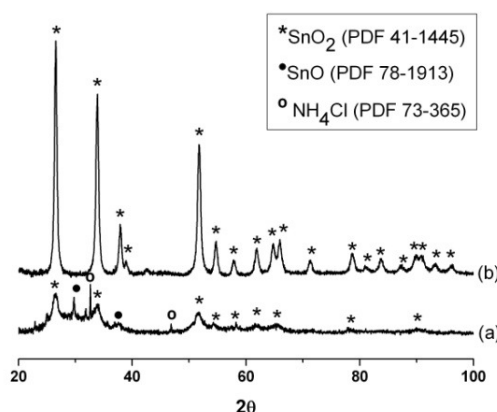


Figura 6. Difractograma de rayos X correspondiente a una muestra sólida del sistema $\text{SnCl}_2\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{OH}$: (a) obtenido a pH 4.2, sin envejecer, y (b) lavada con una solución de dietilamina 0.5M, tratada térmicamente a 500°C .

Observando el difractograma de rayos X de la figura 6 se evidencia la presencia de las dos fases del óxido de estaño, romarchita (SnO) y casiterita (SnO_2). Adicionalmente están presentes los compuestos de cloruro de estaño con amonio, hidratado, y la hidro-romarchita. Estos resultados confirman las reacciones químicas propuestas en las ecuaciones 4 a 6 de este artículo, parte importante del mecanismo que permite la formación de partículas de óxido de estaño.

3.3 Efecto del lavado y del tratamiento térmico

Con el fin de obtener el óxido de estaño, los polvos cerámicos envejecidos en su líquido madre fueron sometidos a lavado y tratamiento térmico. En la figura 7 se observan los espectros IR correspondientes a una muestra sólida del sistema $\text{SnCl}_2\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{OH}$, pH 4.2, lavada cuatro veces con una solución 0.05 M de dietilamina y tratada térmicamente a 500°C . En los espectros se pueden observar bandas a 624 , 635 y 546 cm^{-1} , correspondientes al óxido de estaño [18], muy bien definidas y que evidencian la cristalización del SnO_2 . Además, se observa que al lavar la muestra la banda ubicada a $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ desaparece. Esta banda puede asociarse a la presencia de nitratos, provenientes del HNO_3 que se utilizó para aumentar la disociación del precursor de estaño, y de compuestos de cloruro, por ejemplo cloruro de amonio, presentes en la muestra, tal como lo indican los resultados de espectroscopia IR, figura 3, y DRX, figura 6. Esto evidencia que el lavado del

sólido con la solución de dietilamina 0.05M fue muy efectivo para eliminar impurezas del sistema (Figura 7). Por otro lado, considerando que en la muestra tratada a 500°C debe existir SnO_2 como fase cristalina mayoritaria [15,17], si se comparan los espectros IR correspondientes a la muestra sólida lavada y la tratada térmicamente (figura 7), se puede concluir que en la primera debe existir SnO_2 en buena cantidad.

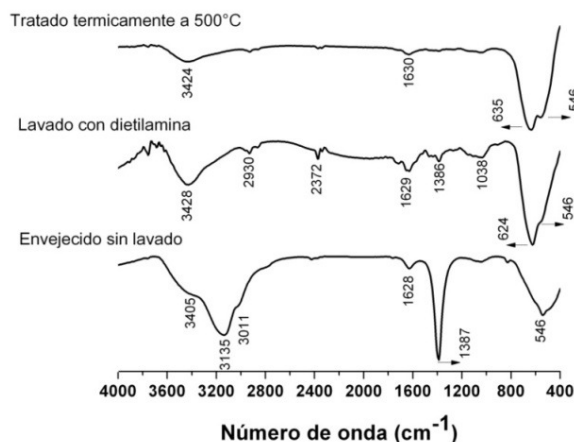


Figura 7. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ envejecidas durante quince días, lavadas con una solución de dietilamina 0.05 M y posteriormente tratadas a 500°C (valor de pH 4.2.)

También se analizó la evolución de los grupos funcionales asociados a los complejos de estaño, durante el lavado y tratamiento térmico, realizando la deconvolución de las regiones de los espectros IR de la figura 7, entre 400 a 800 cm^{-1} y entre 3000 a 3650 cm^{-1} . La figura 8 ilustra la deconvolución de las bandas de la zona 1, que se atribuyen a los grupos funcionales que contienen estaño [11]. En los espectros deconvolucionados (figura 8) se observa la presencia, principalmente del grupo funcional Sn-O [12]: bandas a 555 y 573 cm^{-1} asociadas a la vibración fundamental $\nu(\text{Sn-O, terminal})$, y a 624 y 656 cm^{-1} correspondientes al modo $\nu(\text{Sn-O})$, mientras que la ubicada a 667 cm^{-1} se asocia a la vibración fundamental $\nu(\text{O-Sn-O})$.

Observando los resultados de la figura 8 se puede concluir que utilizando la espectroscopia IR es posible determinar el grado de cristalización de la muestra. Como se mencionó anteriormente, observando los espectros de la figura 6 se puede considerar la presencia de SnO_2 en la muestra lavada pero, observando la figura 8, es evidente

diferencias entre los enlaces O-Sn-O y Sn-O (desplazamiento de la ubicación de las bandas) que existen en las dos muestras; es de esperar que la muestra tratada a 500°C contenga SnO_2 mas cristalizado y por lo tanto más estable térmicamente.

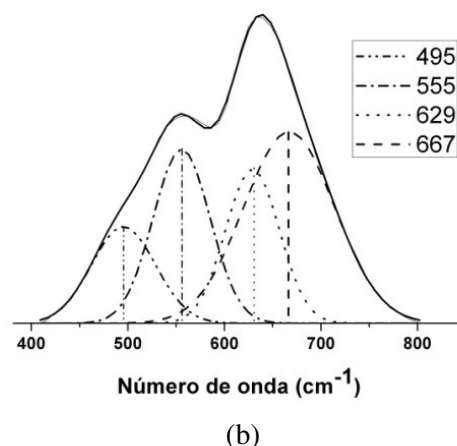
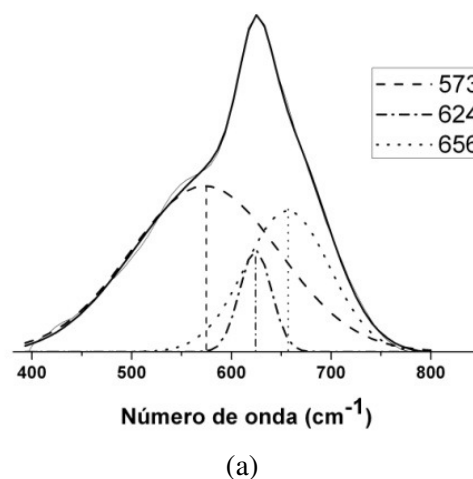


Figura 8. Deconvolución de la banda espectral de la zona 1 (entre 500 y 800 cm^{-1}) correspondiente a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{CH}$ envejecida y lavada con dietilamina (a) y posteriormente tratada térmicamente a 500°C (b), para un valor de pH de 4.2

En la figura 9 se muestra la deconvolución de la banda espectral de la zona 2 correspondiente a muestras sólidas envejecida y lavada (figura 9(a)), y posteriormente tratada a 500°C (figura 9(b)). Estos espectros no se observan grandes diferencias, son muy similares.

En la figura 6(b) se muestra el difractograma correspondiente al sólido lavado cuatro veces con dietilamina y luego tratado térmicamente a 500°C. Este difractograma indica que la fase cristalina más

importante es la casiterita, SnO_2 , resultado coherente con los obtenidos con espectroscopia IR, figura 7, donde las bandas más intensas correspondían a los enlaces O-Sn-O y Sn-O. El desplazamiento de las bandas, así como la variación en su intensidad que se observa en los diferentes espectros IR, figuras 3-5 y 7-9, se pueden atribuir a la variación tanto en el tamaño como en la morfología de la partícula, tal como ocurre en otros sistemas [18].

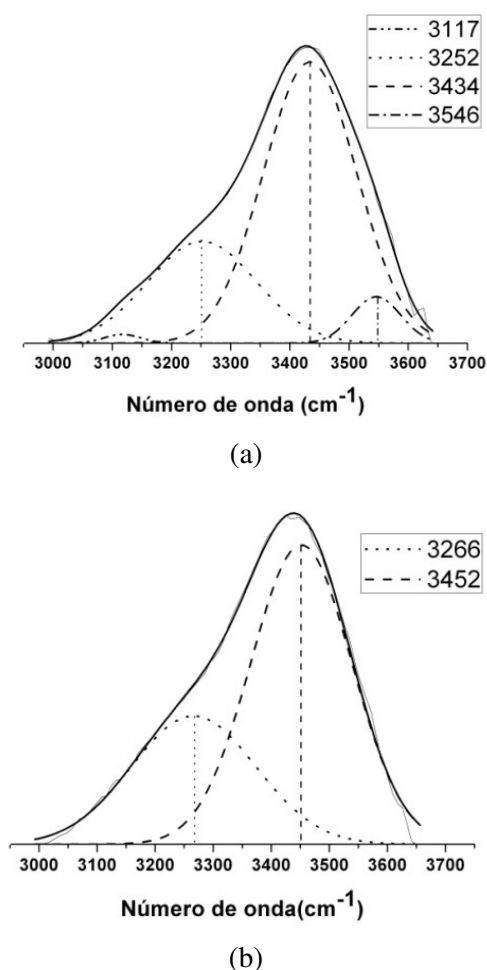


Figura 9. Deconvolución de la banda espectral de la zona 2 (entre 3000 y 3650 cm^{-1}) correspondiente a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ envejecida y lavada con dietilamina (a) y posteriormente tratada a 500 °C (pH 4.2).

4. CONCLUSIONES

El Método de precipitación controlada usado en este proyecto permitió sintetizar polvos cerámicos de óxido de estaño, fase casiterita. Utilizando espectroscopia IR se determinó la evolución de los

grupos funcionales durante las diferentes etapas del proceso. La deconvolución de las bandas espectrales en ciertas regiones donde prevalecen las que estarían asociadas a los enlaces del Estaño, permitió determinar el desplazamiento de las bandas fundamentales de los enlaces Sn-O y O-Sn-O, así como el aumento y disminución de su intensidad, comportamiento que indican el fortalecimiento o debilitamiento de los mismos. Los resultados muestran que los enlaces Sn-O y O-Sn-O se van fortaleciendo con el envejecimiento del sistema y el tratamiento térmico al que fue sometido el sólido precipitado. Los resultados de DRX confirman lo anterior. Esta información es importante para establecer el mecanismo que permitiría explicar la formación de las partículas.

5. AGRADECIMIENTOS

A la VRI de la Universidad del Cauca por la financiación del proyecto ID 2731 y su apoyo logístico. Y. Ochoa agradece a COLCIENCIAS la beca de Joven Investigador que le otorgó y que le ha permitido su participación activa en este proyecto.

6. REFERENCIAS

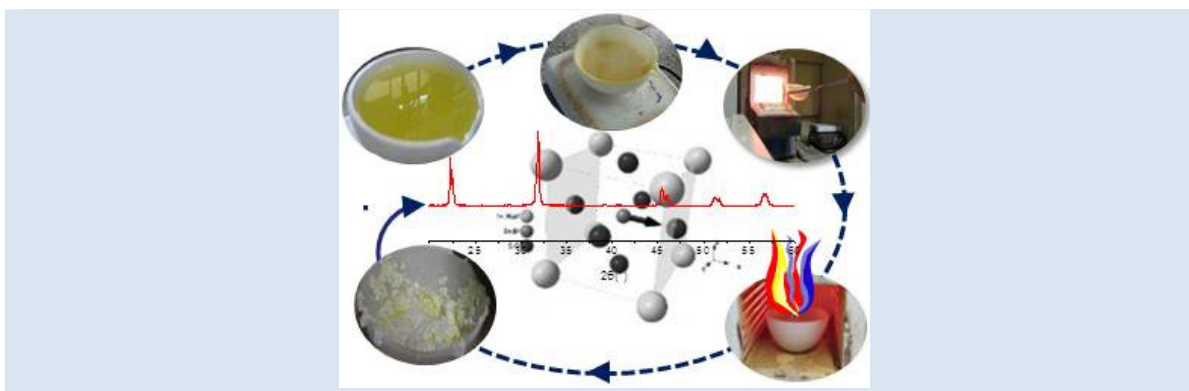
- [1]. Serrini P., Briois V., "Chemical composition and crystalline structure of SnO_2 thin films used as gas sensor", *Thin Solid Films*. 1997; 304 (1-2): 13-122.
- [2]. Ararat C., Rodríguez-Páez J.E., Vargas L., Ramirez A., Urresta J.D., " SnO_2 como catalizador y soporte de Ni y Sn en la alcoholisis del aceite de palma", *Dyna*. 2011; 165: 176-182.
- [3]. Montenegro A., Rodríguez-Páez J.E., "Uso de Métodos Químicos para la Obtención de Sensores de Gas del Sistema Sn-Sb", *Dyna*. 2007; 151: 97-105.
- [4]. Marques V., Influência do Óxido de Cromo nas Propriedades Varistoras do Óxido de Estanho, Tesis M.Sc., Universidade Estadual Paulista, Araraquara (Brasil), 2003.
- [5]. Yang F., Stephen R. F., "Organic Solar Cells Using Transparent $\text{SnO}_2\text{-F}$ Anodes", *Adv. Mater.* 2006; 18: 2018-2022.
- [6]. Deok-Woo H., "Texture, Morphology and Photovoltaic Characteristics of Nanoporous F: SnO_2 Films", *Journal of Electrical Engineering & Technology*. 2009; 4, (1): 93-97.
- [7]. Manea E., Budianu E., M. Purica, C. Podaru, A. Popescu, I. Ernica, " SnO_2 Thin Films Prepared by Sol Gel Method for "Honeycomb" Textured Silicon Solar Cells", *Romanian Journal of*

- Information Science and Technology*. 2007; 10: 25-33.
- [8]. Vadivel K., Arivazhagan V., Rajesh S., "Mn Doped SnO₂ Semiconducting Magnetic Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method", *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2011; 2 (4): 1-5.
 - [9]. Lee S., "Synthesis and characterization of SnO₂: Sb film by dc magnetron sputtering method for applications to transparent electrodes", *Physica Scripta*. 2007; 312.
 - [10]. Batista P. D., Mulato M., Graeff C. F. de O., "SnO₂ Extended Gate Field-Effect Transistor as pH Sensor", *Brazilian Journal of Physics*. 2006; 36 (2A): 478-481.
 - [11]. Ararat C. E., Montenegro A., Rodríguez-Páez J. E., "Efecto de la Naturaleza del Precursor sobre las Características de las Nanopartículas de SnO₂ Sintetizadas", *Quim. Nova*. 2007; 30, (7): 1578-1583.
 - [12]. Amalric-Popescu D., Bozon-Verduraz F., "Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂", *Catalysis Today*. 2010; 70: 139-154.
 - [13]. Huamán F., Reyes L., "Detección de vapor de etanol por modificación de la conductividad eléctrica del dióxido de estaño", *TECNIA*. 1998; 8: 77-83.
 - [14]. Ponce M., Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO₂, Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del plata, Mar del Plata (Argentina), 2005.
 - [15]. Ararat C., Mosquera A., Parra R., Castro M.S., Rodríguez-Páez J. E., "Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route", *Materials Chemistry and Physics*. 2007; 101: 433-440.
 - [16]. Ortiz A., Mendoza M., Rodríguez-Páez J. E., "Naturaleza y Formación de los Complejos Intermedios del Sistema SnCl₂ - NH₄OH - H₂O", *Materials Research*. 2001; 4 (4): 265-272.
 - [17]. Ávila H.A., Rodríguez-Páez J. E., "Solvent effects in the synthesis process of tin oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009; 355: 885-890.
 - [18]. Farmer V. C., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society: London, 1974; 10: 185-186.

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE POLVOS CERAMICOS DE $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ OBTENIDOS POR EL METODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN*Oscar R. Anaconda¹, Ducinei Garcia², Ruth H.G.A. Kiminami³, Claudia F.V. Raigoza^{*}*

1: Universidad del Cauca, Dpto. de Física, Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, Popayán, Colombia. 2: Universidade Federal de São Carlos, Dpto. de Física, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), São Carlos, SP, Brasil. 3: Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil.

** e-mail: gure@unicauca.edu.co*



RESUMEN

En este trabajo se discute cómo influye la temperatura en la obtención de polvos cerámicos monofásicos y de tamaño nanométrico con composición $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), sintetizados por el método de combustión. Fueron usados como fuentes de cationes: K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ y una mezcla de urea/glicina en relación 50/50 como combustible. La solución que contiene precursores y combustible fue colocada en un horno precalentado, donde se realizó la combustión; en este proceso fue analizado el efecto de cuatro temperaturas diferentes (500, 600, 700 y 800°C). Las fases presentes en los polvos cerámicos, su microestructura y morfología, fueron determinadas por difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Los resultados experimentales mostraron que la fase perovskita pura fue formada a temperaturas tan bajas como 500°C. El polvo obtenido posee simetría monoclinica y tamaño medio de partícula de ~ 27 nm. Se concluye que la homogeneidad de la solución precursora y una baja temperatura de procesamiento, juegan un papel clave en la formación de nanopartículas de KNN.

Palabras Claves: síntesis, combustión, KNN, difracción de rayos-X, microestructura.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ CERAMICS POWDER OBTAINED BY COMBUSTION REACTION SYNTHESIS

ABSTRACT

This paper discusses how temperature influences the obtention of single-phase $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) nanometric ceramic powders, synthesized by the combustion method. K_2CO_3 , Na_2CO_3 , and $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ were used as cation sources and a mixture of urea / glycine in relation 50/50 was used as fuel. The solution containing precursors and fuel was placed in a preheated muffle furnace, where the combustion took place. In this process, the effect of four different temperatures (500, 600, 700 and 800°C) was analyzed. The phases present in the ceramic powders, the microstructure and the morphology were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) Spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). Experimental results show that pure perovskite phase was formed at temperatures as low as 500°C. Furthermore, the obtained powder has monoclinic symmetry and average particle size of ~ 27 nm. We conclude that the homogeneity of the precursor solution and a low processing temperature play a key role in the formation of nano-particles of KNN.

Keywords: synthesis, combustion, KNN, X-ray diffraction, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

Cerámicas piezoeléctricas basadas en $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) son materiales ampliamente utilizados para la fabricación de transductores piezoeléctricos, transformadores, sensores, actuadores, alarmas y otros dispositivos electrónicos, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas [1, 2]. Sin embargo, el uso de estos materiales, con un alto contenido de plomo ($\text{Pb} > 60\%$), ha provocado gran preocupación en Europa y Japón, principalmente por los problemas asociados con el reciclaje y la eliminación de los dispositivos que los contienen. Esta problemática ha desencadenado una gran motivación para desarrollar materiales ferroeléctricos con propiedades similares al PZT, sin contenido de plomo. Otra motivación es la de utilizar ferroeléctricos no tóxicos, como transductores biocompatibles para ser incorporados en el cuerpo humano en aplicaciones terapéuticas y de monitoreo.

La búsqueda de alternativas de materiales piezoeléctricos libres de plomo, ha enfocado la atención en titanatos de bismuto modificados, niobatos alcalinos y en sistemas que posean contorno de fase morfotrópico (CFM) [3]. Entre ellos el niobato de potasio y sodio, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), se ha considerado un buen candidato para la fabricación de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo debido a la relativamente alta temperatura de Curie $\sim 420^\circ\text{C}$ [4]. El KNN presenta CFM para composiciones en torno a 50% de K y 50% de Na, el cual separa dos fases ortorrómbicas y, al igual que el PZT, presenta un aumento de sus propiedades en composiciones cercanas al CFM [3]. Sin embargo, el principal inconveniente en la obtención de cerámicas de KNN es la necesidad de una manipulación especial de los polvos de partida, la sensibilidad de las propiedades a la no estequiometría y el complejo proceso de densificación [5]. Son dos las razones principales que llevan a tal problema; en primer lugar, el KNN puro se descompone a temperaturas superiores a 1140°C de acuerdo con el diagrama de fase de $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ [6]; por lo tanto, no es posible considerar temperaturas de sinterización superiores. En segundo lugar, el Na_2O y el K_2O se evaporan fácilmente a alta temperatura, lo que puede generar cambios en la estequiometría del $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ [7], induciendo fluctuaciones de la composición CFM, tal como ocurre en sistemas basados en PZT, lo que

genera una gran disminución de sus propiedades ferroeléctricas [3]. El resultado de una baja densificación, obtenida en el proceso de sinterización convencional [4], hace que el KNN no presente buenas propiedades piezoeléctricas (d_{33} de 80 pC/N y 36% de k_p); esta dificultad generalmente se resuelve con el uso de diferentes aditivos, en la forma de elementos o compuestos que mejoren la densificación [8-10].

La obtención de cerámicas densas basadas en KNN depende fuertemente de las características del polvo de partida, por esto deben utilizarse métodos de síntesis que garanticen el control estequiométrico, disminución de la temperatura de síntesis y sinterización, la reproducibilidad, etc. El método de reacción por combustión ofrece la ventaja de ser un método simple y rápido, que permite la síntesis a baja temperatura, obteniéndose polvos cerámicos cristalinos de tamaño nanométrico, con homogeneidad y pureza química [11].

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de la temperatura en las características estructurales y microestructurales de polvos cerámicos de KNN, obtenidos por el método de reacción por combustión modificado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Utilizando el método de reacción por combustión fueron obtenidos polvos cerámicos con composición $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. Como combustible fue usado una mezcla de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Merck 99.5%)/glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COH}$, Merck 98%) con relación 50/50. Como fuente de cationes fueron usados: carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich 98%), carbonato de potasio (K_2CO_3 , Aldrich 99%) y oxalato amoniacal de niobio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, CBMM). Para obtener las valencias asociadas a los precursores y combustibles, fue usado el concepto de química de propelentes, usando los siguientes valores: $\text{C}=+4$, $\text{H}=+1$, $\text{Na}=+1$, $\text{K}=+1$, $\text{Nb}=+5$, $\text{O}=-2$, $\text{N}=0$.

Se pesaron cantidades de Na_2CO_3 , K_2CO_3 y $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ según la estequiometría de la composición $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. Con estos precursores se prepararon separadamente soluciones acuosas de los precursores a partir del proceso experimental que se describe a continuación. Los carbonatos (Na_2CO_3 y K_2CO_3) fueron disueltos en 10 ml de agua, el precursor de Nb se disolvió en 50 ml de agua en presencia de

ácido nítrico (HNO_3 Merk, 65%) al 1,5 N y a una temperatura de 70°C . La adición de los precursores en la solución acuosa se realizó bajo continua agitación, ~ 500 r.p.m., hasta que no se observaron partículas de los precursores en suspensión, es decir, hasta que la solución se tornó totalmente transparente. Posteriormente, se mezclaron lentamente las soluciones de los precursores en un crisol de sílica vítrea, luego se adicionó el combustible úrea/glicina en una relación 50/50. Al alcanzar la completa homogeneización entre precursores y combustible, el crisol fue colocado sobre una plancha calefactora a una temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ en constante agitación, ~ 500 r.p.m, durante un periodo de ~ 20 minutos, hasta que el líquido utilizado para solubilizar las sales fue consumido casi en su totalidad. Después, el crisol fue colocado en un horno precalentado durante 30 minutos, a la temperatura de síntesis, la combustión se produjo después de ~ 5 minutos de haber introducido el crisol, esta se caracteriza por una gran llama y abundante liberación de gases; media hora después de que se produjo la combustión se extrajo el crisol del horno. Para observar el efecto de la temperatura sobre las características del polvo cerámico obtenido, el precalentamiento se hizo a 500, 600, 700 y 800°C .

La microestructura de los polvos cerámicos obtenidos fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo Philips modelo XL30-FEG, equipado con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5005, radiación CuK_α , con $\lambda = 0,15418$ nm y 1,5 Kw. El análisis cualitativo se hizo por medio de la base de datos *Powder Diffraction File* (PDF) de la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) [12]. Para la identificación de fases sintetizadas se midieron e interpretaron patrones obtenidos con paso $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$, intervalo angular $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ y tiempo por paso de 2,5 s. El tamaño medio de cristalito fue calculado con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de la radiación CuK_α , θ el ángulo de difracción y β es la anchura de pico a altura media. El procesamiento matemático de los datos se desarrolló por aplicación del método de

mínimos cuadrados y Le Bail [13], con empleo de los programas: Fullprof [14], crysfire [15], chekcell [16] y Diamond 3.2 [17].

Los grupos funcionales presentes en las muestras se determinaron por espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR, Termo Nicolet IR200) en un rango entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. El procesamiento matemático de las zonas de interés se desarrolló mediante la aplicación de la técnica de deconvolución, con empleo del programa fityk 0.9.2 (Marcin Wojdyr) [18], donde se usó la función gaussiana para obtener un mejor ajuste de las curvas de las bandas que componen la envolvente presentada en el espectro inicial.

Para la determinación del área superficial por adsorción de N_2 , las muestras fueron tratadas a 100°C durante 24 h, luego se aplicó el método convencional de adsorción de N_2 (método BET) realizado en un equipo Micromeritics - Gemini 2370. Los resultados del área superficial fueron utilizados para calcular el tamaño de partícula utilizando [19] la ecuación:

$$S_p = \frac{6}{\rho * S_a} \quad (2)$$

donde S_p es el tamaño de partícula en m, ρ la densidad teórica ($4,51\text{ g/m}^3$) y S_a es el área superficial en m^2/g .

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por el método de reacción por combustión. Debido a que el compuesto $\text{K}_{0,50}\text{Na}_{0,50}\text{NbO}_3$ no tiene asignado una carta cristalográfica en el banco de datos del ICDD, el PDF 01-077-0038 del ICDD correspondiente al compuesto $\text{K}_{0,65}\text{Na}_{0,35}\text{NbO}_3$ fue usado como referencia ya que es similar a los patrones de difracción obtenidos y es usado comúnmente por muchos autores para **comparar** los patrones experimentales de KNN [20, 21], teniendo en cuenta la modificación que debe realizarse a los parámetros de celda para lograr el ajuste de las posiciones de los picos de difracción.

La indexación de los patrones de difracción obtenidos (figura 1), se hizo con el programa DICVOL que viene dentro del paquete de software CRYSFIRE. La determinación del grupo espacial correspondiente a las estructuras cristalinas identificadas se realizó con el programa chekcell.

Los resultados correspondientes a los parámetros de celda, volumen de la celda unitaria y tamaño de cristalito, se presentan en la tabla 1. Los parámetros de celda (a , b , c , β) han sido obtenidos aplicando el método de Le Bail mediante el programa Fullprof, los ajustes realizados para la obtención de estos parámetros son presentados en la figura 2.

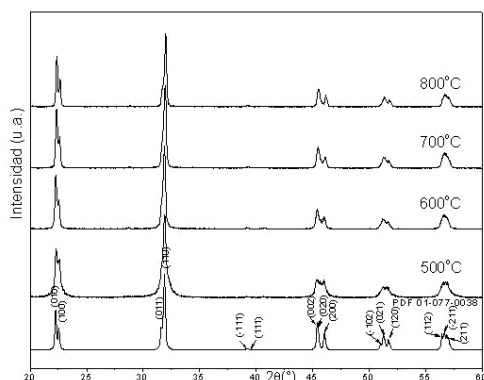


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los polvos cerámicos de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ obtenidos a diferentes temperaturas.

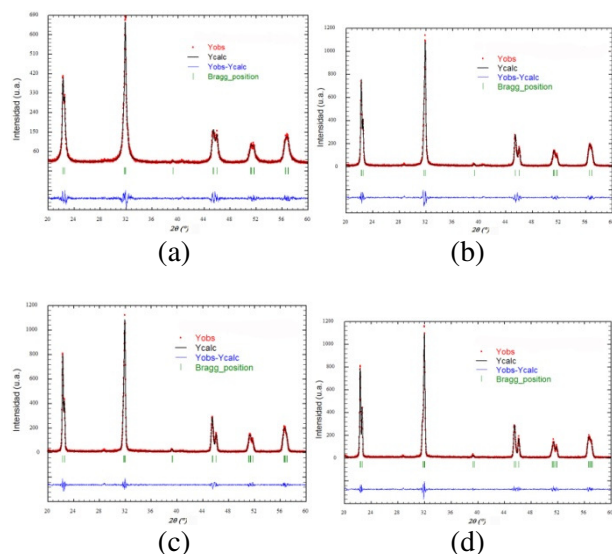


Figura 2. Refinamiento de los patrones de difracción de rayos-X de los polvos cerámicos de KNN, aplicando el método de Le Bail a las temperaturas (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

El grupo espacial que mejor se ajusta al perfil de los difractogramas es el P1m1, del sistema monoclinico. En términos cristalográficos, el desequilibrio

dieléctrico en cristales ferroeléctricos implica que éstos cristalizan en un grupo espacial no centrosimétrico (piezoelectricos) y además poseen un eje polar (piroeléctricos), el grupo espacial P1m1 se encuentra dentro de estos y pertenece al sistema monoclinico. Se ha reportado que la rotación de la polarización puede ser grande en las fases monoclinicas de algunos materiales a lo largo de ciertos "caminos monoclinicos" (por ejemplo, dentro de un plano espejo) en la vecindad de una transición de fase, y porque no, en la fase monoclinica la polarización puede ser orientada en cualquier lugar dentro de plano espejo y rotar "libremente" dentro de él. La rotación "libre" o "fácil" de la polarización, si ocurre, es una consecuencia de la inestabilidad de la energía libre, más que de la simetría del cristal [22]. La celda unitaria monoclinica tiene un eje b_m que está orientado a lo largo de la dirección pseudocúbica [010] y su vector de polarización está restringido al plano (010).

En la figura 3 se observa la variación del ángulo de difracción (2θ) en función de la temperatura de síntesis para los picos más representativos de los patrones de difracción presentados en la figura 1. La figura 3, muestra que todos los picos analizados experimentan un desplazamiento a ángulos mayores, debido a la variación de los parámetros de la celda de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas, sin generarse por ello un cambio en la simetría cristalina [23].

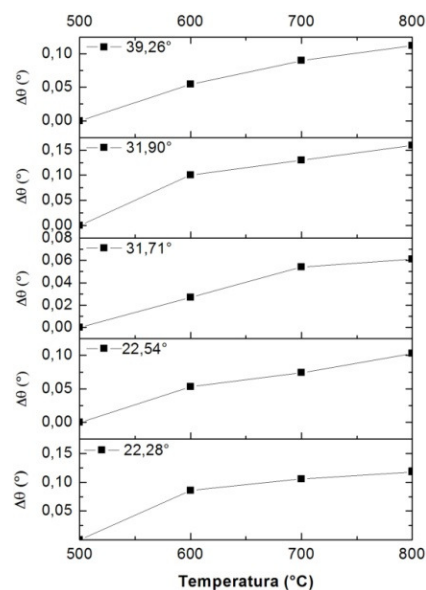


Figura 3. Variación del ángulo de difracción de las muestras cerámicas obtenidas a diferentes temperaturas.

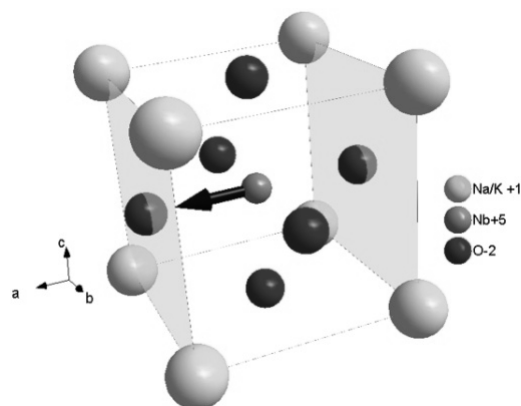
Tabla 1. Parámetros de celda de la fase presente en polvos de KNN, sintetizados a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	500	600	700	800
<i>a</i> (Å)	3,94788 (0,00102)	3,94636 (0,00054)	3,99266 (0,00067)	3,98791 (0,00037)
<i>b</i> (Å)	3,99861 (0,00142)	3,99301 (0,00072)	3,94127 (0,00050)	3,93461 (0,00037)
<i>c</i> (Å)	3,99329 (0,00130)	3,99230 (0,00095)	3,98534 (0,00063)	3,97240 (0,00055)
β (°)	90,03864 (0,05945)	90,01920 (0,02508)	90,25172 (0,00917)	90,36256 (0,00578)
Volumen (Å ³)	63,038 (0,034)	62,910 (0,021)	62,713 (0,017)	62,329 (0,012)
<i>R_p</i>	11,00	11,20	9,00	9,08
<i>R_{wp}</i>	14,00	14,30	12,70	12,90
<i>R_{exp}</i>	19,33	17,43	17,45	17,51
χ^2	0,527	0,672	0,526	0,544

En la tabla 2 se presenta la posición de los iones que conforman la estructura cristalina del KNN, obtenido a 600°C, cuya estructura es presentada en la figura 4.

Tabla 2. Posiciones atómicas de los iones en la estructura cristalina del KNN, obtenido a 600°C.

Átomo	X	Y	Z
Nb	0.500	0.500	0.493
Na	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000
O	0.500	0.500	0.038
O	0.500	0.000	0.539
O	0.000	0.500	0.539


Figura 4. Estructura cristalina del KNN, obtenido a 600°C, los planos (100) aparecen sombreados.

En la presente investigación se corroboran los resultados obtenidos por Tellier *et al* [20], quienes reportan una desviación significativa del ángulo β respecto del valor característico del sistema

ortorrómbico; a diferencia de lo reportado por Hongliang Du *et al* [24]. Con base en los parámetros de la celda calculados (tabla 1), se observa que el incremento de la temperatura ocasiona una distorsión del ángulo β . Los parámetros *a* y *b* decrecen, mientras que el parámetro *c* aumenta. Este comportamiento en los parámetros de celda produce una mayor distorsión de la estructura cristalina perovskita. La evolución de la estructura se produce por la difusión de los cationes dentro de la red cristalina.

El aumento de la temperatura genera un aumento de la cristalinidad como se observa en los patrones de difracción de la figura 1. El tamaño de cristalito también aumenta debido a que se induce la formación de aglomerados y presinterizados en partículas altamente reactivas, como las que se obtienen mediante el método de reacción por combustión.

La figura 5 muestra los espectros IR de las muestras cristalinas de KNN. Estos espectros IR muestran bandas alrededor de ~ 3756 , ~ 3446 y ~ 1630 cm⁻¹ que corresponden a $\nu(\text{OH})$ y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua [25], la banda ubicada a ~ 1389 cm⁻¹ da información sobre un complejo NO₃⁻ unidentado [26], y la banda a ~ 1430 cm⁻¹ pertenece a los modos vibracionales del CO absorbido del CO₂ del aire [27].

La región de interés, 900-500 cm⁻¹, donde se observan modos vibracionales correspondientes a los enlaces presentes en la estructura cristalina, no se aprecia con detalle en la figura 5; por tanto se realizó un proceso de deconvolución a cada uno de los espectros en esta región, los cuales se presentan en la figura 6. En estas figuras se observa que la

banda presente en un rango entre 400-900 cm^{-1} (figura 6), está conformada por una banda alrededor de $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ que pertenece al modo vibracional del NaNbO_3 y/o KNbO_3 [25], las bandas alrededor de ~ 750 y $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ están asociadas a los modos vibracionales del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [28], y la banda alrededor de $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración del octaedro NbO_6 , indicando la existencia de una fase perovskita [29]. El cambio en el porcentaje de absorbancia de las bandas a ~ 550 y $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la variación en la proporción estequiométrica del Na^{+1} y el K^{+1} , en virtud de que sus tasas de difusión son altamente dependientes de la temperatura, ambas se incrementan substancialmente con el aumento de esta [30], pudiendo ocasionar alteraciones en los sitios ocupados por el Na^{+1} , que posee mayor tasa de difusión, afectando así los enlaces Nb-O. Los modos vibracionales de K_2O y Na_2O están por debajo de 400 cm^{-1} , ~ 307.5 y $\sim 390.7 \text{ cm}^{-1}$ por lo que es necesaria la caracterización por espectroscopia Raman para identificar estos grupos funcionales [26].

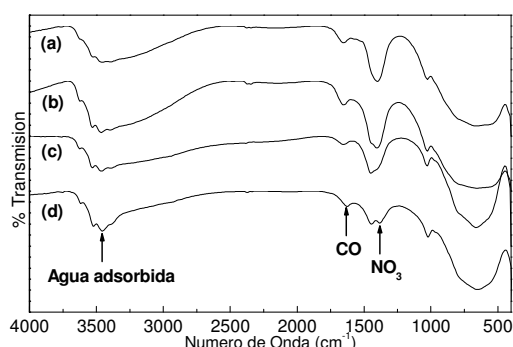


Figura 5. Espectro FTIR de polvos de KNN sintetizados, (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

En el KNN existen tres tipos de enlaces: $\sigma_{\text{Nb-O}}$ procedente de los orbitales $2s$ y $2p_{\sigma}$ del oxígeno; y $\sigma_{\text{K-O,Na-O}}$ y $\pi_{\text{Nb-O}}$ de los orbitales $2p_{\pi}$ del oxígeno. Cuando varían las concentraciones de Na^{+1} y K^{+1} , el enlace $\sigma_{\text{A-O}}$ se vuelve más fuerte debido a la diferencia de los radios de estos cationes $r_{\text{Na}^{+1}} < r_{\text{K}^{+1}}$; el enlace $\pi_{\text{Nb-O}}$ (Na) por lo tanto se vuelve más débil que el enlace $\pi_{\text{Nb-O}}$ (K). El debilitamiento del enlace $\pi_{\text{Nb-O}}$ lleva a una menor distorsión del octaedro, provocando con ello una disminución en la razón c/a [20]. Lo anterior se refleja tanto en la variación de la banda asociada al enlace Nb-O de la figura 6, como en los parámetros de celda presentados en la tabla 1. Por otro lado Fischer *et al*

[30] calcularon las energías de formación de vacancias neutras de K, Na, Nb y vacantes KNbO_3 y NaNbO_3 ; sus resultados sugieren que la formación de vacancias de O^{2-} podría causar que los cationes vecinos se alejen de las vacancias y los aniones vecinos se muevan hacia ella, lo que puede causar cambios en los parámetros de la celda unitaria. La formación de una vacancia O^{2-} con una carga efectiva de +2 (VO^{**}) también puede causar que los cationes vecinos se alejen de la vacancia. Por lo tanto, se puede esperar que la formación de vacancias O^{2-} genere un aumento de la distancia Nb-O, lo que puede originar un desplazamiento en las bandas asociadas a este enlace.

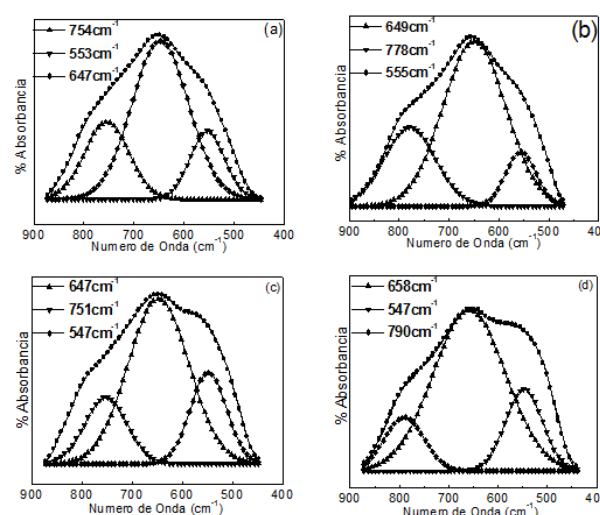


Figura 6. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de las muestras de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

El polvo cerámico obtenido está conformado de partículas en forma de ortoedro (figura 7). Este análisis también permite ver que el tamaño de partícula es homogéneo, con tamaño medio de: (a) y (b) 100 nm, (c) 200 nm y (d) 500nm. En las figuras 7 (a) y (b) se observan partículas dispersas, mientras que las figuras 7 (c) y (d) muestran la presencia de aglomerados, mostrando el comienzo de la formación de cuellos, que representa el inicio del proceso de sinterización (figura 7d). También se observa que el tamaño de partícula crece con el aumento de la temperatura.

El análisis EDS fue usado para obtener la composición de los polvos sintetizados a diferentes temperaturas, como se muestra en la tabla 3. Se puede observar que, la relación $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ de los polvos de KNN aumenta desde 0.409 a 0.523, con el incremento de la temperatura de 500 a 800°C [31,

32]. Este cambio demuestra que la temperatura de síntesis tiene efecto sobre la estequiometría de los polvos de KNN, siendo 0.5 el valor teórico.

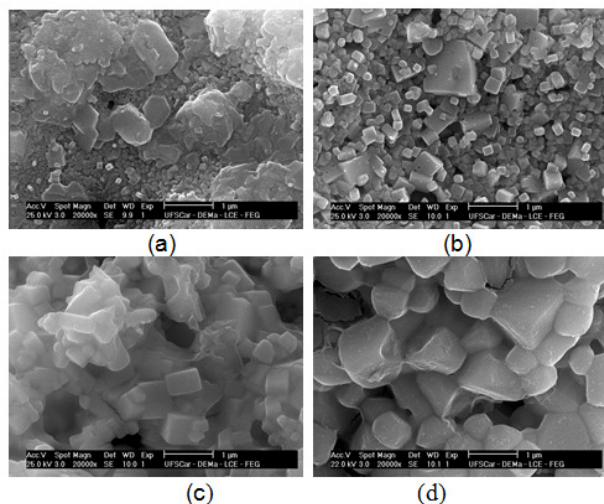


Figura 7. Micrografías MEB de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ obtenidas a: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

La relación $Na/(Na+K)$ es menor que 0.5 entre 500 y 700°C y mayor para 800°C, esto muestra que la concentración de Na^+ es menor que la del K^+ , a pesar que el contenido molar de Na^+ y K^+ utilizado en la estequiometría del proceso de síntesis, es el mismo. Esto puede ser explicado por la diferencias de los radios iónicos del Na^+ y el K^+ (0.95 y 1.33 angstroms respectivamente) y la alta tasa de difusión del Na^+ , lo que hace que el sitio A en la estructura perovskita, tienda a ser más fácilmente ocupado por el K^+ [26, 27], lo que se relaciona con la alteración en la intensidad de las bandas asociadas tanto a los modos vibracionales del $NaNbO_3$ y/o $KNbO_3$ ubicada $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ y de la banda a ~ 750 y 780 cm^{-1} relacionada con el enlace Nb-O del octaedro NbO_6 (figura 6) y con el desplazamiento de la última. Además se puede generar eliminación selectiva en el proceso de síntesis debido a la diferencia en las temperaturas de evaporación del Na^+ y el K^+ (892 y 760°C respectivamente).

Tabla 3. Relación $Na/(Na+K)$ de los polvos de KNN sintetizados a diferentes temperaturas.

$T (^{\circ}C)$	500	600	700	800
$Na/(Na+K)$	0,409	0,460	0,477	0,523
Estequiometría	$K_{0,59}Na_{0,41}NbO_3$	$K_{0,54}Na_{0,46}NbO_3$	$K_{0,52}Na_{0,48}NbO_3$	$K_{0,48}Na_{0,52}NbO_3$

Tabla 4. Área superficial de los polvos de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ sintetizados a diferentes temperaturas.

$T (^{\circ}C)$	Área superficial	Tamaño de partícula ($\text{\AA}$)
500	1.413	941.260
600	1.973	674.360
700	0.469	2837.830
800	0.236	5634.800

Los valores del área superficial obtenidos con adsorción de nitrógeno por el método BET se muestran en la tabla 4, se observa una disminución de ésta a medida que la temperatura aumenta, lo que se debe a la formación de aglomerados, como se observa en las figuras 7(c) y (d).

4. CONCLUSIONES

Por el método de síntesis de combustión modificado fueron preparados polvos nanocristalinos de KNN. Tanto la homogeneidad de la solución como la baja temperatura utilizada, son esenciales para la

formación de nanopartículas. Polvos de KNN preparados a temperaturas tan bajas como 500°C exhiben una buena cristalinidad y un tamaño medio de $\sim 27\text{ nm}$, lo cual representa un buen punto de partida para alcanzar cerámicas densas sinterizadas a baja temperatura. Concluyendo, este método es confiable para la obtención de polvos nanométricos de alta pureza. Con el aumento de temperatura aumenta la cristalinidad del polvo, sin embargo aumenta también su tamaño de partícula y se observan partículas presinterizadas.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación y a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

6. REFERENCIAS

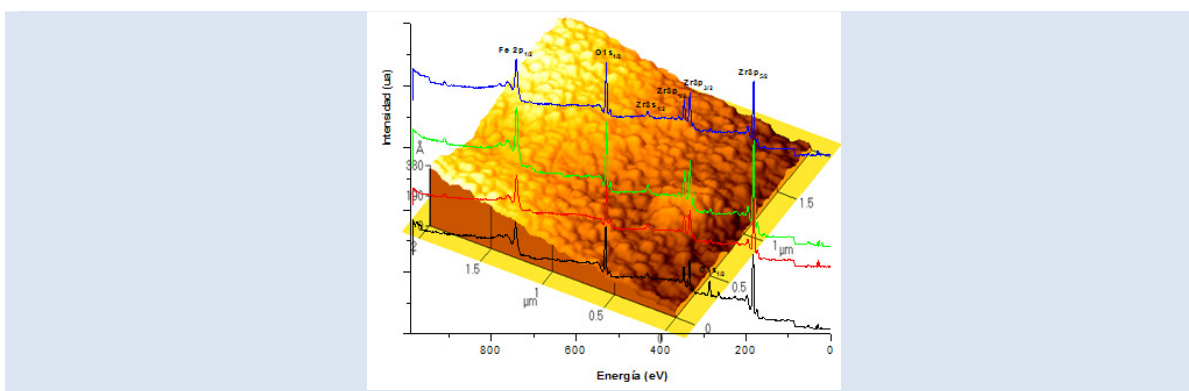
- [1]. Yang Z, Zong X, Li H, Chang Y. *Mater. Lett.* 2005; 59: 3476–3480.
- [2]. Jaffe B. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., New York. 1971, Cap. 7.
- [3]. Rubio-Marcos F, Ochoa P, Fernández J F. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007; 27: 4125–4129.
- [4]. Hagh NM, Jadidian B, Safari A. *J. Electroceramics.* 2007; 18: 339–346.
- [5]. Matsubara et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005; 88: 1190–1196.
- [6]. Malic B, Bernard J, Bencan A, Kosec M. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008; 28: 1191–1196.
- [7]. Wolny WW. *Ceram. Int.* 2004; 30: 1079–1083.
- [8]. Tashiro S, Nagamatsu H, Nagata K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002; 41, 7113–7118.
- [9]. Bobnar V et al, *J. Appl. Phys.* 2005; 98, 024113.
- [10]. Matsubara M et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005; 44: 258–263.
- [11]. Aruna ST, Mukasyan AS, *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 2008; 12: 44–50.
- [12]. The International Centre for Diffraction Data. Disponible a través de <http://www.icdd.com/>. [citado 10-Oct-2011].
- [13]. Le Bail, Duroy AH, Fourquet JL. *Mater. Res. Bull.* 1988; 23: 447–452.
- [14]. Rodríguez-Carvajal J, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)/Saclay (France). 2001. [citado 8-En-2011]. Disponible a través de <http://diffraction.web.psi.ch/pdf/fullprof-manual.pdf>.
- [15]. Shirley R. *The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's Manual*. Ed. The Lattice Press. Guildford. Surrey GU2 5NL. England. 1999: 1–37.
- [16]. Laugier J, Bochu B, CHECKCELL, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG). 2000.
- [17]. Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization. Disponible a través de <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. [citado 15-En-2011]
- [18]. Fityk 0.9.2 a curve fitting and data analysis program. Disponible a través de <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>. Marcin Wojdyr, 2010. [citado 15-nov-2010]
- [19]. Rahaman MN. *Ceramic Processing and sintering*. Marcel Dekker Inc. New York (EE.UU.), 1995, p. 113–116.
- [20]. Tellier J et al. *Sol. Stat. Sc.* 2009; 11: 320–324.
- [21]. Zhou Y, et al. *Cer. Int.* 2009; 35: 3253–3258.
- [22]. Damjanovic D, *IEEE Trans. Ult., Ferr. and Freq. Cont.* 2009; 56 (8): 1574–1585
- [23]. Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, 1978: p. 340
- [24]. Hongliang D. et al, *J. Phys D: Appl. Phys.*, 2008; 41 095416.
- [25]. Farmer VC. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society. London, 1997, p. 412–413.
- [26]. Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A*. 5th edition, 1997, p 223.
- [27]. Wang C. ET al, *Journal of Crystal Growth*, 2008; 310: 4635–4639.
- [28]. Ardelean I, Cora S, Lucacel RC, Lupus O. *Sol. Stat. Sc.* 2005; 7: 1438–1442.
- [29]. Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B*. 5th edition, 1997.
- [30]. Fisher JG, et al. *J. All. Comp.* 2009; 479: 467–472.
- [31]. Malic B. et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008; 91: 2409–2411.
- [32]. Yueming L. et al, *J. All. Comp.*, 2010; 496: 282–286.

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CIRCONIO POR ESPRAY PIRÓLISIS

Ivonne Cubillos^{1*}, Jhon Jairo Olaya², Manuel Bethencourt³, Gustavo Cifredo⁴, Jose Francisco Marco⁵

1: Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. 2: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. 3: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas. Cádiz- España. 4: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Cádiz- España. 5: Instituto de Química- Física de Rocasolano, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) Serrano 119 28006 Madrid, España

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



RESUMEN

Se produjeron y caracterizaron películas de óxido de zirconio sobre siete sustratos diferentes: vidrio, silicio (100) y cinco tipos de acero inoxidable AISI 304, 304LS, 316L, 321 y 2205. Los recubrimientos fueron depositados por el método de espray pirólisis ultrasónico y se analizó el efecto de algunas variables de depósito, tales como temperatura del sustrato, relación de flujos de arrastre/dirección y tiempo de depósito. Las fases depositadas se identificaron mediante difracción de rayos X y la morfología por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. El análisis de fases del acero y del recubrimiento se realizó mediante refinamiento Rietveld, y la composición química a partir de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. Los resultados muestran películas homogéneas, con alta reproducibilidad en la estructura cristalina tetragonal y estabilidad en el tiempo. Los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 316L presentaron la mayor orientación en el plano (101), mientras que en los otros sustratos la orientación fue mixta.

Palabras Claves: acero inoxidable, zircona, espray pirólisis, microestructura.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM OXIDE COATINGS BY SPRAY PYROLYSIS

ABSTRACT

On this work were grown and characterized thin films of zirconium oxide on seven different substrates: common glass, silicon (100) and stainless steel AISI 304, 304LS, 316L, 321 y 2205. The coatings were deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique and the effect of some deposit variables was analyzed. Some of the variables were: substrate temperature, the flow ratio of impact and drag, and deposition time. Deposited phases identification was carried out by X-ray diffraction scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The phase analysis of steel and coating was performed by Rietveld refinement and surface chemical analysis performed by X-ray Photoelectron Spectroscopy. The results show homogeneous films, with high reproducibility in the tetragonal crystalline structure and shows stability over time. The coatings deposited on 316L steel showed a higher orientation in the plane (101), while the other substrates show mixed orientation.

Keywords: stainless steel, zircona, spray pyrolysis, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas empleadas para modificar la superficie de los materiales son una excelente alternativa para proteger materiales básicos contra fenómenos de degradación como desgaste, fatiga y corrosión. En la actualidad la síntesis de materiales cerámicos es de especial interés en metalurgia, microelectrónica, fotónica y optoelectrónica, por sus buenas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas [1-2]. Ello se explica porque la relación superficie/volumen de las películas delgadas, genera propiedades substancialmente diferentes a las del material masivo, las cuales se encuentran directamente asociados con la naturaleza del enlace químico de la capa delgada, su microestructura y morfología [3].

Dependiendo de las condiciones de síntesis y de la temperatura a la que se realice el proceso, la circona se puede presentar en tres formas polimórficas: monoclinica a temperatura ambiente, tetragonal a temperaturas superiores a 1170 °C y cúbica por encima de 2370 °C [4]. La fase tetragonal puede ser estabilizada a temperatura ambiente reemplazando los iones Zr^{4+} por cationes de menor valencia tales como Y^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} y Zn^{2+} [2], que al integrarse a la estructura cristalina de la circona, generan vacantes de oxígeno dentro de la misma, favoreciendo la formación de una solución sólida estable termodinámicamente. Se ha demostrado que la transformación de fase tetragonal a monoclinica también puede ser controlada cuando el tamaño de partícula es inferior a 1.0 μm [5].

El óxido de zirconio es un candidato prometedor como material funcional. Su estructura cristalina le confiere propiedades deseables como resistencia mecánica, capacidad refractaria y alta estabilidad química, lo que hace de él un material con amplia gama de aplicaciones tanto estructurales, como funcionales. Se emplea en la industria de rodamientos y herramientas de corte por su alta resistencia a la abrasión [6]. En la elaboración de sensores de oxígeno, pilas de combustible y piezo-eléctricos, es de especial interés cuando se generan vacantes de oxígeno dentro de la estructura cristalina al intercambiar iones Zr^{4+} por cationes de valencia inferior [7]; ello incrementa el coeficiente de difusión de anión óxido, aumentando la conductividad iónica y es esta una de las razones por las que la circona, ha llegado a ser considerada como sustituto de la sílice en microelectrónica por

sus valores de banda de energía [8-10].

En la industria nuclear por su resistencia a altas temperaturas, la circona es usada como barrera térmica en la elaboración de recubrimientos sobre metales y por último, su alta inercia química hace de ella un excelente candidato en la industria de los recubrimientos en ambientes en los que los mejores aceros inoxidables pueden fallar, tal es el caso de las aplicaciones biomédicas [11,12], en las que los recubrimientos de zircona depositados sobre acero inoxidable confieren al sustrato propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión muy superiores a las del acero desnudo. Sin embargo, el problema de estabilidad de la fase tetragonal y como consecuencia de ello, el incremento de volumen en su transición a zircona monoclinica, continúa siendo un problema por resolver [13-15]. M. Anglada y colaboradores [14,15] han realizado estudios de degradación hidrotermal de zircona estabilizada con Ytria al 3%M (3Y-TZP), demostrando que incluso durante el proceso de esterilización de implantes a 134°C y una presión de vapor de agua de 2 bar, se genera reducción de las propiedades mecánicas superficiales en tiempos de degradación cortos (5h) y en las propiedades mecánicas de volumen para tiempos largos (60h), generando microgrietas en la superficie. Temperaturas de degradación cercanas a 100°C también han sido reportadas por otros autores [16]. No obstante, sus propiedades deseables tales como su alta capacidad de óseo integración y la fuerte bioactividad de la zircona para aplicación en implantes orales frente a otros materiales, hacen de ella un material en constante investigación [17].

La investigación en la producción de circona depositada sobre diferentes sustratos, es de especial interés por la versatilidad del material de acuerdo a su uso: sobre silicio en aplicaciones electrónicas [8,18,19], sobre vidrio por sus propiedades ópticas [9,10] y sobre metales para mejorar la resistencia a la corrosión [20,21]. Más interesante aún, es el conseguir depositar un material cerámico estable sobre sustratos diferentes, por un método sencillo y económico que pueda ser escalado a nivel industrial. El proceso de rocío pirolítico es una técnica que podría satisfacer estas necesidades.

Mediante rocío pirolítico o espray pirólisis, se descompone térmicamente un soluto disuelto transportado por una corriente de gas que puede ser inerte o reactiva, al tocar un sustrato caliente. La

transformación química se produce cuando el precursor se deposita sobre la superficie del sustrato, o puede realizarse mediante calentamiento posterior al rocío [5]. Una vez que el precursor se difunde sobre la superficie caliente, el solvente se evapora y el producto de la descomposición química interacciona con el sustrato. La formación de la película depende del tamaño de la gota, de la reacción y de la evaporación del disolvente. La condición ideal para la preparación de la película se presenta cuando la gota se aproxima a la superficie del sustrato caliente, justo antes de que el disolvente sea eliminado por completo [22].

Dependiendo de cómo se lleve a cabo la nebulización, el proceso puede ser neumático o ultrasónico. En el primer caso, la disolución antes de ser transportada se mezcla con aire a presión, forzándola a pasar a través de un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas. En el segundo caso, la disolución del precursor se atomiza con un nebulizador ultrasónico, que garantiza un tamaño de gota más uniforme que el clásico sistema de atomización por presión neumática. La energía de excitación sónica es la que determina el tamaño de la gota y por tanto reduce las variables del proceso, aumentando la reproducibilidad de los resultados obtenidos [8].

La técnica de *espray pirólisis* se caracteriza por su eficacia en la obtención de una amplia gama de recubrimientos sobre diferentes sustratos, por ser de fácil operación, escalabilidad a nivel industrial y porque el proceso es de bajo costo en cuanto a infraestructura y reactivos. Adicionalmente, el uso de la atomización nebulizada mediante ultrasonido permite obtener recubrimientos con tamaños de partícula apropiados para estabilizar la fase tetragonal en recubrimientos a base de circoná [9].

Si bien la técnica de *espray pirólisis* requiere poca infraestructura, es fácil de implementar y permite obtener recubrimientos altamente homogéneos y reproducibles, los materiales depositados mediante éste proceso son muy susceptibles a variaciones en el flujo, la temperatura, la concentración del precursor, el tipo de sustrato sobre el que se deposita y el tiempo de depósito. Es por ello que en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la estandarización de la técnica *espray pirólisis ultrasónico* (UPS) para establecer las mejores condiciones de depósito de películas de circoná estabilizada con Ytria.

Se seleccionaron dos tipos de sustratos diferentes: metálico y cerámico. Como metal se empleó acero inoxidable con cinco composiciones diferentes, con el objetivo de evaluar si variaciones en la composición química del mismo se ven reflejadas en la estructura y morfología del recubrimiento depositado. Como material cerámico, se empleó silicio (100) y vidrio común. El silicio es un sustrato orientado que permite verificar si hay crecimiento epitaxial inducido por el sustrato y un sustrato amorfo como el vidrio, para evaluar cambios en la estructura cristalina inducidos por la superficie del sustrato.

Se controlaron diferentes variables de depósito: concentración del precursor, flujo de dirección (F_d), flujo de arrastre (F_a), tiempo de depósito y temperatura del sustrato y se evaluó la influencia de cada una de ellas en la estructura cristalina del recubrimiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Condiciones de depósito

2.1.1 Preparación de los sustratos

Se emplearon siete sustratos: vidrio como sustrato amorfo, obleas de silicio (100) como sustrato orientado y cinco tipos de probetas de acero inoxidable AISI 304, 304LS, 316L, 321 y 2205. La composición de los aceros se determinó por espectrometría de chispa (Tabla 1). Los aceros de 2,0 x 2,0 cm de área, se pulieron con paños de SiC de 80, 120, 240, 400, 600 y 1500 grit y se dio acabado especular con alúmina de 2,0 μm en suspensión acuosa al 50%. Para retirar las impurezas orgánicas previo al depósito, las muestras se lavaron con ultrasonidos por 3 min, en tres solventes con diferente polaridad: dicloroetano, acetona e isopropanol.

Las piezas de vidrio de 1,5 x 2,0 cm se lavaron con una disolución de jabón líquido durante 2 h empleando un equipo de ultrasonidos. Posteriormente se lavaron con agua corriente repetidas veces hasta retirar los residuos de jabón, y con agua destilada durante una hora, realizando cambios de agua cada 10 minutos. Se dejaron en reposo en mezcla sulfocrómica durante dos días con el fin de retirar residuos orgánicos y posteriormente se realizaron varios lavados con agua. Por último cada vidrio se lavó con agua des-ionizada, se secó con aire y se lavó con isopropanol previo al

depósito de circona, empleando un baño de ultrasonidos.

Los sustratos de silicio, se lavaron por 3 minutos

para retirar las impurezas orgánicas, con los tres solventes orgánicos ya comentados en la limpieza de las probetas de acero.

Tabla 1. Composición nominal (%) de los aceros inoxidables 304, 304LS, 2205, 321 y 316L.

	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	% Mo	% Cu	% Co	% Ti	% Fe	% N
AISI	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-0}$	$\times 10^{-0}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10$	$\times 10^{-1}$
304	0,47	3,94	17,80	18,82	8,38	3,07	2,34	1,10	0,44	6,96	0,42
304LS	0,22	3,13	2,22	18,90	8,31	3,07	0,67	3,10	0,44	7,12	1,03
2205	0,24	4,45	13,70	23,02	5,70	31,00	0,36	0,36	1,40	6,59	1,36
321	0,25	6,10	16,30	17,71	9,45	2,81	3,03	1,68	32,10	6,92	2,3
316L	0,18	4,29	17,40	17,33	10,97	25,70	2,74	1,17	2,50	6,62	0,41

Tabla 2. Condiciones de depósito de circona por espray pirolisis.

Temperatura K	573	623	673	698	733	773	873
	Fd= 0,70 L/min		Fa= 3,00 L/min		Zr(IV) 0,025M		
Flujo de arrastre (Fa) L/min	4,00	2,00	3,00	2,50	3,00	3,00	
Flujo de dirección (Fd) L/min	0,60	0,70	0,70	0,80	0,80	0,90	
	Temperatura 733K				Zr(IV) 0,025M		

Tiempo de depósito= 30 minutos

2.1.2 Preparación de las disoluciones

Las disoluciones del precursor se prepararon a partir de acetil acetonato de zirconio (IV) - nitrato de Ytrio (III): $Zr(C_5H_7O_2)_4$ - $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ de Sigma-Aldrich Chemicals sólido, en las siguientes concentraciones de zirconio (IV): (1) 0,15M, (2) 0,10M (3) 0,01M, (4) 0,015M, (5) 0,025M y (6) 0,050M; nitrato de ytrio [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] en una concentración de $7,0 \times 10^{-3}$ M Y, se empleó como disolvente metanol del 99,9% de pureza.

El aerosol se generó mediante un nebulizador operado a 256 MHz y el transporte se realizó con aire comprimido que pasó previamente por una unidad de limpieza de partículas y humedad. Las condiciones de depósito se estandarizaron variando la concentración de la disolución, la relación de flujos de arrastre/ dirección, el tiempo de depósito y la temperatura del sustrato (Tabla 2).

Se trabajaron siete temperaturas de depósito, manteniendo constante la concentración de la solución (Zr) 0,025M/(Y) $7,0 \times 10^{-3}$ M, un tiempo de depósito de 30 min, flujo de arrastre 3,0 L/min y flujo de dirección 0,7 L/min. Estos valores de flujos están seleccionados de acuerdo a la investigación previa de García y colaboradores [23-24]. En la estandarización de los flujos (Fa y Fd) se empleó la

misma concentración de solución y temperatura de depósito.

2.2 Caracterización de las películas

El análisis cristalográfico de los recubrimientos se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo X-pert Pro Panalytical en el modo Bragg-Brentano, $K\alpha$ del cobre $\lambda=1.540998$ Å°, intensidad de corriente de 49 mA y una diferencia de potencial de 45 KV. La morfología del recubrimiento se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM), en un FEI Quanta 200 operando a 30 KV y en un microscopio de fuerza atómica (AFM) Autoprobe CP Park Scientific Instrumens en un área de $2,0 \mu m^2$ a una velocidad de 1,0 Hz, usando el modo de no contacto. El espesor se determinó en un perfilómetro tipo DEKTAK II.

La determinación de la composición se realizó mediante espectroscopía de dispersión de rayos X y el análisis químico de la superficie mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10. Los espectros se registraron bajo un vacío inferior a $1 \cdot 10^{-8}$ mbar, empleando radiación Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253.6$ eV) y una energía de paso constante (PE, Pass Energy) de 50 eV. La escala de energías de ligadura se calibró tomando como referencia el

pico C 1s a 284.6 eV de la capa de contaminación adventicia. El error en la determinación de las energías de enlace es de $\pm 0,2$ eV. Las concentraciones atómicas relativas se calcularon usando factores de sensibilidad atómica tabulados [25]. La determinación de las fases presentes tanto en el sustrato como en la película se realizó con el programa EVA de Socabim, usando la base de datos ICDD PDF-2 y se confirmó mediante refinamiento Rietveld con el programa Fullprof [26]. El análisis de los patrones de difracción de rayos X mediante este método permitió superar el inconveniente que supone el solapamiento de picos de difracción que presentan los distintos compuestos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Acero inoxidable

Para estandarizar las condiciones óptimas de depósito de circona sobre acero inoxidable, inicialmente se determinó la concentración más apropiada de precursor partiendo de condiciones de temperatura y flujo previamente reportadas en literatura [23,24]. Una vez establecida la concentración de precursor y manteniendo constantes las condiciones de flujo, se depositó circona en un rango de temperatura de 350° a 600°C, seleccionado de acuerdo a la temperatura de transformación del acetyl acetato de zirconio a circona. Establecida la temperatura óptima de cristalización, la temperatura y la concentración de precursor, se determinó la relación de flujos de arrastre y dirección.

En la determinación de la concentración óptima de precursor, se empleó una relación de flujos arrastre/dirección (Fa/Fd) 3,0/0,7 L/min, previamente empleados por García y colaboradores [23,24]. Se encontró que para valores de concentración inferiores a 0,025M (Zr)/7,0X10⁻³ M (Y), el recubrimiento depositado se caracterizó por ser poroso y con un espesor inferior a 100 nm. Concentraciones superiores, no favorecen la adherencia de la circona sobre el sustrato, formándose circona amorfa en polvo, que es arrastrada por la corriente de aire antes de fijarse sobre la superficie. La baja adherencia de la circona para concentraciones mayores de soluto, estaría relacionada con la solubilidad del soluto, que al encontrarse cerca de su concentración de saturación precipita de la disolución antes de difundir sobre la superficie del sustrato [18]. La concentración más

apropiada para producir el recubrimiento fue (Zr) 0,025M/(Y)7,0X10⁻³ M, con una relación inicial de flujos de arrastre/dirección (Fa/Fd) 3,0/0,7 L/min, que se ajustan bien a los resultados obtenidos por García y colaboradores [23,24].

La optimización de la temperatura para la síntesis de recubrimientos de circona se realizó sobre AISI 316L variando la temperatura en un rango de 300° a 600 °C. Los valores se seleccionaron de acuerdo a la temperatura de descomposición del acetyl acetato de zirconio, que como se puede apreciar en el análisis termogravimétrico de la Figura 1 se inicia a 205°C. En la misma figura, se observan dos zonas claramente diferenciadas, la primera entre 176° y 246°C, corresponde a una rápida pérdida de peso de aproximadamente el 50% la cual está acompañada de un fuerte pico exotérmico a 205°C, que puede ser atribuido a la descomposición del acetyl acetato de zirconio en óxido. Esta descomposición finaliza a 500°C en donde aparece un segundo pico exotérmico de menor intensidad que correspondería a la descomposición de los hidratos del óxido.

En condiciones de flujo y concentración de solución constante, se encontró que las películas depositadas entre 300° y 400 °C, presentan baja adherencia sobre el sustrato. A 400°C la energía del sustrato no es suficiente para favorecer el crecimiento de un material cristalino y se deposita circona amorfa, lo que coincide con los resultados reportados previamente por Peshev y colaboradores [27]. En el rango de 425° a 600 °C, el incremento de temperatura favorece el desarrollo de estructura cristalina, y la energía de los átomos adsorbidos es óptima para que se lleve a cabo la interacción circona-sustrato mejorando la adherencia y favoreciendo la formación de un recubrimiento compacto en éste rango de temperatura.

Los espectros DRX de los recubrimientos de circona sobre AISI 316L en función de la temperatura de depósito, se presentan en la Figura 2. De 425° a 600°C se observa el crecimiento predominante de circona policristalina con estructura tetragonal (ZrO₂(t)). A 600 °C el incremento de temperatura desestabiliza la fase tetragonal y aparece simultáneamente circona monoclínica (ZrO₂(m)). Se observa también que a 460°C la relación de área de los picos (101) y (110) de la fase ZrO₂(t) es el triple que a temperaturas superiores, tal como se evidencia en la Tabla 3 a partir de la relación de áreas relativas de los planos (101) y (110) de circona

tetragonal a cada temperatura. Esta tabla se construyó normalizando el área bajo la curva de cada uno de los planos de circonita con respecto al plano (311) de la fase $\text{FeCr}_{0.29}\text{Ni}_{0.16}\text{C}_{0.06}$ de la austenita, que no presenta cambios apreciables en el rango de temperatura estudiado. En los espectros de

$\text{ZrO}_2(\text{t})$ masivo la relación entre los mismos planos es aproximadamente de 1,7 a 2,5 (JPDS 00-014-0534 y 00-002-0733), siendo este último valor próximo a nuestros valores tabulados a 500 y 600 C. Cabe inferir entonces algún tipo de orientación preferente en la muestra de 460 C.

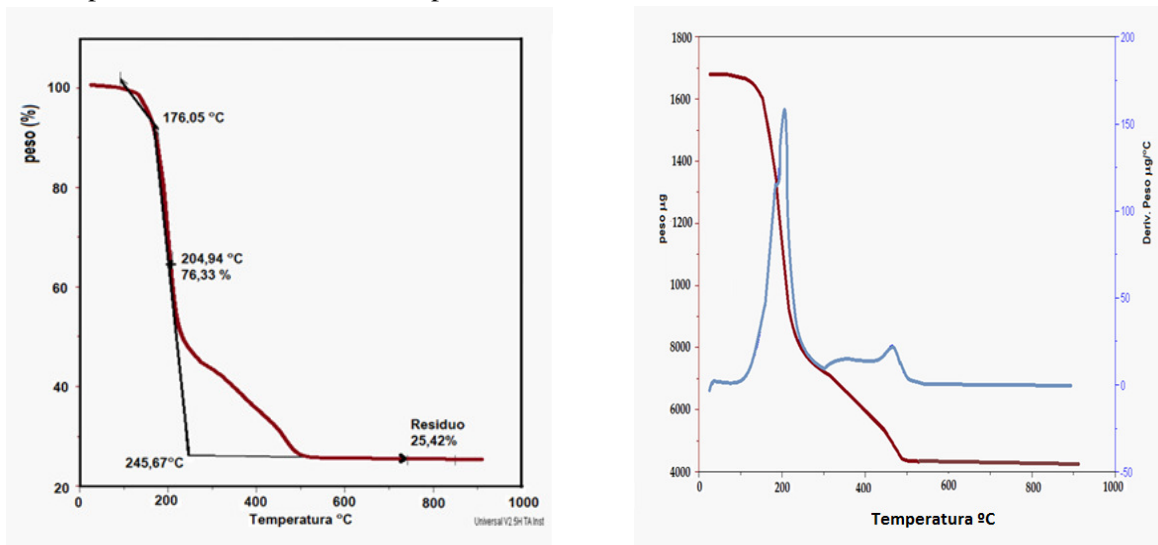


Figura 1. Análisis termogravimétrico acetilacetonato de zirconio en aire, 5°C/min.

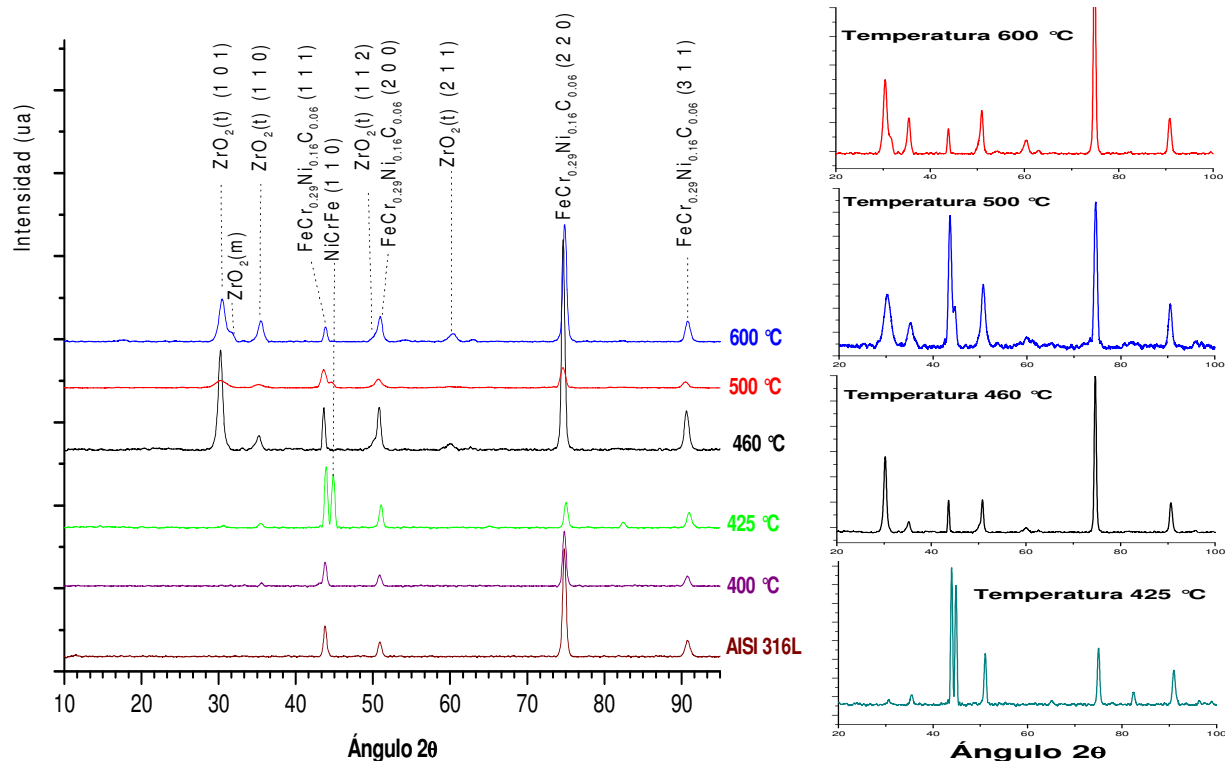
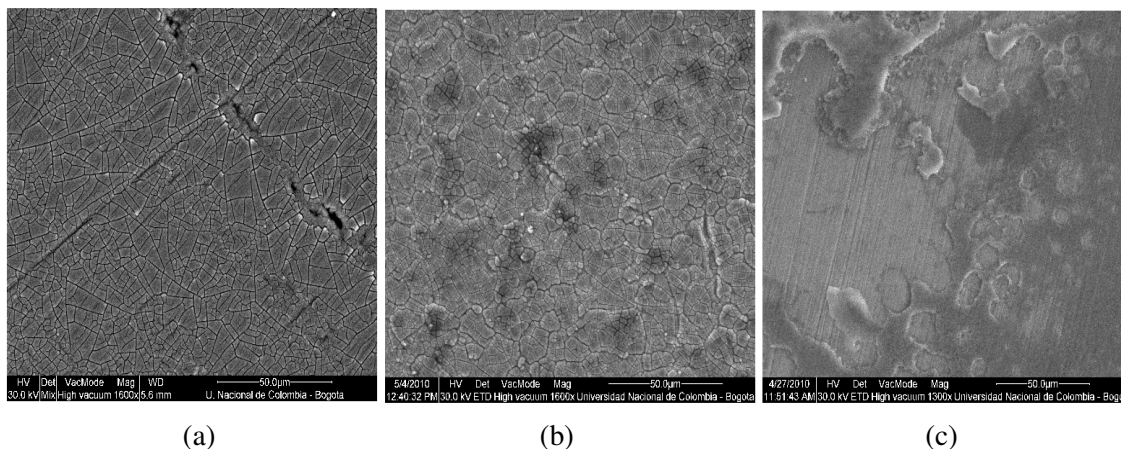


Figura 2. Espectro de difracción de rayos X de películas de ZrO_2 sobre acero inoxidable AISI 316L a diferente temperatura de depósito.

Tabla 3. Determinación de la orientación preferente circona tetragonal depositada por espray pirolisis.

Temperatura °C	Área relativa (AR)		Relación AR(101)/AR(110)
	Plano (101)	Plano (110)	
425	121,1	241,5	0,5
460	5376,3	502,1	10,7
500	1022,3	316,2	3,2
600	3037,4	1003,9	3,0

**Figura 3.** Microscopía electrónica de barrido de ZrO_2 depositada sobre acero inoxidable (a) 425 °C (b) 460 °C (c) 600 °C. Tiempo de depósito 30 min, Fa/Fd 4.2.

Es de anotar que por encima de 400°C el calentamiento y la presencia de oxígeno en la corriente de arrastre favorecen la oxidación del sustrato, como se puede apreciar por la presencia de magnetita a $2\theta = 46$.

A partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la Figura 3, se observan diferencias en la morfología de los recubrimientos a las temperaturas de mayor cristalización de la zircona. A 425 °C (Figura 3a), la superficie del recubrimiento presenta poros y microgrietas. El incremento de temperatura a 460°C, favorece la formación de un recubrimiento más compacto y menos poroso (3b). Y por último, a 600 °C (3c), se observan zonas sin recubrimiento, debido posiblemente a que la gran diferencia de temperatura entre el solución nebulizada y el sustrato, incrementa la velocidad de evaporación del solvente y favorece la formación de burbujas que al romperse dejan sitios de sustrato desnudo [23].

En la Figura 4, se presentan los difractogramas de RX para circona depositada a diferentes tiempos

sobre AISI 316L. Se observa que para tiempos inferiores a 40 min no aparecen cambios significativos en la estructura cristalina. Sin embargo, si el tiempo de depósito es superior a 50 min, aparecen regiones en la película donde la circona se deposita en forma de polvo amorfo, lo que puede estar directamente relacionado con el incremento de los esfuerzos residuales que reducen las fuerzas de unión responsables de la adherencia sustrato-recubrimiento [27].

Una vez establecida la concentración óptima de solución, la temperatura de 460 °C y un tiempo de depósito de 30 min, se estudió la influencia de la relación de flujos más apropiada para el depósito de circona. El termino flujo de arrastre se refiere a la velocidad con la que una corriente de aire transporta la solución precursora de acetyl acetato de zirconio desde la zona donde es nebulizado el precursor, hasta la campana en donde una segunda corriente de aire lo direcciona para que impacte a mayor velocidad sobre el sustrato caliente. Un esquema del montaje se puede apreciar en la Figura 5.

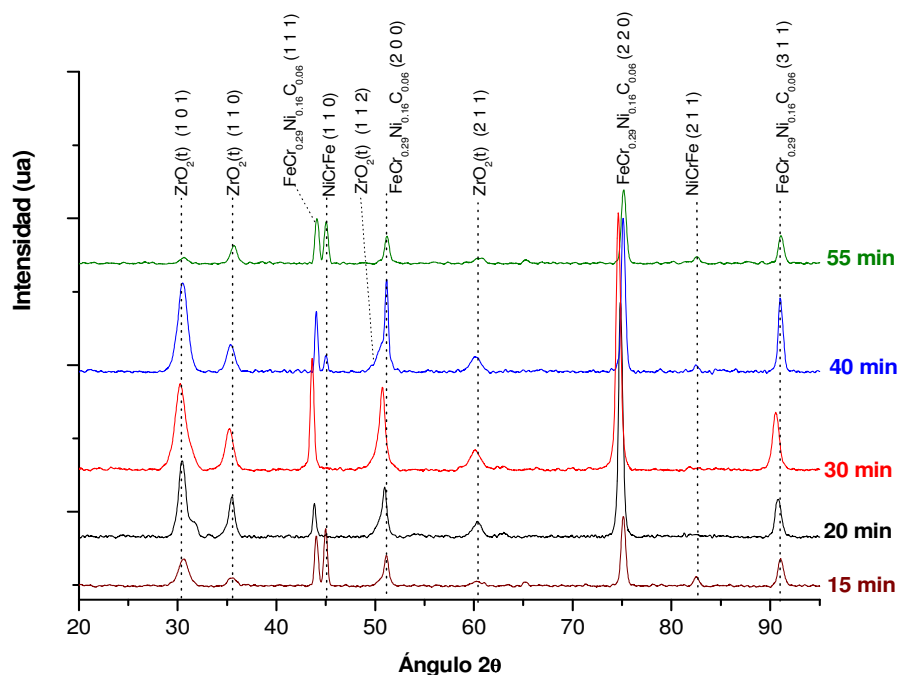


Figura 4. Espectros de difracción de rayos X de $\text{ZrO}_2(\text{t})$ depositada a diferentes tiempos de depósito sobre AISI 316L a 460°C . Fa/Fd 4.2.

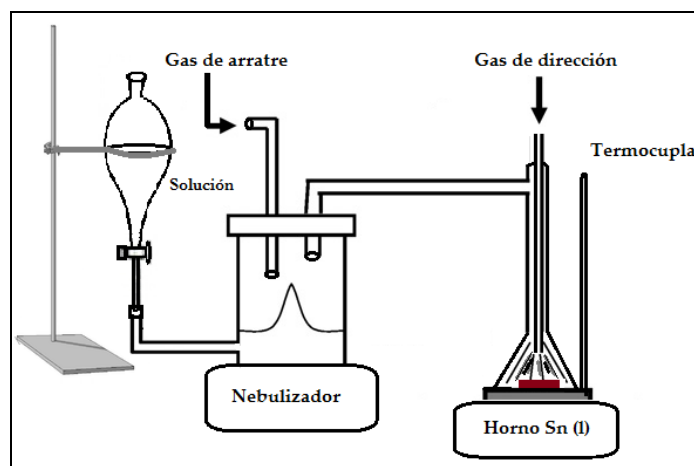


Figura 5. Esquema del montaje empleado en el proceso de espray pirólisis.

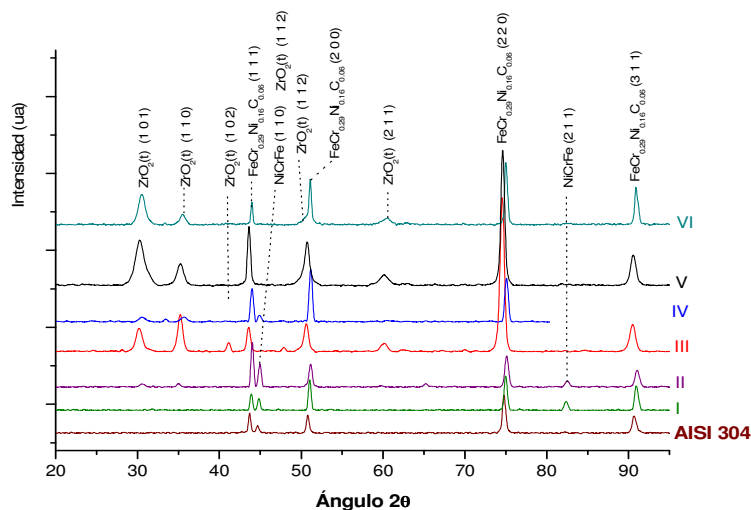
En los espectros de difracción de rayos X que aparecen en la Figura 6, se presenta la influencia de la variación de la razón de flujos sobre los sustratos AISI 304 y 316L. Dentro de los resultados de esta investigación se encontró que manteniendo el Fa en un rango de 25 a 30 L/min y Fd entre 0,60 a 0,90 L/min se obtiene la fase policristalina $\text{ZrO}_2(\text{t})$. Flujos de dirección inferiores a 0,60 o superiores a 0,90 L/min depositan circonita amorfa con baja adherencia al sustrato. Manteniendo la relación de flujos Fa/Fd con valores cercanos a 4,0 se favorece la producción de circonita tetragonal policristalina

con buena adherencia al sustrato; sin embargo, si Fa/Fd es cercana a 3,0 se forma un depósito pobre, con baja adherencia y si Fa/Fd es inferior a 2,5 y superior a 5,0 no hay formación de circonita cristalina, ni adherencia al sustrato.

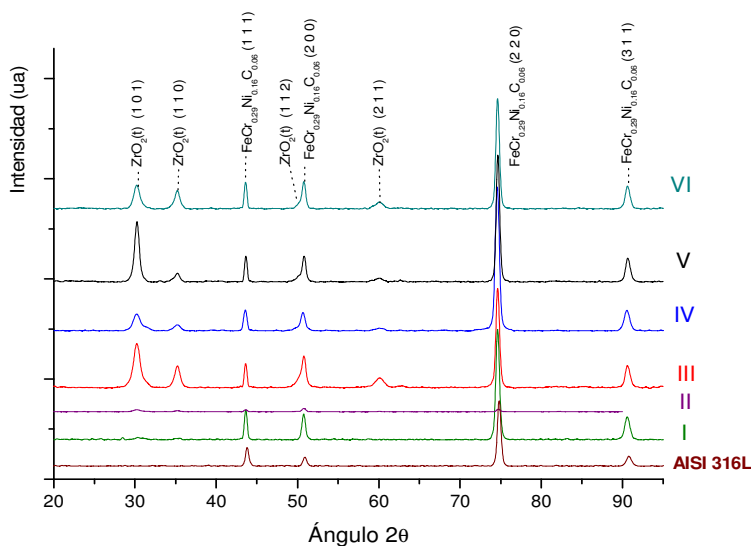
En la misma figura, se aprecia una orientación preferencial mixta en todos los recubrimientos. En el acero 304 se presenta sobre el plano (101) para las relaciones de flujo V y VI, mientras que para III el crecimiento es preferencial sobre el plano (110). Sobre acero 316L la orientación es preferencial sobre el plano (101). Sin embargo, la mejor

cristalización de circona tetragonal en los dos tipos de acero se da para la relación de flujo V Fa/Fd 3,8 y la orientación preferencial es la misma en los dos tipos de acero. Los resultados muestran que la relación de flujos no ejerce influencia en el crecimiento preferencial de la circona en un

determinado plano cristalográfico, dado que mediante el método de spray pirólisis las moléculas impactan la superficie del sustrato con diferente energía y la densidad atómica planar de ZrO_2 es la misma en cualquiera de las dos direcciones (101) y (110) [28].



(a)



(b)

Fa/Fd L/min	I	II	III	IV	V	VI
	4,0/0,6	2,0/0,7	3,0/0,7	2,5/0,8	3,0/0,8	3,0/0,9
Fa/Fd	6,7	2,9	4,3	3,1	3,8	3,3

Figura 6. Influencia de la relación de flujo de arrastre/dirección (Fa/Fd) en la formación de ZrO_2 cristalina (a) sobre AISI 304 (b) sobre AISI 316L. Temperatura 460 °C, tiempo de depósito 30 min.

Los recubrimientos obtenidos con un Fa de 2,5 a 3,0 L/min y Fd de 0,7 a 0,9 L/min, se caracterizaron por ser cristalinos y con buena adherencia a la superficie del sustrato. Sin embargo, se observan diferencias morfológicas en la superficie dependientes de la relación de flujo, como se puede apreciar en la Figura 7. En 7a, la muestra depositada con una relación Fa/Fd de 3,0/0,7 se caracteriza por la formación de una microestructura con microgrietas. En b y c, los depósitos realizados con Fa de 2,5 o

3,0 L/min y el mismo Fd 0,8L/min, se caracterizan por ser homogéneos, sin presencia de microgrietas; sin embargo, para el mismo flujo de arrastre e incrementando Fd a (0,9 L/min) aparecen microporos. El incremento en el flujo de dirección, posiblemente reduce el tiempo de contacto para que se presente la interacción de la ZrO_2 con el sustrato, lo que hace que algunas partículas de circonita se desprendan de la superficie dejando sitios no recubiertos [23].

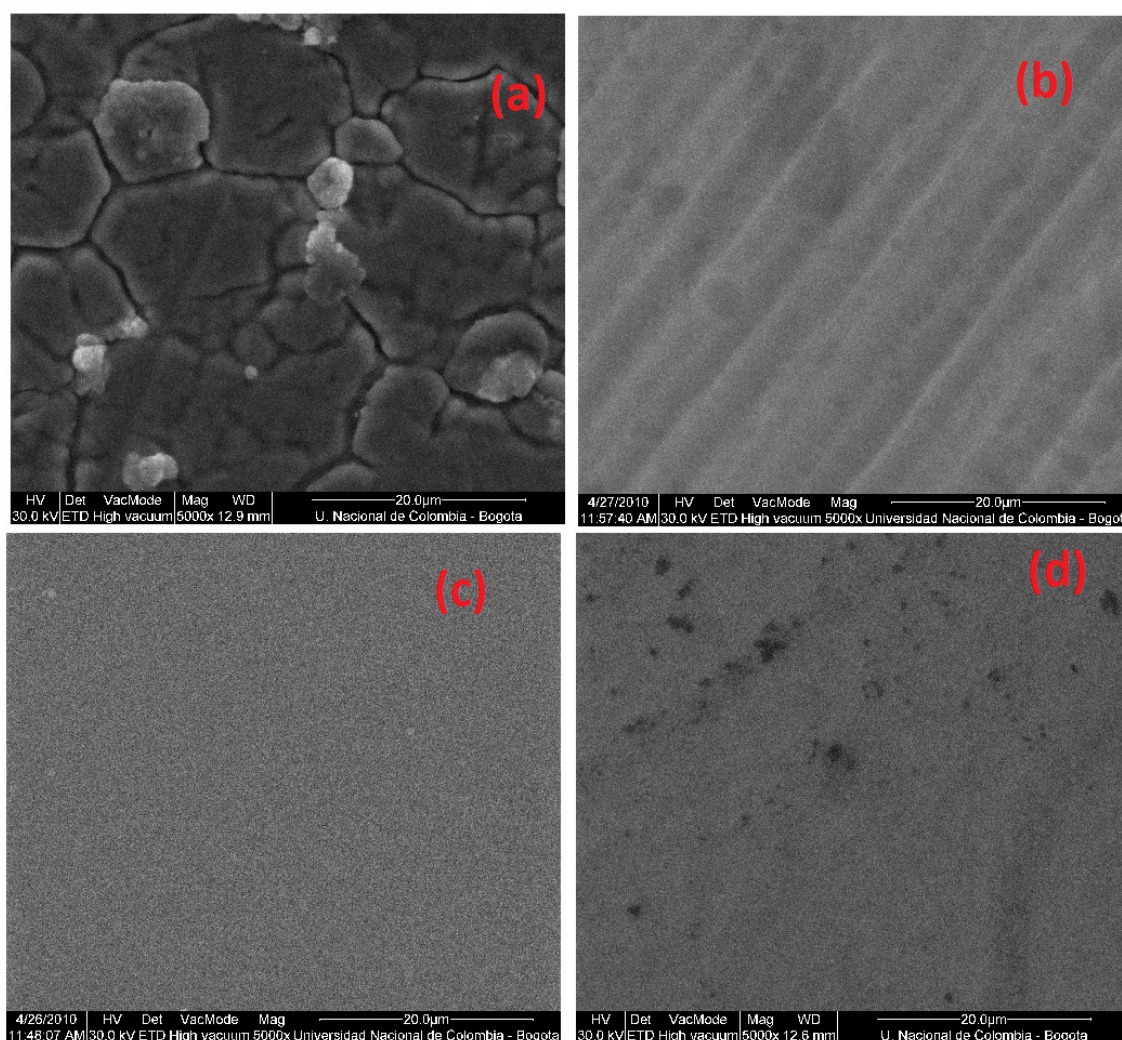


Figura 7. Micrografías de ZrO_2 sobre acero inoxidable depositado a diferentes relaciones de flujo (a) Fa/Fd 3,0/0,7 (b) Fa/Fd 2,5/0,8 (c) Fa/Fd 3,0/0,8 (d) Fa/Fd 3,0/0,9. Tiempo de depósito 30 min y temperatura de 460 °C.

En general, si el proceso de depósito se produce con un flujo bajo, la energía liberada cuando la molécula impacta la superficie no es suficiente para producir la unión de las moléculas de circonita al sustrato. Por

otra parte, flujos muy altos generan el desprendimiento de la película dejando poros en el recubrimiento. La energía no es lo suficientemente alta para permitir una determinada orientación y el

proceso conduce a un material policristalino. Este efecto se ve incrementado por el hecho que el spray impacta al sustrato de forma perpendicular, lo que conduce a diferentes orientaciones en el mismo.

Se determinó entonces, que el flujo de arrastre apropiado para éste sistema es de 3,0 L/min y el de dirección de 0,8L/min.

De esta forma quedaron establecidas las condiciones óptimas para el deposito de recubrimientos de circonita tetragonal sobre los aceros inoxidables AISI304 y 316L, en las mismas condiciones experimentales: temperatura 460 °C, flujo de arrastre de 3,0 L/min, flujo de dirección de 0,8 L/min, concentración de la solución (Zr) 0,025M/(Y)7,0X10⁻³ M y un tiempo de 30 min de depósito. En estas condiciones se obtuvo recubrimientos con un espesor promedio obtenido por perfilometría de 300 a 400 nm (Figura 8) sobre cinco aceros de composición química diferente y dos sustratos no metálicos, uno amorfo (vidrio) y uno orientado (obleas de silicio (100)). Los aceros AISI 321 y 316L tienen una composición química similar, excepto en el contenido de titanio; los aceros 304 y 304 LS se diferencian en le contenido de carbono y manganeso; 304 tiene una concentración de carbono dos veces superior a los restantes del grupo y el 2205 es el que presenta el mayor contenido de molibdeno y cromo (Tabla 1). En la Figura 9, a partir de los espectros de RX se puede observar que sobre cada uno de los sustratos en las condiciones de depósito estandarizadas crece circonita tetragonal policristalina y se presenta orientación preferencial en cualquiera de los dos planos (100) o (110). La composición química del sustrato no ejerce influencia alguna en la estructura cristalina del recubrimiento, ni en una determinada orientación preferente sobre uno de los planos ya relacionados para la circonita.

Por otra parte, se conoce que la estabilidad de la estructura tetragonal es de gran importancia de acuerdo a la aplicación que se le da a la pieza recubierta, ya que el cambio de fase tetragonal a monoclinica va acompañado de un incremento de volumen del 5% que genera grietas en el recubrimiento dejando expuesta la superficie del sustrato [22]. En materiales de uso dental, por ejemplo, la baja estabilidad de la circonita tetragonal y en consecuencia su transformación en circonita monoclinica genera grietas no deseadas. El problema surge porque los granos de la película se

ven limitados por sus vecinos circundantes y por tanto no pueden experimentar expansión o contracción sin la aparición de microgrietas [23]. Esto conduce a la generación de esfuerzos debidos a los cambios de volumen / forma, asociados con la transformación de la fase tetragonal a monoclinica. Adicionalmente, en un cuerpo sólido estas tensiones pueden ser concentradas por defectos locales, lo que conduciría al deterioro de la pieza. Teniendo en cuenta que la transformación de fase de ZrO₂(t) a ZrO₂(m) es un proceso auto catalítico que se propaga rápidamente a través de todo el material [23], se realizó un estudio de estabilidad de la estructura cristalina tetragonal sobre los aceros inoxidables a diferentes tiempos, en las condiciones controladas: humedad relativa promedio 71%, temperatura 18°C y presión atmosférica de 562 mmHg. El objetivo era verificar si se desestabiliza la fase tetragonal, generándose la fase termodinámicamente más estable a temperatura ambiente, que es la circonita monoclinica. Por otra parte la presencia de circonita sobre la superficie del sustrato podría inducir procesos de oxidación en el acero, ya que es conocido el uso de la misma como catalizador en procesos de oxidación [29,30]. Los DRX de las películas de ZrO₂(t) depositadas sobre AISI 316L se registraron durante dos años y se presentan en la Figura 10 los obtenidos a los 6, 12 y 24 meses. Se encontró que la estructura cristalina después de dos años es predominantemente circonita tetragonal, pero al cabo de un año aparecen indicios evidentes de circonita monoclinica.

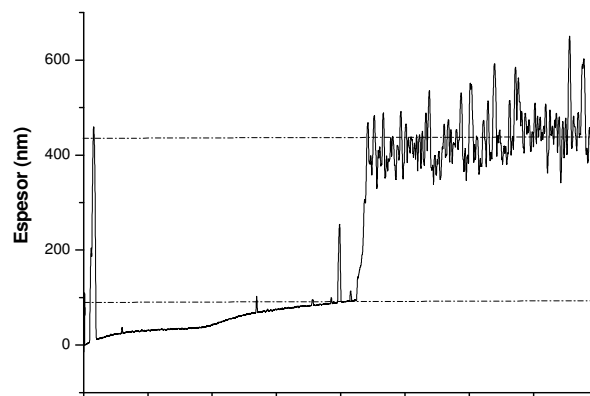


Figura 8. Determinación del espesor de un recubrimiento de circonita depositado sobre silicio (100) por perfilometría. Condiciones de depósito: Temperatura 460 °C, tiempo 30min, Fa/Fd 3,0/0,8L/min.

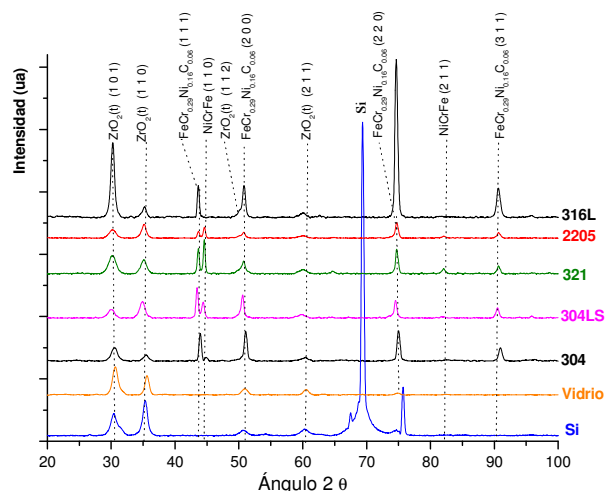


Figura 9. Espectros de difracción de rayos X de ZrO_2 depositada sobre siete sustratos diferentes: silicio, vidrio, AISI 304, 304LS, 321, 2205 Y 316LS. Temperatura 460 °C, tiempo 30 min, Fa/Fd 3,0/0,8.

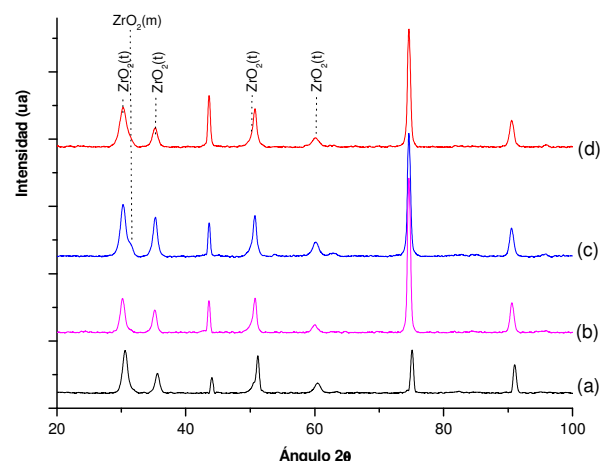


Figura 10. Estabilidad de la estructura cristalina de $\text{ZrO}_2(t)$ después de dos años al depósito del recubrimiento (a) inicial (b) 6 meses (c) 12 meses (d) 24 meses.

En la Figura 11 se presenta la morfología mediante microscopía de fuerza atómica de los recubrimientos depositados sobre los tres tipos de sustrato diferentes: vidrio, silicio y acero inoxidable. Se observa una morfología compacta con un tamaño de partícula promedio de 125 a 167 Å y una rugosidad promedio de 485 Å. Teniendo en cuenta las condiciones de depósito, se espera la formación de una microestructura columnar zona T, de acuerdo al modelo de zonas de Thornton y colaboradores [31].

La evolución de una microestructura muy similar sobre tres tipos de sustrato, dos cristalinos (acero y

Si (100)) y un sustrato amorfo (vidrio), es un buen indicio de que la estructura del recubrimiento está fuertemente influenciada por las condiciones de depósito [32], en este caso por el flujo y la temperatura del sustrato. Ya en las Figuras 3 y 7 se demostró mediante microscopía electrónica de barrido, como estos dos parámetros condicionan la morfología del recubrimiento.

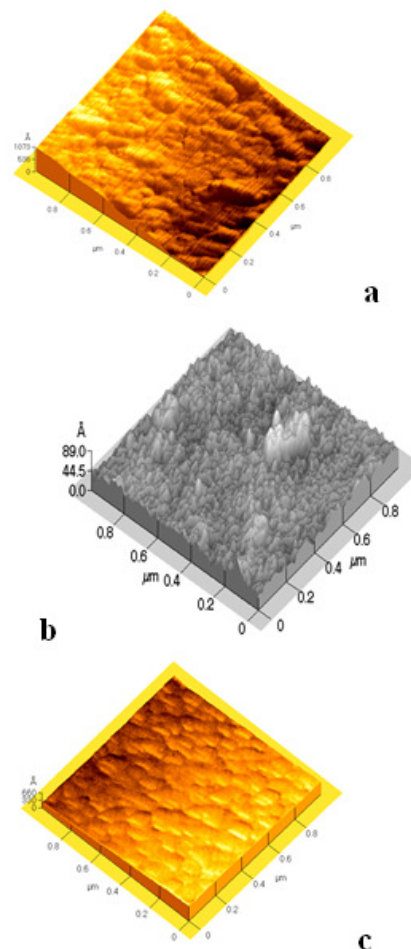


Figura 11. Microscopía de fuerza atómica para ZrO_2 (t) depositada por spray pirólisis sobre: (a) acero inoxidable, (b) vidrio común y (c) silicio.

Resultados similares se encontraron en otras investigaciones para películas que se caracterizan por presentar crecimiento columnar [23,27,32]. Peshev y colaboradores [27], depositan circona por el mismo método a partir de una solución de oxalato de zirconio en un rango de temperatura de 600° a 900°C. Ellos encuentran que la microestructura y la densidad de la película están fuertemente influenciadas por la temperatura a la que se realiza

el depósito. García y colaboradores [23,24] depositaron Ceria y YSZ por el mismo método, mostrando cambios microestructurales de las películas directamente relacionados con la porosidad de las mismas en función de la temperatura y del flujo con el que es transportado el aerosol, así como bajo contenido de microgrietas sobre la superficie cuando el depósito se realiza a bajas temperaturas (400°-475°C).

En la Figura 12 se aprecia el espectro XPS general

para una muestra de circona depositada sobre acero 316L. La comparación entre el espectro inicial y el obtenido después de realizar varias limpiezas mediante sputtering con Ar^+ *in situ* con tiempos de 15, 50 y 70 min, revela la homogeneidad química en la muestra, a medida que se avanza hacia el sustrato. La señal de carbono posiblemente es generada por el CO_2 atmosférico y su intensidad disminuye a medida que incrementa el tiempo de sputtering.

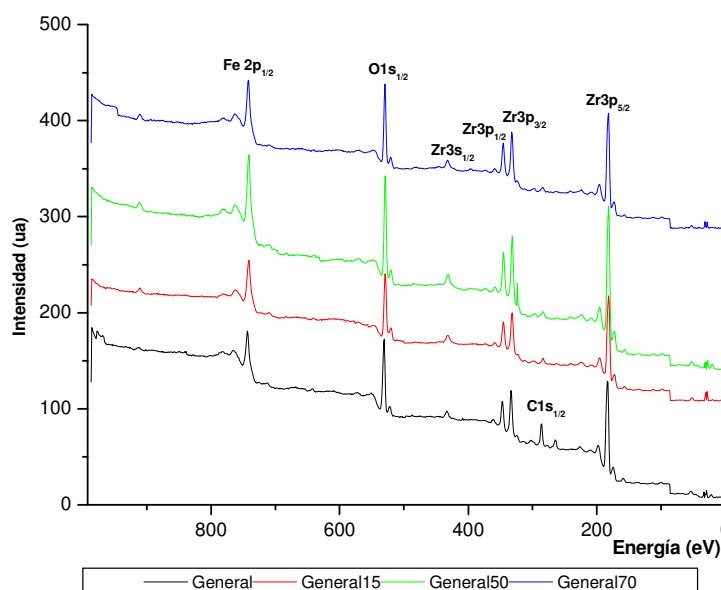


Figura 12. Espectro XPS general de ZrO_2 (t) inicial y después de limpiar la superficie mediante sputtering de 15, 50 y 70 minutos.

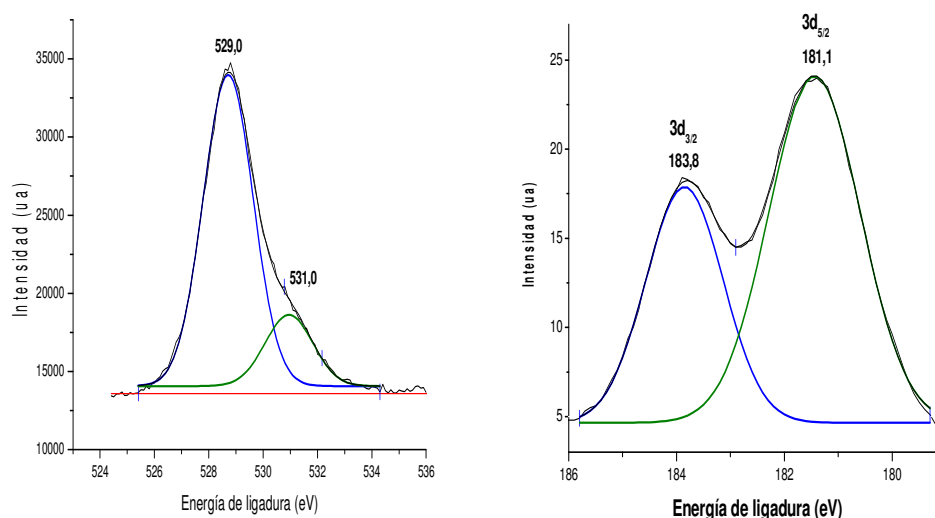


Figura 13. Espectro XPS de la señal de O_{1s} y Zr_{3d} en ZrO_2 (t) obtenida por spray pirólisis sobre AISI 316L.

En la Figura 12 se muestra el análisis de la señal Zr_{3d} en alta resolución sobre el sustrato AISI 316L. Se puede observar un doblete localizado en 181.1 eV con dos componentes spin-orbital $3d_{5/2}$ a 181,1 eV y $3d_{3/2}$ a 183,8 eV separadas por 2,7 eV y con una relación de intensidades $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ de 10:7, que corresponde a la especie Zr (IV). Sin embargo, la energía de enlace (BE) inferior en 1,7 eV con relación a la zircona pura, estaría directamente relacionada por las interacciones existentes entre el recubrimiento y el sustrato, indicando que la BE de Zr^{4+} presente en la zircona del recubrimiento es inferior a la del óxido puro por el efecto que ejerce la nube electrónica del sustrato metálico [33]. La separación orbital 3d es mayor en la zircona depositada en comparación con la zircona en su forma pura que se caracteriza por tener una BE de 182 eV.

La diferencia en la energía de enlace de la zircona presente en la superficie modificada, respecto al óxido puro, también podría estar relacionado con la formación de especies Zr(IV) enlazadas a especies más atrayentes de electrones ocasionando un desplazamiento mayor en la BE [33]. Una posibilidad es la presencia de hidrógeno asociado al oxígeno, tal y como se ha mostrado con Zr, en donde se sugiere la formación de grupos OH⁻ asociados al zirconio, cuya energía de enlace es de 183 eV. Estos resultados se corroboran al considerar que la señal alrededor de 531 eV ha sido asociada con especies hidroxilo sobre la superficie [34]. Finalmente la señal para el O_{1s} a 531,0 se asocia bien al enlace Zr-O.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó zircona (t) policristalina parcialmente estabilizada con ytria sobre siete sustratos diferentes: cinco aceros inoxidables con diferente composición química, un sustrato amorfo (vidrio) y un sustrato orientado Si (100). Sobre los tres tipos de sustrato: metálico, cerámico amorfo y cerámico direccionado, crece zircona tetragonal policristalina en las condiciones de depósito optimizadas en la presente investigación.

Se realizó un estudio sistemático para evaluar la influencia de las condiciones de depósito en la estructura cristalina y morfología superficial del recubrimiento sobre acero inoxidable. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura determina el tipo de estructura cristalina. Por debajo

de 400°C se deposita zircona amorfa, en el rango de 425 a 500°C zircona tetragonal policristalina y a 600°C están presentes tanto la fase tetragonal, como la monoclinica.

La temperatura y la razón de flujos no ejercen ninguna influencia en la orientación preferencial del recubrimiento, pero si determinan la morfología superficial del mismo.

Los resultados muestran que las películas depositadas con relaciones de flujo cercanas a 4,0, tiempos de 20 a 40 min y temperaturas de 425° a 600 °C se caracterizan por ser cristalinas, con una adecuada adherencia al sustrato y ser estables después de dos años de depósito en condiciones controladas de temperatura, humedad y presión. Sobre vidrio y AISI 316L la zircona policristalina crece de forma posiblemente epitaxial sobre el sustrato, lo que se manifiesta en un mayor desarrollo del pico (101) de la fase de zircona tetragonal, mientras que en los otros sustratos este fenómeno es menor.

Los recubrimientos obtenidos sobre los diferentes sustratos se caracterizaron por ser de baja rugosidad y bajo tamaño de partícula.

Por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se confirmó la composición de la película como ZrO_2 y a medida que se hace un *depth profile* la composición se mantiene desde la superficie hacia el sustrato. Los grupos OH⁻ solo aparecen en la superficie.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la Fundación Banco de la República de Colombia y a la Dirección de Investigación Sede Bogotá (DIB) de la Universidad Nacional de Colombia, por la financiación de la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1]. Hembram K, Duttab G, Waghmareb U, Rao M. Physica B. 2007; 399: 21–26.
- [2]. Legorreta F, Gonzaga V, De Grave E, Peigney A, Barnabe A and Laurent C. Materials Research Bulletin. 44; 2009: 1301–1311.
- [3]. Albella, J.M. Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid, España. 2003.
- [4]. Quan R, Yang D, Yan J, Li W, Wu X and Wang H. Materials Science and Engineering. 2009; C 29: 253–260

- [5]. Chang S, and Doong R. J. Phys. Chem. B. 2004; 108: 18098-18103.
- [6]. Mehrotra, P y Billman, E. Patente de invención. ES 2 018 417. 1991.
- [7]. Espitia I, Orozco H, Bartolo, P and Contreras M. Surface & Coatings Technology. 2008; 203: 1301-1311.
- [8]. Choi, J, Mao, Y and Chang, J. Development of hafnium based high-k materials—A review. Materials Science and Engineering R. 72; 2011: 97-136.
- [9]. Yang, H, Ouyang, J, Zhang, X, Wang, N, Du, C. Journal of Alloys and Compounds. 2008; 458: 474-478.
- [10]. Andrade E, Ramirez E, Alonso A, Rocha M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2008; 266: 2433-2436.
- [11]. Samanipour F, Bayati M, Golestani F, Zargar H, Troczynski T and Mirhabibi A. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2011; 86: 14-20.
- [12]. Quan R, Yang D, Yan J, Li W, Wu X and Wang H. Materials Science and Engineering. 2009; C 29: 253-260.
- [13]. Chevalier J, Loh J, Gremillard L, Meille S and Adolfson E. Acta Biomaterialia. 2011; 7: 2986-2993.
- [14]. De Armas S, Marro F, Jiménez E, Anglada M. Estudio por nanoindentación de 3Y-TZP envejecida por degradación hidrotérmica. XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. Aránzazu-Guipúzcoa. 2010.
- [15]. De Armas S, Marro F, Jiménez E, Mestra A and Anglada M. Materials Science and Engineering. 2009; 5:012013.
- [16]. Lugh V and Sergo V. Dental materials. 2010; 26:807-820.
- [17]. Stefanic M, Krnel K, Pribosic I, Kosmac T. Applied Surface Science. 2012. Artículo in press. Revisión febrero de 2012.
- [18]. Chang S, and Doong R. J. Phys. Chem. B. 2004; 108: 18098-18103.
- [19]. Freiman, G, Barboux, P, Perrière, J, Giannakopoulos, K. Thin Solid Films. 2009; 517: 2670-2674.
- [20]. Yeh, T, Chien, Y, Wang, B, Horng, Corrosion Science. 2008; 50: 2327-2337
- [21]. Kosacki, I, Rouleau, C, Becher, P, Bentley, J, and Lowndes, D. Solid State Ionics. 2005; 176: 1319-1326.
- [22]. Song Y, Tsai S, Chen C, Tseng T, Tsai C, Chen J, and Yao Y. J. Am. Ceram. Soc. 2004; 87 (10): 1864-1871.
- [23]. García M, Ortiz A, Bizarro M, Peña J, Cruz F, Aguilar M and Alonso J. J. Am. Ceram. Soc. 2009; 93: 155-161.
- [24]. García M, Peña J, Ortiz A, Santana G, Fandiño F, Bizarro M, Cruz J, Alonso M. Solid State Ionics. 2008; 179: 243-249.
- [25]. www.uksaf.org/data/sfactors.html. Database of Empirically Derived Atomic Sensitivity Factors For XPS.
- [26]. Rodríguez J. Physica B: Physics of Condensed Matter. 1993; 192: 55-69.
- [27]. Peshev P, Stambolova I, Vassilev S, Stefanov P, Blaskov V, Starbova K, Starbov N. Materials Science and Engineering. 2003; B97: 106-110.
- [28]. Tisza M. Physical metallurgy for engineers. ASM International and Freund publishing house Ltd, USA, 2002: p65-70.
- [29]. Huang H, Li W, Liu H. Catalysis Today. Artículo in press, junio 23 de 2011.
- [30]. Atribak I, Guillen N, Bueno A, Garcia A. Applied Surface Science. 2010; 256: 7706-7712.
- [31]. Petrov I. P. Barna, L. Hultman and J. Greene. J. Vac. Sci. Technol. A. 2003; 21: 117.
- [32]. Patil P. Materials Chemistry and Physics. 1999; 59: 185-198.
- [33]. Signore M, Rizzo A, Mirengi L, Tagliente M and Cappello A. Thin Solid Films. , 2007; 515: 6798-6804.
- [34]. Rizzo A, Signore M, Mirengi L and Di Luccio T. Thin Solid Films. 2009; 517 (21): 5956-5964.

INFLUENCIA DE LA BASICIDAD Y COMPOSICIÓN ANIÓNICA CROMATO-BROMURO EN LA SÍNTESIS DEL SISTEMA CANCRINITA – SODALITA

Freddy Ocanto*, Elizabeth Florenzano, Carlos F. Linares

Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Apartado postal 3336.

* e-mail: ocantow@gmail.com

Colores de los productos obtenidos según la concentraciones NaOH y la mezcla cromato-bromuro			
% CrO ₄ ²⁻	8 M	12 M	16 M
NaOH			
100	[CC] - A	[CC] - AI	[CC] - AI
75	[CC] - A	[CC] - A	[CC] - AI
50	[CC][BS]-AP	[CC][BS]-AP	[CC][BS]-AP
25	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - Be
0	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - M

[CC]= Cromato-cancrinita; [BS]= Bromosodalita;
A= Amarillo; AI= Amarillo Intenso; AP= Amarillo Pálido;
M= Marfil; Be= Beige.

RESUMEN

La influencia de la basicidad y la composición aniónica (CrO₄²⁻ y Br⁻) fue estudiada en la síntesis de zeolitas de cromato-cancrinita y bromosodalita. La síntesis se llevó a cabo partiendo de zeolita X como fuente de Si y Al, diferentes concentraciones de NaOH (8, 12 y 16 M) y proporciones variables en peso [NaBr/(NaBr + K₂CrO₄)] = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00, de manera tal que la cantidad total de gramos fuera de 1,5 g. La síntesis se realizó a 80 °C y presión autógena durante 40 h. Los cristales obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF), difracción de rayos X en polvo (DRX) y cualitativamente por el color de los productos obtenidos. Los resultados señalaron que la bromosodalita se obtuvo a 100 y 75% en Br⁻ y a todas las concentraciones de base empleadas; a 50% Br⁻, se obtuvo una mezcla entre cromato-cancrinita y bromosodalita; al utilizar 25 y 0% Br⁻ se evidencia sólo la presencia de la cromato-cancrinita. Estos resultados infieren que los productos obtenidos utilizando este par aniónico en particular (bromosodalita o cromato-cancrinita) dependen de las composiciones en peso de cada anión en el gel de reacción y no del medio básico de la reacción.

Palabras Claves: basicidad, bromosodalita, cromato-cancrinita, zeolitas.

INFLUENCE OF BASICITY AND CHROMATE-BROMIDE ANIONIC COMPOSITION IN THE SYNTHESIS OF THE CANCRINITE–SODALITE SYSTEM

ABSTRACT

The influence of the basicity and anionic composition (CrO₄²⁻ and Br⁻) was studied in the synthesis of chromate-cancrinite and bromosodalite-type zeolites. The synthesis was carried out starting from zeolite X as a source of Si and Al, different concentrations of NaOH (8, 12 and 16 M) and variable weight proportions [NaBr / (NaBr + K₂CrO₄)] = 0.00, 0, 25, 0.50, 0.75 and 1.00, so that the total grams was 1,5 g. The synthesis was performed at 80° C and autogenous pressure for 40 h. Obtained crystals were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), powder X-ray diffraction (XRD) and qualitatively by the color of the products obtained. Results showed that the bromosodalite was obtained at 100 and 75% Br⁻ for all used base concentrations; at 50% Br⁻, a mixture of chromate-cancrinite and bromosodalite was determined. When 25 and 0% Br⁻ was used, chromate-cancrinite was only determined. These results infer that obtained products for this particular anion pair (chromate-cancrinite or bromosodalite) depends on the compositions by weight of each anion in the reaction gel and not the employed base concentration.

Keywords: basicity, bromosodalite, chromate-cancrinite, zeolites.

1. INTRODUCCIÓN

La cancrinita y la sodalita son minerales naturales pertenecientes al grupo feldespatoideos y de las zeolitas. Las estructuras de estas zeolitas pueden ser representadas exclusivamente por la interconexión de anillos de seis miembros. La cancrinita es representada por el ordenamiento espacial: ABABAB de dichos anillos, mientras que para la sodalita el ordenamiento es ABCABC. Estas zeolitas pueden contener diversos aniones en su estructura, los cuales balancean la carga positiva por cationes estructurales [1].

Debido a la similitud estructural entre ambas zeolitas, ellas pueden ser sintetizadas bajo condiciones similares. La formación de cancrinita o sodalita depende del anión presente y la basicidad del medio de reacción durante el proceso de síntesis. Aniones con triple eje de rotación como el cromato y el carbonato generalmente dirigen la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que aniones monoatómicos simples, e.g., Cl^- , Br^- y aniones con baja simetría, e.g., NO_2^- generan la estructura de la sodalita [2]. Asimismo, la concentración de NaOH en el gel de reacción es también un factor importante en la síntesis de estos sólidos: altas concentraciones de base (16 M NaOH), dirigen preferentemente la síntesis de sodalita; mientras que concentraciones medias de NaOH, conducen a la formación de cancrinita [3].

Por otro lado, la presencia del anión cromato en el interior de la estructura de la cancrinita puede tener aplicaciones medio ambientales interesantes [4], mientras que el anión bromuro es comúnmente encontrado en los geles de reacción. Barrer *et al.* [1] estudiaron la síntesis de la cromato-cancrinita utilizando condiciones estándares de reacción tales como: caolinita, un gran exceso de una solución 4 M en NaOH saturada con Na_2CrO_4 a 80 °C para obtener cromato-cancrinita.

Sin embargo, mezclas de estos aniones (CrO_4^{2-} - Br^-) usando diferentes basicidades y composiciones aniónicas han sido poco reportadas en la literatura. Nuestro grupo de investigación estudió el sistema cromato-cancrinita [5] y clorosodalita a diferentes concentraciones de NaOH (3, 8 y 16 M) y varias composiciones aniónicas $\text{Cl}^-/\text{CrO}_4^{2-}$, los sólidos obtenidos fueron caracterizados por: DRX, IT-TF, microscopía electrónica de barrido y EDX. Los resultados encontrados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Productos a las diferentes concentraciones en NaOH

% CrO_4^{2-}	3 M	8 M	16 M
100	[NR]	[CC]	[CC]
75	[NR]	[CC]/[CS]	[CC]
50	[NR]	[CS]	[CC]/[BS]
25	[NR]	[CS]/[CC]	[CS]/[CC]
0	[NR]	[CS]	[CS]

Donde: [CC]= Cromato-cancrinita; [CS] = Clorosodalita; [NR]= No reacciona

Se observa que a una concentración de NaOH de 3 M, el material de partida (zeolita X) no se disuelve y no se genera cancrinita o sodalita. En este caso, la alcalinidad fue un factor clave. A altas concentraciones de NaOH conduce a la disolución de la zeolita X, y la clorosodalita y cromato-cancrinita pueden ser sintetizadas. La clorosodalita fue preferentemente sintetizada a altas concentraciones de Cl^- y a concentraciones 8 y 16 M de NaOH; mientras que la cromato-cancrinita es formada a baja concentración de Cl^- (altas concentraciones de CrO_4^{2-}) y altas concentración de NaOH (16 M).

Este artículo representa un estudio más profundo relacionado con el sistema cancrinita-sodalita, utilizando una combinación de aniones (cromato-bromuro) a tres concentraciones de NaOH (8, 12 y 16 M), como una contribución adicional a los estudios que viene llevando a cabo nuestro grupo de investigación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se siguió la metodología reportada previamente por Linares *et al.* [6]. Se prepararon soluciones 8, 12 y 16 M en NaOH (Labqg reagents). Estas soluciones contenían los aniones cromato y bromuro. (K_2CrO_4 de Golf Chemical CO Reagent A.C.S y NaBr de Riedel- de Haën) mezclados en una relación en peso (NaBr/ [NaBr + K_2CrO_4]) igual a 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 de manera tal que la cantidad total en gramos se mantuviese en 1,5 g (Tabla 2). Posteriormente, un gramo de la zeolita X ($8,458 \times 10^{-5}$ mol) fue impregnada con 10 mL de la solución básica previamente preparada en un reactor de Teflón. Éste se colocó en estufa a 80 °C por 40 horas sin agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, los cristales fueron lavados con abundante agua destilada hasta un pH cercano a 7, y secados a

80°C por 18 horas.

Es de destacar que la escogencia de la concentración de la base, se realizó tomando en cuenta investigaciones previas realizada con los aniones cromato [5] y bromuro [7] en donde se observó que a una concentración 3M en NaOH no había transformación del material de partida.

A fin de identificar las muestras, se usó la siguiente nomenclatura para la identificación de las muestras: $(Br^-/CrO_4^{2-})_x.Y Br^-$: donde x, representa la concentración molar de NaOH; Y, representa el porcentaje en peso de Br como NaBr. Los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas

analíticas tales como: espectroscopia de infrarrojo (IR-TF) y difracción de rayos X (DRX); finalmente se caracterizaron cualitativamente en base al color final de los sólidos obtenidos. La presencia de grupos funcionales fue determinada por IR-TF, utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo Pelkin Elmer 283. Las muestras se corrieron entre 4000 y 400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas en KBr. Los estudios de DRX fueron realizados en un difractómetro SIEMENS D500S, operado bajo las siguientes condiciones: radiación de cobre $CuK(\alpha)$ 1,542 Å a un intervalo de trabajo entre 5° y 80° (2θ).

Tabla 2. Proporciones en peso y en mol de NaBr ó K_2CrO_4 usadas en la síntesis de cromato-cancrinita ó bromosodalita

K_2CrO_4 (g)	NaBr (g)	NaBr/(K_2CrO_4 + NaBr)	K_2CrO_4 Mol	NaBr Mol	K_2CrO_4 molaridad (mol/L)	NaBr molaridad (mol/L)
1,500	0,000	0,00	0,0077	0,0000	0,7724	0,0000
1,125	0,375	0,25	0,0057	0,0036	0,5793	0,3645
0,750	0,750	0,50	0,0038	0,0073	0,3862	0,7289
0,375	1,125	0,75	0,0019	0,0109	0,1931	1,093
0,000	1,500	1,00	0,0000	0,0145	0,0000	1,4578

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Análisis por IR-FT.

La zeolita X de partida y los sólidos obtenidos, en especial las cancrinitas y sodalitas sintetizadas, tienen en común tres grupos de bandas bien definidas y de gran intensidad, correspondiente a agua, grupos hidroxilos y vibración simétrica T-O-T. En el estudio de pares aniónicos es importante tanto la concentración de los aniones involucrados como la concentración de la base empleada. Los aniones actúan como “plantillas o moldes” donde los polímeros de Si y Al se van ajustando. La bibliografía establece que la formación de un sólido particular depende tanto de la carga del anión como de su simetría [2]. La basicidad del medio también es importante, pues esta disgrega la materia prima fuente de Si y Al, y mantiene la formación polimérica de ambos cationes en solución [8].

Observando detenidamente los espectros a 8, 12 y 16M, (Fig. 1-3) encontramos que la transformación de la zeolita X es independiente de la basicidad empleada. En este caso, la alcalinidad del medio es lo suficientemente alta para asegurar la formación de los productos esperados. Por lo tanto, la

discusión será basada de manera general y comprenderán los espectros de estas figuras.

En las figuras antes señaladas se evidencia que a una composición de 100% bromuro, el material de partida (zeolita X) es totalmente transformado a bromosodalita para todas las condiciones básicas estudiadas. Esta conclusión se fundamenta en la desaparición de la banda a 560 cm^{-1} , correspondiente a la zeolita X la cual esta ausente en la zeolita tipo sodalita. Flanigen *et al.* [9], señalan esta observación como la diferencia fundamental entre los espectros infrarrojos de estos sólidos, así como la forma y complejidad de las bandas comprendidas entre 400-500 cm^{-1} , como el estiramiento simétrico del enlace T-O-T en la región entre 800-650 cm^{-1} observada en el grupo de las sodalitas. El Br^- , al ser un anión monovalente conduce a la formación de la sodalita, tal como lo establece la bibliografía [2].

En los espectros donde únicamente existe cromato en el medio de reacción se obtiene la estructura de la cancrinita; la desaparición de las bandas de la zeolita X (750, 666, 560 y 462 cm^{-1}) [9] y la aparición de nuevas bandas características de la estructura de la cancrinita fijadas a las vibraciones

simétricas y asimétricas de los enlaces T-O-T en la misma región (687, 630 y 559 cm^{-1}) [10], indican claramente la formación de la cromato-cancrinita. El color amarillo encontrado en los sólidos, y sobre todo unas pequeñas bandas ubicadas a 889 y 909 cm^{-1} indican la presencia del cromato en la cancrinita sintetizada. El cromato al ser un anión divalente conduce a la formación de cancrinita [2]. Por lo tanto para esta combinación pura de los aniones y a las concentraciones de base empleadas, se favorece siempre la formación de los sólidos sodalita y cancrinita, según sea el caso.

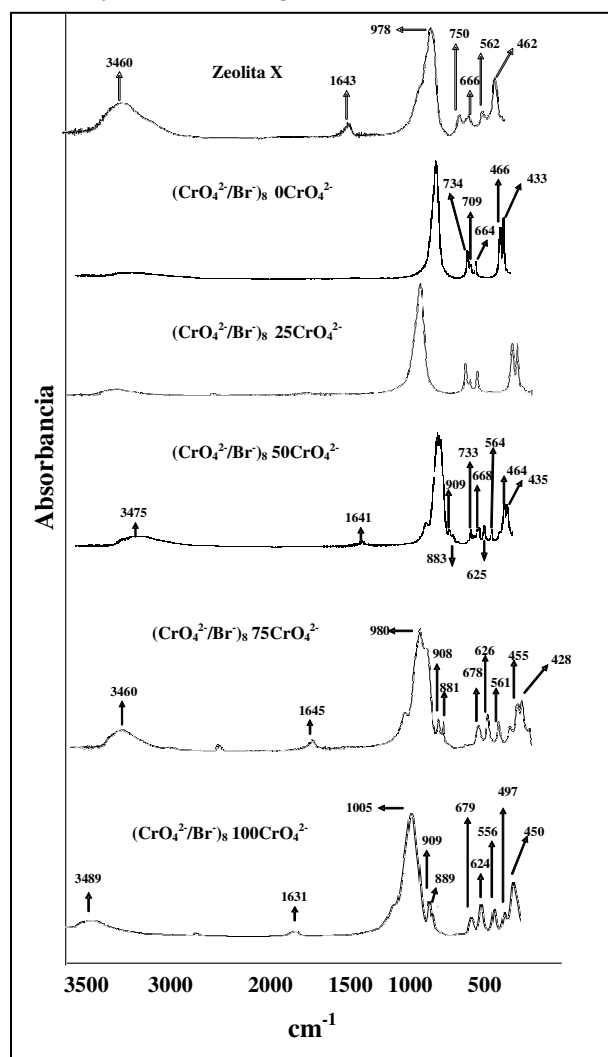


Figura 1. Espectros IR de las muestras sintetizadas a 8 M de NaOH y diferentes concentraciones $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$.

Por otra parte, cuando la síntesis se lleva a cabo utilizando composiciones variables de cromato y bromuro, y variando la concentración de la base (8, 12 y 16 M), se obtienen resultados diferentes. En

todos los casos, donde hubo una composición en peso del 25% en cromato, siempre se obtuvo la bromosodalita debido a la aparición de bandas a 735, 710, 467 y 438 cm^{-1} , características de dicho sólido [11-12]. Los espectros IR de las halosodalitas son muy parecidos [12] y sólo presentan diferencias importantes en la región del infrarrojo lejano entre 50 y 200 cm^{-1} . Para el caso particular del bromuro, la vibración Na-Br está asignada a 68 cm^{-1} y la poca intensidad de la misma se debe a que estos iones no están formalmente enlazados entre sí, pero están unidos a la caja sodalítica por fuerzas electrostáticas [13]. Sin embargo, debido a las limitaciones de nuestro equipo estas bandas no pudieron ser observadas.

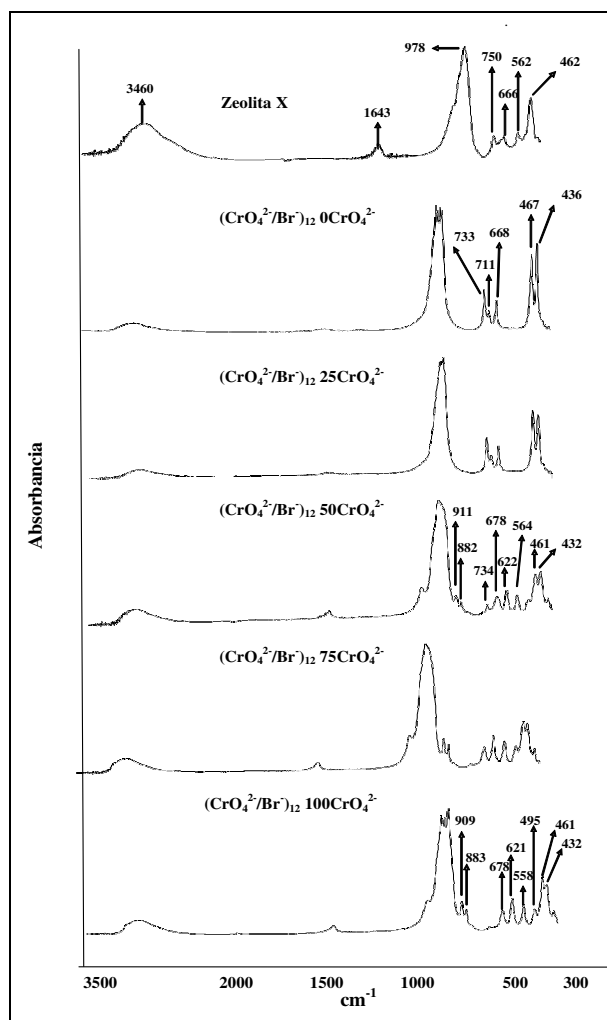


Figura 2. Espectros IR de las muestras sintetizadas a 12 M de NaOH y diferentes concentraciones $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$.

Cuando la composición en peso de cromato alcanzó el 50%, pareciera existir una mezcla de cromato-

cancrinita y bromosodalita. La presencia de bandas cercanas a 625 y 564 cm^{-1} son adjudicadas a la cancrinita, mientras que las reflejadas entre a 734 y 668 cm^{-1} indican la presencia de la sodalita. Sin embargo, se observa una mayor presencia de las bandas de la cromato-cancrinita; la técnica de DRX nos permitirá un mejor análisis de estos resultados.

Ahora bien, cuando en el sistema de reacción se incrementa la concentración de cromato a un 75% los espectros indican la formación de la cromato-cancrinita a todas las concentraciones de basicidad empleadas.

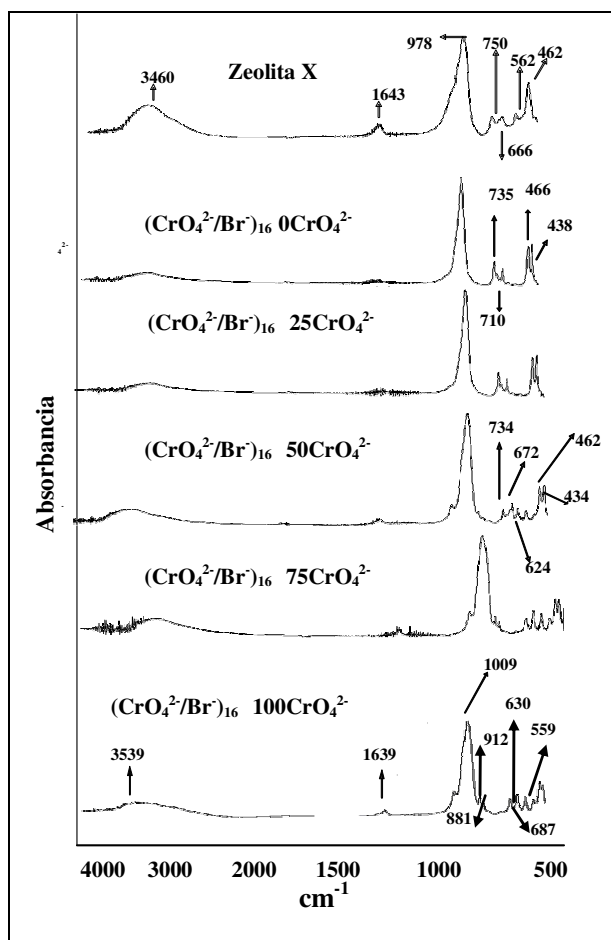


Figura 3. Espectros IR de las muestras sintetizadas a 16 M de NaOH y diferentes concentraciones $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$.

Analizando los resultados de todos los espectros de IR obtenidos en esta síntesis, encontramos que la formación de los sólidos: cromato-cancrinita y bromosodalita depende más de la composición aniónica en el gel de reacción que de la basicidad del medio, es decir, se encontró que para una única concentración en peso de la mezcla elegida y varias

concentraciones de la base, se obtiene el mismo resultado; pero cuando la composición de la mezcla reaccionante cambia, los productos de reacción varían. A concentraciones mayores de bromuro (100 y 75%) la formación de la bromosodalita se caracteriza por ser la fase principal, a concentraciones intermedias (50%) una mezcla de cromato-cancrinita y bromosodalita serán la fase predominante en la reacción, y a bajas concentraciones (25 y 0%), la cromato-cancrinita es la fase preferencialmente formada. Sin embargo es prudente mencionar que una de las características más resaltante de este par aniónico es la fuerte competencia que generan ambos aniones en solución ($\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$), evidenciándose incluso un equilibrio cuando se emplea una composición en peso 1:1.

3.2 Análisis por DRX.

En los difractogramas mostrados en las figuras 4-6 se puede observar que a composiciones en peso 100% bromuro puro, ocurre la formación de la bromosodalita debido a la presencia de picos característicos de tal sólido [7]. Este resultado fue el mismo para todas las concentraciones empleadas (8, 12 y 16 M) ya que se observa la huella distintiva de la sodalita. Por tal razón se puede validar, sin duda alguna, los análisis obtenidos por la técnica de IR, ya que en todos los espectros y a la misma composición en el gel de reacción, se refleja definitivamente la transformación de la zeolita X a bromosodalita.

En los espectros IR donde sólo se emplea cromato puro en la síntesis, se observa la formación de la cancrinita para todas las concentraciones de base empleada (8, 12 y 16 M). Estos resultados fueron completamente corroborados a través de los análisis de DRX señalados en las figuras antes mencionadas; además, en cada espectro se logra distinguir la diferencia entre el patrón de la cancrinita con respecto al de la sodalita.

Para el caso donde se usó un 50% p/p de cromato de potasio y para todas las concentraciones de NaOH empleadas, se observó a través de los espectros de infrarrojos, analizados anteriormente, la existencia de una mezcla de cromato-cancrinita y bromosodalita, ya que se observan bandas características para ambos sólidos tal como se refleja en las figuras 1-3. Estos resultados se lograron confirmar con el análisis DRX realizado a

estos sólidos, observando igualmente la aparición de picos particulares de ambas zeolitas. En los espectros de las figuras 4-6 se logran identificar dichos picos. Cualitativamente se puede observar claramente en los difractogramas correspondientes a los sólidos con 50% de cromato, que hay una mayor cantidad de picos correspondiente a la cromato-cancrinita, lo que podría ser indicativo de que el anión cromato tendría un mayor poder moldeante que el anión bromuro.

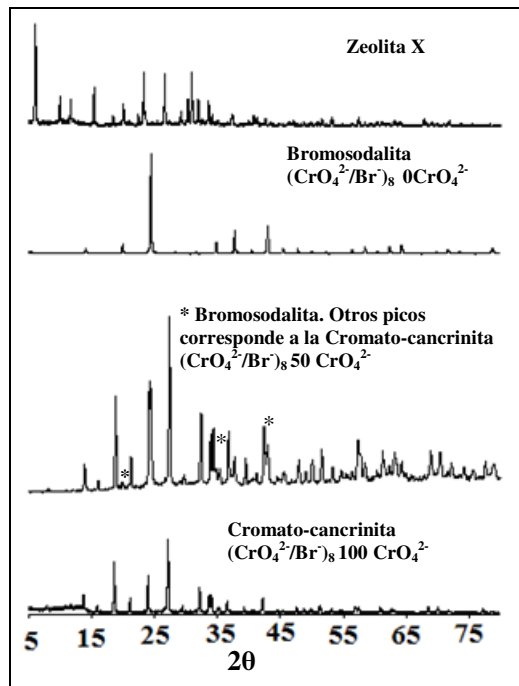


Figura 4. Difractogramas de las muestras sintetizadas con una solución 8 M de NaOH y diferentes concentraciones $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$.

Por otra parte, es interesante comparar los resultados obtenidos en esta investigación con la realizada con el par aniónico $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ [5], debido a que se podría deducir que el anión cloruro tiene un mayor poder moldeante hacia la formación de la sodalita, ya que al utilizar un 25% en peso del cloruro en el gel de reacción se forma clorosodalita conjuntamente con la cromato-cancrinita, resultado no obtenido en la presente investigación.

3.3 Análisis cualitativo por color de los productos.

Otro factor importante que nos puede ayudar a indagar acerca de la formación de la cancrinita y sodalita, es el color de los sólidos que se obtienen después de la síntesis. En la Tabla 3 se puede

resumir la formación de aluminosilicatos en función de las composiciones en peso, de la concentración en NaOH y de las características físicas del producto final.

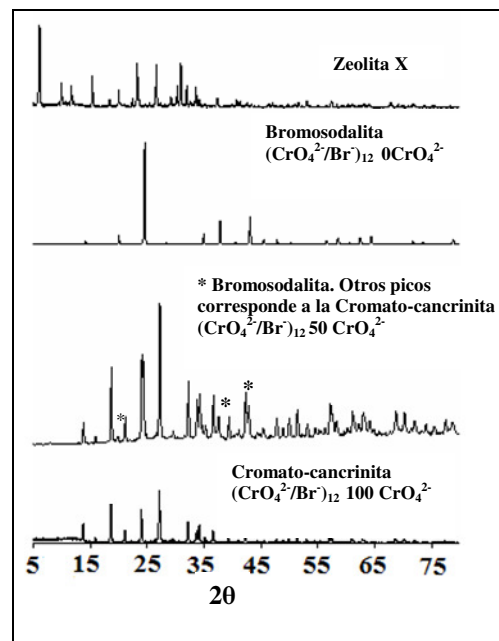


Figura 5. Difractogramas de las muestras sintetizadas con una solución 12 M de NaOH y diferentes concentraciones $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$.

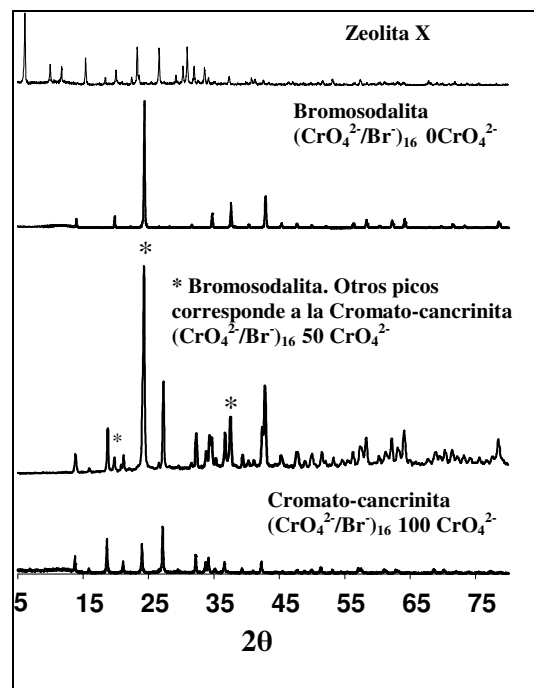


Figura 6. Difractogramas de las muestras sintetizadas con una solución 12 M de NaOH y diferentes concentraciones $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$.

Con los sólidos obtenidos de cada mezcla y sin ninguna caracterización previa de los mismos, se puede indagar acerca de la formación de la cancrinita y sodalita a través de la coloración de los productos obtenidos cuando en el gel de reacción se tiene una mezcla de los pares aniónicos empleados en esta síntesis. Así, cuando se obtiene una coloración entre amarillo intenso y amarillo (producto del ion cromato ocluido), se puede señalar que ocurrió la formación de la cromato-cancrinita, mientras que cuando el color del sólido refleja un amarillo pálido se forma una mezcla de cromato-cancrinita y bromosodalita (esta última es de color blanco o marfil) y cuando se observa una coloración marfil o beige se puede inducir que se formó la bromosodalita. Es importante señalar que esto es sólo una prueba cualitativa, y la veracidad de las fases determinadas está centrada en los espectros de IR o DRX obtenido.

Tabla 3. Formación de la cancrinita y sodalita en función de las composiciones en peso de las sales empleadas (K_2CrO_4 y NaBr), la concentración de NaOH y el color.

% CrO_4^{2-}	<i>Productos a las diferentes concentraciones en NaOH</i>		
	8 M	12 M	16 M
100	[CC] - A	[CC] - AI	[CC] - AI
75	[CC] - A	[CC] - A	[CC] - AI
50	[CC]/[BS]- AP	[CC]/[BS]- AP	[CC]/[BS]- AP
25	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - Be
0	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - M

Donde: [CC]=Cromato-cancrinita; [BS]=Bromosodalita; A=Amarillo; AI=Amarillo Intenso; AP=Amarillo Pálido; M=Marfil; Be=Beige.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que se obtuvo bromosodalita a 100 y 75% en Br^- y a todas las concentraciones de base empleadas; a 50% Br^- , se obtuvo una mezcla entre cromato-cancrinita y bromosodalita; al utilizar 25 y 0% Br^- se evidencia sólo cromato-cancrinita. Estos resultados infieren que los productos obtenidos utilizando este par aniónico en particular (bromosodalita o cromato-cancrinita) depende de las composiciones en peso de cada anión en el gel de reacción y no del medio básico de la reacción, ya que los resultados obtenidos fueron independientes de las concentraciones de base empleadas.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al FONACIT, por el financiamiento otorgado bajo el proyecto: F-2001000774 y al CDCH de la Universidad de Carabobo por el financiamiento.

6. REFERENCIAS

- [1]. Barrer R M, Cole J F, Villiger H J. Chem Soc (A). 1970; 1523-1531.
- [2]. Weller M T. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000; 4227-4240.
- [3]. Hermeler G, Buhl J-Ch, Hoffmann W. Catal Today. 1991; 8 (4): 415-426.
- [4]. Pettine M, Campanella L, Millero, F. Environ Sci Technol. 2002; 46 (5): 901-907.
- [5]. Ocanto F, Linares C F, Urbina de Navarro C, Álvarez R, Moy B, Brikgi M. Journal of Materials Science. 2008; 43 (1): 190-196.
- [6]. Linares C F, Madriz S, Goldwasser M R, Urbina de Navarro C. Stud. Surf. Sci. Cat. 2001; 135: 331-339
- [7]. Ocanto F, Acosta N, Linares CF, Urbina de Navarro C. Rev. LatinAm. Met. Mat. 2007; 27 (2): 106-113.
- [8]. CS Cundy CS, Cox PA. Micropor Mesopor Mat. 2005; 82 (1): 1-78.
- [9]. Flanigen EM, Khatami H, Syzmansky H. Adv Chem Ser: Mol Sieve zeolites. 1971; 101: 201-229.
- [10]. Buhl J-C, Stief F, Fechtelkord M, Gesing TM, Taphorn W, Taake C. J Alloy Compd. 2000; 305 (1-2): 93-102.
- [11]. Armstrong JA, Dann SE. Micropor Mesopor Mat. 2000; 41(1-3): 89-97.
- [12]. Stein A, Ozin G A, Macdonald P M, Stucky G D, Jelinek R. J Am Chem Soc. 1992; 114 (13): 5171-5186.
- [13]. Miller MF, Bradley EB, Todd LT, Infrared. 1985; 25 (3): 531-541.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO AISI-SAE 1020 IMPLANTADO CON IONES DE TITANIO

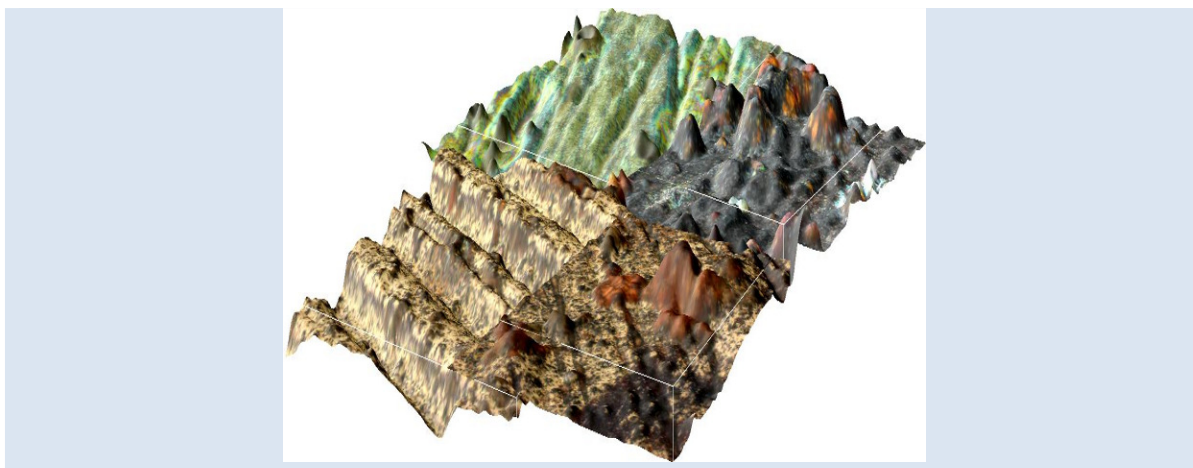
Ely Dannier V. Niño^{1,3*}, Darío Y. Peña B.², Martha S. Reyes C.², Valeriy Dugar-Zhabon³

1: Grupo de Investigación en Tecnología del Plasma – GINTEP, Universidad Pontificia Bolivariana, A.A. 2932, Bucaramanga, Santander, Colombia.

2: Grupo de Investigación en Corrosión – GIC, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Santander, Colombia.

3: Grupo de Investigación en Física y Tecnología del Plasma – FITEK, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Santander, Colombia.

* e-mail: ely.valbuena@upb.edu.co



RESUMEN

La implantación iónica tridimensional (3DII) [1] es una técnica alternativa para el tratamiento superficial de materiales y es utilizada para mitigar el efecto de la corrosión en aceros de bajo carbono expuestos a medios agresivos [2]. En el presente trabajo se analiza el comportamiento frente a la corrosión de la superficie de muestras de acero AISI SAE 1020 modificadas con iones Ti utilizando técnicas electroquímicas [3]. Los resultados muestran una disminución significativa de la velocidad de corrosión (V_{corr}) de las probetas implantadas respecto a las probetas sin implantar, llegando a establecer un método efectivo para la protección contra el deterioro a medios agresivos.

Palabras Claves: Implantación Iónica, Técnicas Electroquímicas, Inspección Visual, Microscopía Óptica.

EXPERIMENTAL STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF AISI-SAE 1020 CARBON STEEL IMPLANTED BY TITANIUM IONS

ABSTRACT

The three-dimensional ion implantation technique (3DII) is an alternative to the material surface treatment which is used to mitigate the corrosion effect in low carbon steels exposed to aggressive media. In this work, the behavior of the surfaces of AISI SAE 1020 steel modified with titanium ions in respect to corrosion is studied by using electrochemical techniques. A considerable decrease in the corrosion rate of the implanted samples compared to the non-implanted samples is demonstrated. Thus an effective mechanism for the steel protection against deteriorations in aggressive media is found.

Keywords: Ion Implantation, Electrochemical techniques, Visual Inspection, Optic microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

La implantación iónica es el proceso por el cual se introducen iones dopantes dentro de un sustrato sólido, haciéndolos incidir con suficiente energía para hacer que penetren más allá de la superficie, pero de tal manera que los iones sean distribuidos uniformemente en una delgada capa superficial. Dependiendo de la necesidad práctica; la energía de los iones puede variar en un rango de algunos electronvoltios a los mega-electronvoltios [4,5].

El método 3DII (Tree-Dimensional Ion Implantation), está basado en una descarga autosostenida de alto voltaje a bajas presiones que disminuye la posibilidad de contaminación de las muestras. El plasma generado en este tipo de descarga se comporta como una fuente de iones que adquiere una alta energía (decenas de keV), proporcional al potencial suministrado en la zona de caída catódica hacia la superficie de la muestra. De esta forma se tiene una implantación perpendicular a la superficie, con un flujo de iones cuasi-monoenergéticos. Esto resulta ser muy importante si se tiene en cuenta que la máxima dosis retenida por una muestra implantada está determinada por el ángulo de incidencia de los iones. Además el rango de bajas presiones (menos de 4 Pa) disminuye significativamente la posibilidad de contaminación de las muestras [6,7].

Al utilizar las tecnologías de la implantación iónica, los límites de las concentraciones de las sustancias que se van a insertar dentro del volumen de las muestras se determinan por la interacción cinética de iones de alta energía con la red cristalina y no a partir de las constantes de difusión de los procesos equilibrados de saturación de la superficie como se hace en los métodos tradicionales plasmotérmicos para el tratamiento superficial de materiales.

De acuerdo con lo anterior, el presente trabajo analiza mediante técnicas electroquímicas de Potencial de Circuito Abierto (OPC), Resistencia a la Polarización (R_p), Espectroscopia de la Impedancia Electroquímica (EIS) y Extrapolación de Tafel, el comportamiento de la resistencia a la corrosión en el acero AISI SAE 1020 expuesto a un tratamiento superficial con iones de Titanio mediante descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones [8], en el reactor JUPITER [9].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se diseñaron y elaboraron muestras (probetas), de acero AISI SAE 1020, con dimensiones 19.05 mm de ancho, 76.2 mm de largo y 3.18 mm de espesor, las cuales se prepararon superficialmente, por medio de limpieza mecánica (con papel abrasivo de carburo de silicio de grado 600 y 1200) y limpieza por ultrasonido. Tomando como referencia una de las probetas, se llevó a cabo un análisis metalográfico según la norma ASTM E3-01 [10]. Previo al tratamiento superficial se realizó una limpieza por bombardeo iónico (sputtering) con gas de argón en la cámara de descargas del reactor JUPITER, con la finalidad de eliminar la posible existencia de residuos sólidos y grasas superficiales. La modificación superficial con iones de Ti y N se llevó a cabo en el reactor JUPITER el cual se fundamenta en la técnica 3DII; el proceso se desarrolló a partir de un flujo de átomos ionizados que incidían sobre la superficie del blanco metálico con una energía establecida. Las probetas fueron implantadas con titanio a un tiempo de exposición a la dosis de implantación de 6 y 12 minutos a energías de implantación de 5 y 10 keV [11,12].

Las probetas implantadas y no implantadas se sumergieron en solución electrolítica de NaCl al 3 %wt. El tiempo total de inmersión fue de 28 días, dentro del cual se realizaron medidas electroquímicas de forma periódica a los 0, 7, 15, 21 y 28 días. Para el desarrollo de las pruebas con las cuales se buscó determinar la resistencia a la corrosión del acero AISI SAE 1020 en solución NaCl al 3 %, se empleó un puente salino con cloruro de potasio (KCl) y solución Agar-Agar. Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda plana de vidrio, utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl y como contra-electrodo una barra de grafito (altamente conductivo). El electrodo de trabajo fue el material en estudio con un área de exposición al electrolito de 0.785 cm². La celda plana se conectó al bipotenciostato Gill B1-STAT conectado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109 [13].

Las medidas electroquímicas y el cálculo de las velocidades de corrosión se efectuó cumpliendo con las normas: ASTM G102 [14], ASTM G1 [15], ASTM G5 [16], ASTM G59 [17] y ASTM G106 [18]. Para realizar las pruebas de resistencia a la

polarización R_p , se utilizó un potencial desde -25 mV hasta +25 mV a una velocidad de 0.20 mV/s. Para las pruebas de Tafel se realizaron barridos potenciodinámicos entre -250 mV y 250 mV con una tasa de barrido de 1 mV/s. Para las pruebas EIS, se usó una frecuencia inicial de 30000 Hz y una frecuencia final de 0.01 Hz.

Además de los ensayos realizados de caracterización por medio de medidas electroquímicas, se llevaron a cabo ensayos de inspección visual y nano metrología óptica, con el fin de verificar la efectividad del tratamiento empleado como método de protección superficial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio experimental.

3.1 Ensayos Electroquímicos

Como se mencionó anteriormente se realizaron medidas electroquímicas de corriente directa (OPC, R_p y Tafel) y de Corriente alterna (EIS) para determinar la V_{corr} utilizando un bipotensiostato con una celda plana, como electrodo de referencia: Ag/AgCl, electrodo auxiliar de grafito y de trabajo el material objeto de ésta investigación.

Tabla 1. Medidas OPC para muestras de acero AISI SAE 1020 sin tratamiento superficial e implantadas con iones de Ti (electrodo de referencia Ag/AgCl).

Tiempo de inmersión En solución de NaCl 3%wt	Delta voltaje ΔV (mV)	Delta corriente ΔI (mA/cm ²)	Delta resistencia ΔR (ohm.cm ²)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)
Implantado 10kV 12min, 0 días	0.0141838	-1.274E+26	-1.113E-28	-491.34
Implantado 10kV 6min 0 días	0.0208063	-1.274E+26	-1.633E-28	-513.42
No Implantado 0 días	0.0036944	-1.274E+26	-2.900E-29	-588.09
Implantado 10kV 6min 7 días	0.0017363	-1.274E+26	-1.363E-29	-496.50
Implantado 5kV 6min 7 días	0.0004094	-1.274E+26	-3.214E-30	-541.36
No Implantado 7 días	0.0055168	-1.274E+26	-4.331E-29	-585.60
Implantado 10kV 6min 15 días	0.0104318	-1.274E+26	-8.189E-29	-429.21
Implantado 5kV 6min 15 días	0.0035866	-1.274E+26	-2.815E-29	-483.58
No Implantado 15 días	0.0078852	-1.274E+26	-6.190E-29	-532.81
Implantado 10kV 12min 21 días	0.0065877	-1.274E+26	-5.171E-29	-473.13
Implantado 5kV 12min 21 días	0.0051501	-1.274E+26	-4.043E-29	-485.90
No Implantado 21 días	0.0085443	-1.274E+26	-6.707E-29	-566.12
Implantado 10kV 12min 28 días	0.0064210	-1.274E+26	-5.040E-29	-498.78
Implantado 5kV 12min 28 días	0.0000906	-1.274E+26	-7.115E-31	-527.05
No Implantado 28 días	0.0037464	-1.274E+26	-2.941E-29	-563.44

3.1.1 Pruebas de potencial de circuito abierto (OPC).

Con la finalidad de garantizar la estabilización del sistema en estudio fue necesario realizar pruebas de potencial de circuito abierto OPC, con esta prueba se obtuvo el valor del potencial del circuito, el cual se aproxima al potencial de corrosión (E_{corr}) del sistema (ver Tabla 1). El análisis de las gráficas de potencial de circuito abierto obtenido se realizó de acuerdo con los criterios de evaluación de la norma ASTM C-876-91.

Los potenciales a circuito abierto utilizando como electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en aceros AISI SAE 1020 con modificación superficial de iones de titanio a bajas presiones y altas energías se mantuvieron entre -429.21 y -535.44 mV durante los 28 días de inmersión en solución de NaCl al 3 %wt, el valor más noble entre los sistemas en estudio se registró en 429.21 mV para la probeta implantada con una energía de 10kV y tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos a los quince días de inmersión, el

Ecorr más activo registrado fue para la muestra implantada a una energía de 5 keV y tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos cuyo valor fue de -541.36 mV a los 7 días de inmersión. En las muestras sin tratamiento superficial los potenciales Ecorr estuvieron entre -532.81 mV (valor más noble) registrado a los quince días de exposición y el más activo de -592.56 mV tomado a los 21 días de exposición en la solución electrolítica. Las probetas sin tratamiento superficial presentan un comportamiento más estable respecto a aquellas modificadas con iones de titanio, dado que en estas últimas, las medidas dependen de todos los parámetros que involucran el experimento y del cambio estructural generado por la barrera protectora.

3.1.2 Ensayos de resistencia a la polarización lineal (R_p).

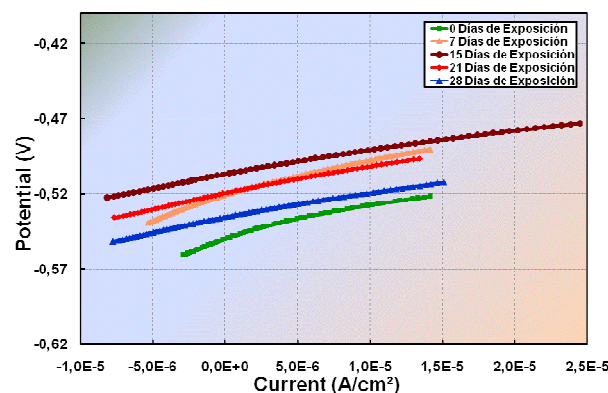
En el transcurso del tiempo de inmersión en la solución de NaCl, para las muestras sin tratamiento superficial las pendientes R_p obtenidas fueron bastante bajas con respecto a las muestras implantadas con iones Ti (ver Figura 1(a) y (b)), para las muestras no implantadas el material no encontró oposición alguna al paso de la corriente, lo que representa una vulnerabilidad de este frente a la corrosión; sin embargo para las muestras modificadas superficialmente con iones de Ti, el decrecimiento con el tiempo fue proporcional y no muy drástico con respecto a aquellos que no estuvieron expuestos a la solución de NaCl.

Tabla 2. Medidas R_p en muestras de acero AISI SAE 1020 sin tratamiento superficial e implantadas con iones de Ti a descargas de 5 y 10 keV y texp a la dosis de 6 min y 12 min.

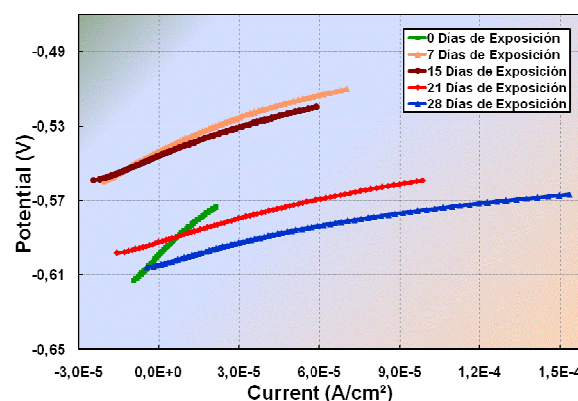
Condiciones de implantación de la muestra	Resistencia a la polarización Lineal (ohm.cm^2)				
	0 Días	7 Días	15 Días	21 Días	28 Días
Sin Modificación	1535.0	731.6	598.3	434.5	447.5
Implantada a 5keV durante 6min	-----	2857.6	1807.0	-----	-----
Implantada a 5keV durante 12 min	-----	-----	-----	2042.5	1914.0
Implantada a 10keV durante 6min	3371.0	2208.7	2133.0		
Implantada a 10keV durante 12 min	3908.0	-----	-----	1750.0	971.6

En la Tabla 2 se encuentran los valores de las pendientes R_p obtenidas en cada una de las curvas (ver Figura 1(a) y (b)), de los sistemas analizados correspondientes a las muestras no implantadas e implantadas con iones de Ti a 5 keV con tiempo de exposición a la dosis de 6 y 12 minutos que estuvieron inmersos en la solución de NaCl de 0 a 15 y de 0 a 28 días.

Tanto para las probetas sin tratamiento superficial como en las modificadas superficialmente con iones de Ti, la resistencia a la polarización va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de exposición al electrolito, pero es claro que en las implantadas la resistencia es mayor y el efecto corrosivo de la solución es bastante menor.



(a)



(b)

Figura 1. Curvas de R_p en muestras (a) implantadas con iones de Ti a 5 keV y (b) sin tratamiento superficial, inmersos en solución de NaCl al 3 %wt., de 0 a 672 horas.

3.1.3 Ensayos de extrapolación de Tafel.

En las figuras 2(a) y (b), se presentan las curvas Tafel, las cuales exhiben en general el mismo comportamiento, observando un desplazamiento de

la densidad de corriente hacia la izquierda y hacia abajo a medida que aumenta el tiempo de exposición, que demuestran que con el tiempo hay mayor transporte de masa, aumentando la densidad de corriente y por tanto la V_{corr} . Para las muestras implantadas los E_{corr} estuvieron en un rango de -600 a -500 mV, para aquellos sin tratamiento entre -850 y -700 mV.

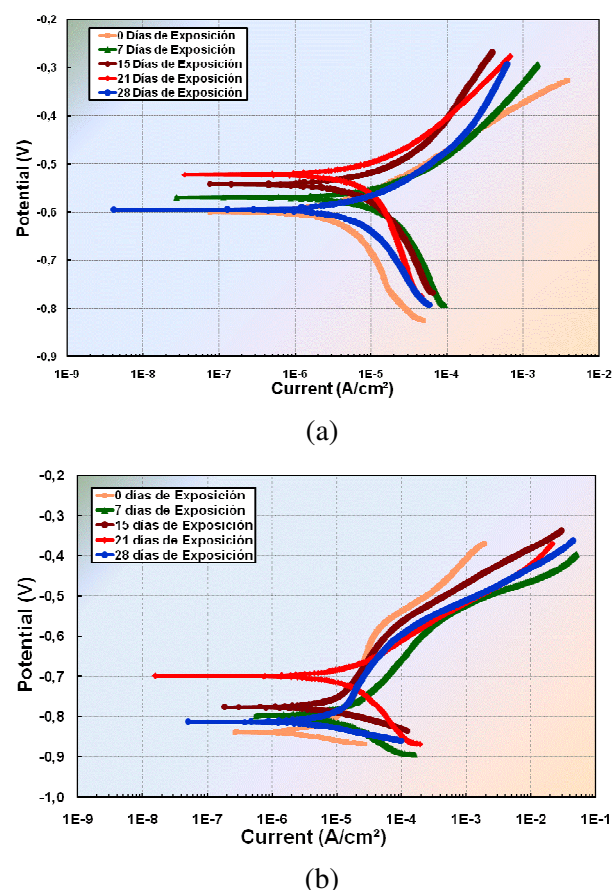


Figura 2. Curvas de extrapolación de Tafel en muestras (a) implantadas con iones de Ti a 5 keV y (b) sin tratamiento superficial, inmersos en solución de NaCl al 3 %wt., de 0 a 672 horas.

Trazadas las curvas de polarización, las pendientes de Tafel se determinaron por extrapolación de las zonas catódica y anódica de las curvas resultantes, con las pendientes de las rectas se obtuvieron los valores β_a y β_c , a partir de los cuales se obtiene el valor B de la constante de Stern-Geary necesaria para el cálculo de la corriente de corrosión I_{corr} , con el que se determinó posteriormente la velocidad de corrosión (ver Tabla 3) de acuerdo a la norma ASTM G 102.

Los muestras sin tratamiento superficial mostraron

una velocidad de corrosión bastante mayor comparada con aquellas muestras tratadas con iones Ti, superándola en algunos casos hasta aproximadamente un 85 %, como es el caso de las muestras expuestas durante 28 días a la solución de NaCl al 3 %wt., donde la muestra implantada con energía de 5 keV durante 12 minutos presentó una velocidad de corrosión de 10.947 mpy, mientras que la muestra sin tratamiento tuvo una V_{corr} de 71.783 mpy, que puntualiza el efecto favorable del tratamiento superficial en el control de la oxidación de aceros de bajo contenido de carbono expuestos a medios agresivos como la solución de NaCl al 3 %wt.

3.1.4 Ensayos de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La figura 3(a) muestra el diagrama Nyquist en probetas implantadas con iones de Ti con una descarga pulsada de 5 keV y tiempo de exposición a la dosis de 6 y 12 min; se puede observar que a cero y 15 días de inmersión en la solución de NaCl al 3 %wt., las curvas son muy similares, sin embargo, a los 7 días el domo aumenta su tamaño considerablemente, lo que indica que el material se corroe más lentamente debido a la formación de una capa oxidada.

El diagrama Nyquist para las probetas sin tratamiento superficial (ver Figura 3(b)) muestra la presencia de un domo que no se comporta como un círculo ideal, lo que indica que las capas de óxidos formadas en la superficie de la probeta no son completamente homogéneas, además se observa que a medida que incrementa el tiempo de exposición al electrolito el domo disminuye su diámetro, lo que se traduce en una menor resistencia con el tiempo que se corroe sin mayor esfuerzo.

Una condición para que exista corrosión por picadura es la existencia de una película conductora porosa en la superficie del acero, de acuerdo con los espectros de impedancia el material es susceptible a generar transferencia de carga cuando se encuentra en contacto con la solución electrolítica.

3.1.5 Circuitos equivalentes.

Los diagramas por si solos describen un comportamiento claro y diferente entre las probetas tratadas y aquellas no modificadas superficialmente, sin embargo los datos suministrados en esta prueba solo pueden ser confirmados al calcular la densidad de corriente de corrosión en cada sistema; para tal

fin se define un circuito equivalente que describa el comportamiento del material en la solución y que

nos permita determinar dicho valor después del ejercicio.

Tabla 3. Velocidad de corrosión en muestras sin tratamiento e implantadas, inmersos en NaCl 3%wt., de 0 a 28 días.

Tiempo de inmersión en NaCl 3%wt.	β_a (mV)	β_c (mV)	B (V/década)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpy)
0 días No Implantada	945.51	201.16	0.0720	59.772	28.242
0 días Implantación 10kV 12min	92.12	412.32	0.0327	10.658	5.036
0 días Implantación 10kV 6min	96.36	257.05	0.0304	11.501	5.434
7 días No Implantada	101.28	201.16	0.0293	50.929	24.063
7 días Implantación 10kV 6min	557.07	32.47	0.0133	7.684	3.631
7 días Implantación 5kV 6min	129.57	367.96	0.0416	18.549	8.764
15 días No Implantada	232.45	201.16	0.0468	99.699	47.106
15 días Implantación 10kV 6min	145.07	595.44	0.0507	30.250	14.293
15 días Implantación 5kV 6min	233.34	354.76	0.0611	43.087	20.358
21 días No Implantada	103.64	203.81	0.0298	87.463	41.325
21 días Implantación 10kV 12min	152.85	365.47	0.0468	34.066	16.096
21 días Implantación 5kV 12min	146.00	462.89	0.0482	30.066	14.206
28 días No Implantada	309.65	203.81	0.0534	151.926	71.783
28 días Implantación 10kV 12min	140.58	408.47	0.0454	59.542	28.133
28 días Implantación 5kV 12min	115.50	262.06	0.0348	23.168	10.947

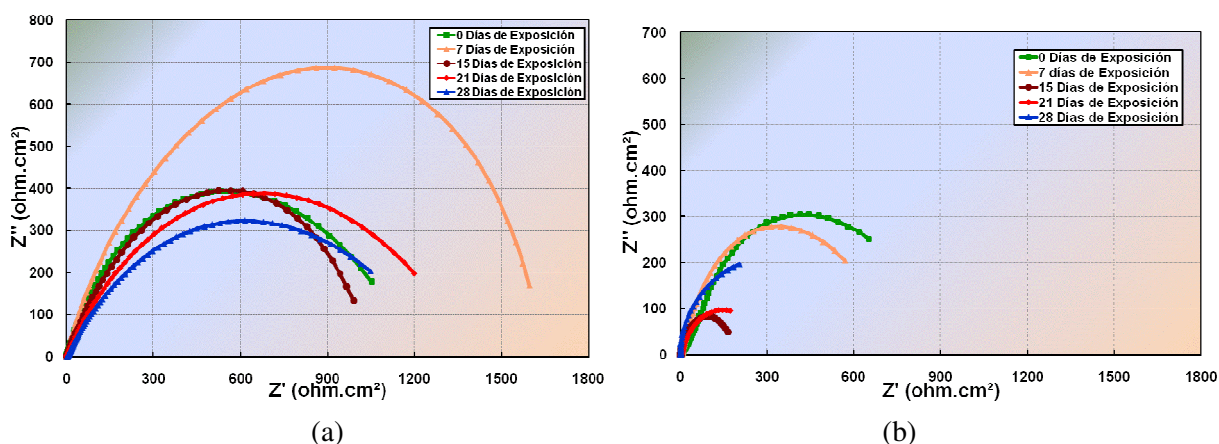


Figura 3. Diagramas Nyquist en muestras (a) implantadas con iones de Ti a 5 keV y (b) sin tratamiento superficial, inmersos en una solución de NaCl al 3 %wt., de 0 a 672 horas.

En la figura 4 se describe el modelo propuesto para las muestras implantadas y sin tratamiento superficial; para las muestras implantadas se define en primera instancia y como se demuestra en la figura 4(a), una resistencia R1 correspondiente a la solución electrolítica, que está en serie con un elemento de fase constante C1 que equivale a la interface existente entre el electrolito y los productos de corrosión; una resistencia R2 que representa la capa de iones Ti implantados en paralelo con un elemento CPE1 que corresponde a la interface entre los productos de corrosión y la primera capa de iones Ti; una resistencia R3 que

equivale a la capa de iones nitrógeno implantados previamente a la capa de iones Ti, en paralelo con un elemento CPE2 que corresponde a la interface de la capa de iones Ti con la capa nitrurada y por último una resistencia R4 que equivale al material base. El comportamiento capacitivo aumenta con el tiempo de exposición a la solución electrolítica, por ende el comportamiento resistivo disminuye. Esto indica el paso de agentes agresivos (O_2 , Cl^- , y H_2O), desde la solución a la superficie del material.

El modelo aplicado en las probetas sin tratamiento superficial se muestra en la figura 4(b), el cual consta de una resistencia R1 correspondiente a la

solución electrolítica que se encuentra en serie con un conjunto de elementos RC compuesto por una resistencia R2 (productos de corrosión) en paralelo con un elemento complejo CPE1 que corresponde a la interface solución – productos de corrosión y un segundo conjunto compuesto por una resistencia R3 correspondiente al metal base en paralelo con un elemento complejo CPE2 que equivale a la interface entre la capa formada por los productos de corrosión y el sustrato.

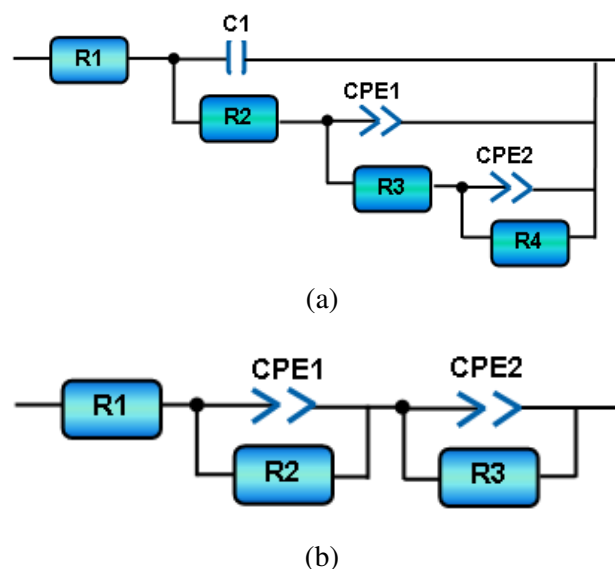


Figura 4. Circuitos equivalentes en muestras de acero AISI SAE 1020 (a) tratadas con descargas de 5 y 10 kV y tiempo de exposición a la dosis de 6 y 12 minutos. (b) sin tratamiento superficial.

3.2 Microscopía Óptica

Los registros adquiridos para la textura y la topografía de la superficie en las muestras implantadas y no implantadas corresponden a la región cercana a la zona más afectada, donde se visualiza deterioro por picadura no influenciado por el efecto de las medidas electroquímicas.

En la figura 5 se aprecian las micrografía de textura y topografía de las muestras sin tratamiento superficial no inmerso (cero días) e inmerso en la solución electrolítica durante 28 días. En la figura 5(a) se evidencia la formación de picaduras en la superficie ocasionadas por el efecto del ambiente y en la figura 5(b) se observa un alto grado de deterioro y presencia de corrosión por picaduras y corrosión uniforme.

En las topografías de las probetas (Ver Figuras 5(b)

y (d)) se observa una rugosidad irregular y alto grado de picadura con profundidad considerable en la muestra inmersa 28 días respecto al de cero días; lo que significa que la corrosión no afectó solamente la superficie más externa de la probeta sino también la subsuperficie.

En la figura 6 se aprecian las micrografías de texturas y topografías de una superficie modificada con iones de titanio durante 12 minutos con energías de 5 keV (ver Figuras 6(a) y (b)) y 10 keV (ver Figuras 6(c) y (d)) y expuestas en solución de NaCl durante 28 días. En la figura 6(a) se observa una mínima cantidad de trazas de óxido en forma de picado distribuidas uniformemente en la superficie, siendo estas menos significativas si se comparan con los resultados obtenidos para las superficies no modificadas y las modificadas con energía de 10 keV. En la figura 6(b) Se observa que los productos de corrosión y picado son mínimos en las probetas implantadas a energías de 5 keV, donde se evidencia unos picos de profundidad ocasionados por el rallado generado en el momento de la preparación superficial y no por el picado producido por los productos de corrosión debido al efecto de la solución de NaCl al 3 %wt.

Entre tanto, en la micrografía de textura de la probeta implantada con una energía de 10 keV (ver Figura 6(c)), se observa la efectividad de la implantación de iones de titanio, con un comportamiento favorable frente al efecto de la solución sobre el material que se resiste al efecto corrosivo de la misma, con tan solo unas trazas de corrosión localizada. Y en la figura 6(d) se evidencia que la corrosión presente afecta muy poco al sustrato (material base), pues la profundidad del óxido presente es bastante menor con respecto a las probetas sin tratamiento.

La menor cantidad de productos de corrosión presentes en las probetas modificadas superficialmente con iones de titanio a 5 keV, puede estar dada por la mayor estabilidad de la descarga durante la implantación, generando un mejor comportamiento de los iones de titanio en comparación con las probetas implantadas a 10 keV.

4. CONCLUSIONES

La implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión y alto voltaje modifica la superficie del acero AISI SAE 1020, y como resultado su comportamiento electroquímico,

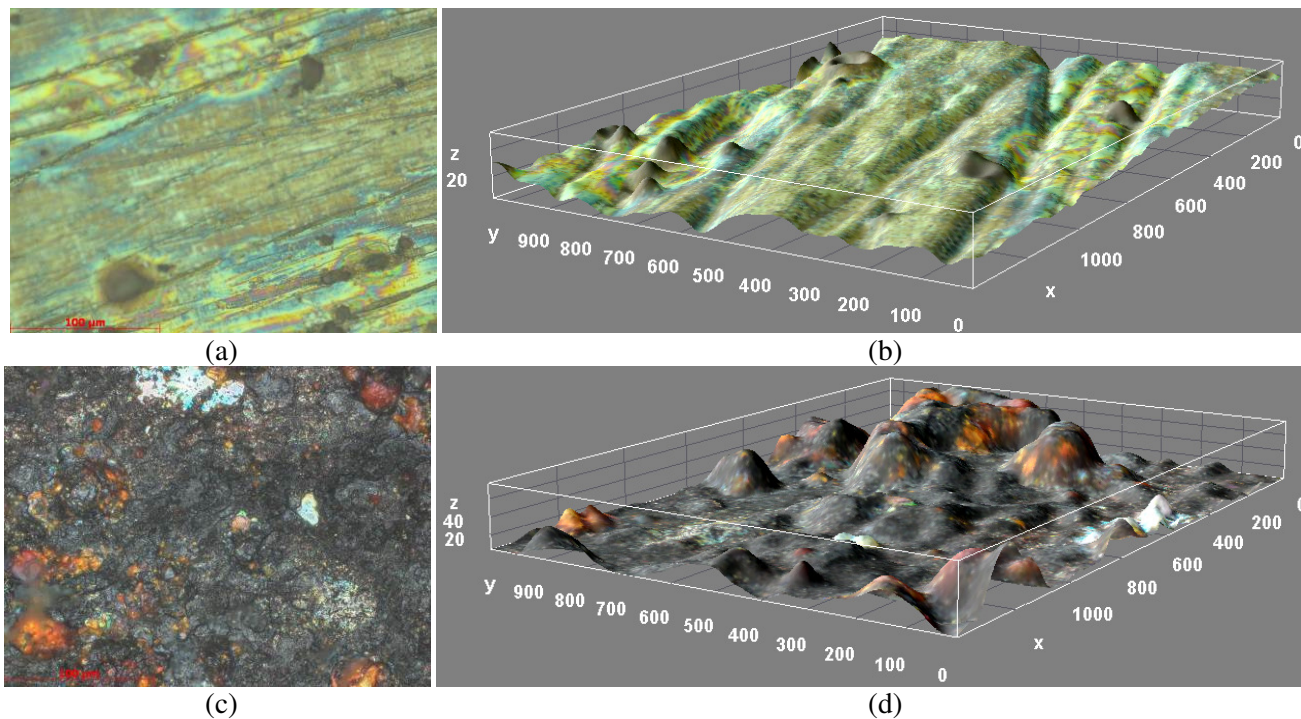


Figura 5. Textura y topografías de las muestras sin tratamiento superficial a 0 (a y b) y (c y d) a 28 días de inmersión en solución de NaCl al 3 %wt.

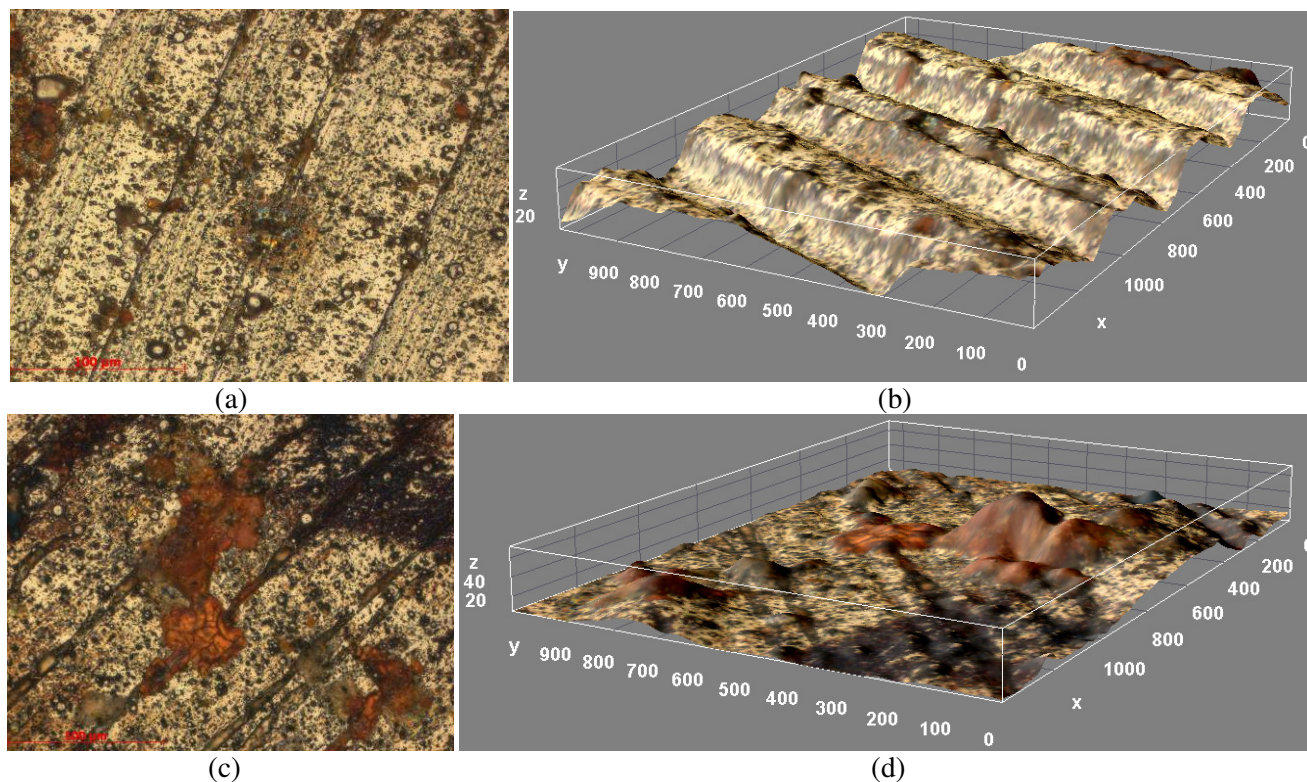


Figura 6. Textura y topografías de las muestras implantadas con iones de Ti a 5 keV (a y b) y a 10keV (c y d) después de 28 días de inmersión en solución de NaCl al 3 %wt.

favoreciendo su comportamiento frente a la corrosión en ambientes agresivos.

A descargas de 5 keV se presenta mayor estabilidad del pulso de corriente y voltaje durante el proceso de implantación que a 10 keV, lo que disminuye el efecto corrosivo de la solución sobre la superficie del material quedando demostrado en las V_{corr} determinadas valores menores; caso que se confirmó durante la inspección topográfica, en las cuales las muestras implantadas a 5keV de energía presentan escasos puntos o corrosión por picadura producto del ataque de la solución de NaCl al compararse con las de 10 keV.

De acuerdo con los diagramas de extrapolación de Tafel obtenidos, las curvas de polarización catódica presentan una aproximación de la corriente de corrosión con la corriente límite, así mismo, en las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, para los diagramas Nyquist/Bode se representan espectros de impedancia cuando la reacción catódica es controlada por difusión, lo que indica que la etapa controlante del sistema es la transferencia de masa.

5. AGRADECIMENTOS

A Colciencias por la financiación parcial del proyecto MOSTET código: 1102-06-17823.

6. REFERENCIAS

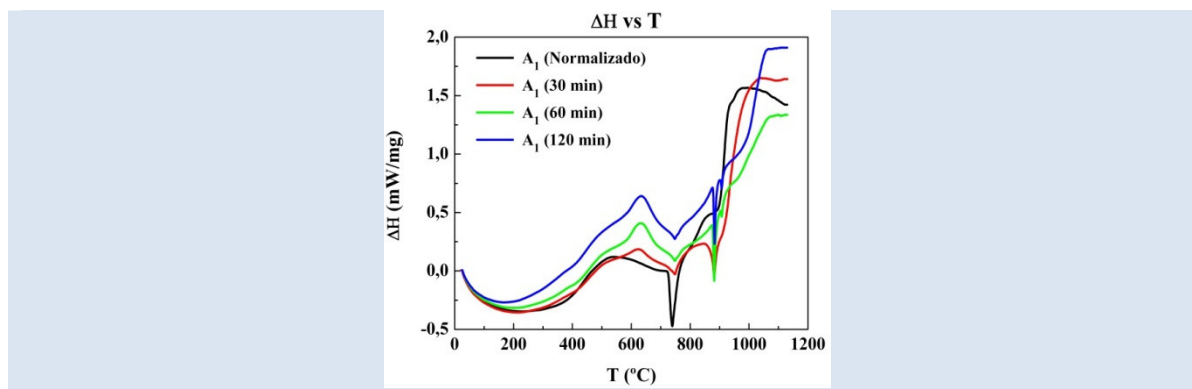
- [1]. Khvesyuk V. I. and Tsygankov, P. A. The Use of a High-Voltage Discharge at Low Pressure for 3D Ion Implantation. In: Surface and Coatings Technology. 1997; 96: 68-74.
- [2]. Rueda, A., Dulce, H., Peña, G. and Torres, P. Estudio del Comportamiento de la Corrosión Nitrógeno. In: Revista Colombiana de Física. 2006; 38 (2): 894-897.
- [3]. Kelly R. G., Scully J. R., Shoesmith D. W., Buchheit R. G., Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker: USA, 2002.
- [4]. Peña D., Fontalvo P., Estupiñán H., E. Dannier V. Niño, Vesga W. Experimental Evaluation of Corrosion Resistance of an AISI-SAE 4140 Steel Implanted With Nitrogen Ions. In: Revista Dyna. 2009; 76 (159): 43-52.
- [5]. Valbuena Niño E. D., Dulcé H. J. and Dugar-Zhabon V. Characterization of AISI 4140 Steel Implanted by Nitrogen Ions. In: Revista Colombiana de Física. 2010; 42 (3): 387-392.
- [6]. Dougar-Jabon V D, Dulce Moreno J. and Tsygankov, P. A. High Voltage Pulse Discharge for ion Treatment of Metals. In: Review of Scientific Instruments. 2002; 73: 828-830.
- [7]. J. H. Dulce Moreno, P. A. Tsygankov, V. D. Dugar-Zhabon, E. D. V. Niño, F. F. Parada, Estudio de los Haces Electrónicos en la Descarga Eléctrica de Alto Voltaje a Bajas Presiones. In: Puente Revista Científica. 2011, 5 (2): 21-26.
- [8]. Ely D. V. Niño, P. Tsygankov, A. Plata, C. Ochoa, F. Parada, C. Chacón, V. Dugar-Zhabon. Study of Volt-Ampere Characteristics and Functioning Peculiarities of a Vacuum Arc Sprayer. In: Revista Colombiana de Física. 2011; 43 (2): 458-462.
- [9]. Dougar-Jabon V D, Dulce Moreno and Tsygankov P. Device JÚPITER for Ion Implantation. In: Revista Colombiana de Física. 1998; 30: 181-184.
- [10]. ASTM E3-01. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens; 2001.
- [11]. Valbuena Niño E. D., Garnica H., Dugar-Zhabon V., Martínez D., Duran F. Characterization of API 5LX 65 Steel Gravimetric Coupons Implanted by Nitrogen and Titanium Ions. In: Revista Colombiana de Física. 2011; 43 (1): 134-137.
- [12]. Valbuena Niño E. D., Peña D., Salinas D. V., Chinchilla L. F. Modificación Superficial de un Acero AISI SAE 1045 Mediante la Implantación de Iones de Nitrógeno y Titanio. In: Revista Iteckne. 2011; 8 (1): 31-36.
- [13]. ASTM G109-07. Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments; 2007.
- [14]. ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements; 2010.
- [15]. ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens; 2003.
- [16]. ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements; 2004.
- [17]. ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements; 2009.
- [18]. ASTM G106-89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements; 2010.
- [19]. ASTM C876-91. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete (Withdrawn 2008); 1999.

CHARACTERIZATION OF LOW-ALLOY STEELS BY MEANS OF DIFFERENT TECHNIQUES

Juan Carlos González* and Ney Luiggi**

Grupo Física de Metales. Departamento de Física. Escuela de Ciencias. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná, Venezuela.

*e-mail: jcgonzal07@gmail.com ; **e-mail: nluiggi51@gmail.com



ABSTRACT

Two low carbon steels with different concentrations of carbon, one with manganese as its principal alloy component, were studied using electrical resistivity, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) as experimental techniques to study the kinetic of phase changes occurring during a non-isothermal heating in normalized and austenized microstructures. The measurements of electrical resistivity were used to test the austenization process at 1100°C, showing how sensitive this method is to the concentration of solute in the samples. The resistivity being slightly larger at the onset, possibly due to the precipitation of carbides, and becoming slightly erratic and diminished as the aging time increases. For DSC, measurements were taken at different heating rates, which demonstrated different exothermic and endothermic transformations, indicative of the initial microstructure of the samples. Austenization introduces a new endothermic reaction, not present in the normalized samples, very localized and basically associated with the dissolution of martensite. Optical and scanning electron microscopy allowed us to visualize the granular state of the samples and follow the sequence of evolution of phases present in these steels, the normalized state showing a matrix rich in ferrite and pearlite, and all the treated samples showing a matrix rich in martensite, product of rapid tempering. The activation energies, for the endothermic reactions corresponding to the allotropic transformations $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ and $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$, calculated by isoconversion methods are in the neighborhood of 22.2 y 26.7 Kcal/mol for the first and second endothermic processes, respectively.

Keywords: Low-Alloy Steels, DSC, SEM, Activation Energy.

CARACTERIZACIÓN DE ACEROS DE BAJA ALEACIÓN POR MEDIO DE DIFERENTES TÉCNICAS

RESUMEN

Dos aceros-bajos en carbono- con diferentes concentraciones de carbono, uno de ellos con manganeso como aleante principal, fueron estudiados usando resistividad eléctrica, calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) como técnicas de medición experimental para caracterizar la cinética de los cambios de fase que se producen durante un calentamiento no isotérmico en microestructuras normalizadas y austenizadas. Las mediciones de resistividad eléctrica se usaron para chequear la austenización a 1100 °C, reflejando la sensibilidad de este método a la variación de la concentración de soluto en las muestras. La resistividad es ligeramente superior en el inicio, posiblemente debido a la precipitación de carburos, fluctúa y disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. Para DSC, las medidas fueron realizadas a diferentes velocidades de calentamiento, ocurriendo diferentes transformaciones exotérmicas y endotérmicas, indicativas de la microestructura inicial de las muestras. El proceso de austenización introduce una nueva reacción endotérmica, no presentes en las muestras normalizadas, muy localizados y, básicamente relacionadas con la disolución de la martensita. La microscopía óptica y electrónica de barrido nos permitió visualizar el estado granular de las muestras y seguir la secuencia de la evolución de las fases presentes en estos aceros. La microestructura normalizada muestra una matriz rica en ferrita y perlita, y todas las muestras tratadas muestran una matriz rica en martensita, producto de temple rápido. Las energías de activación para las reacciones endotérmicas que corresponde a las transformaciones alotrópicas $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ y $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ calculadas por isoconversión se encuentran en torno a 22,2 y 26,7 Kcal / mol para los procesos endotérmicos primero y segundo, respectivamente.

Palabras Claves: Acero de baja aleación, DSC, MEB, Energía de Activación.

1. INTRODUCTION

The principal product of the iron and steel industry is steel, 90% of the production being carbon steel, and 10% alloyed steel. Therefore, the metallic material most important for industry is carbon steel. Carbon steel is an alloy of complex chemical composition. In addition to iron, whose content can range between 97.0 and 99.5%, there are many elements whose presence is due to the production process (manganese and silicon), to the difficulty of completely excluding them from the metal (sulfur, phosphorus, oxygen, nitrogen, and hydrogen), or to chance circumstances (chromium, nickel, copper, and others) [1]. Increasing the carbon content in steel yields higher resistance to traction and results in reduced tenacity and ductility. These steels have a higher fragility index at ambient temperature. A vast number of vehicles, machines, installations, and countless parts are manufactured with these steels [2].

Studies on low carbon steel abound in the literature. They mainly focus on the effect that alloying elements have on the microstructure and precipitation of second phase particles, mechanical properties, and thermal aging treatments, but do not consider the kinetics of phases on the improvement of their properties [3, 4, 5, 6]. The objective of this work is to study the influence of the thermal treatments of austenization and quenching on the kinetics of non-isothermal phase transformations of low carbon steels, using the experimental techniques of electrical resistivity (ρ), differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy (OM), and scanning electron microscopy (SEM). We also determined the activation energy which is a typical parameter associated with the process of phase transformations [7].

2. EXPERIMENTAL PART

The low carbon steel alloys were supplied by CVG Siderurgica del Orinoco, C.A. Table 1 shows their nominal chemical composition.

The low alloy steel samples of table 1 will be studied under the normalized or as-received condition and under the austenized and quenched condition.

For samples used in the measurements of DSC, OM and SEM, the austenization treatment was performed at 1100 °C in an electric furnace in an

atmosphere of argon for 120 minutes, while for the electrical resistivity measurements, in order to verify the austenization degree, the samples were kept at the same temperature at intervals of 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 and 120 minutes. Once the heating was finished, the samples were immediately quenched in water at 25°C. The electrical resistivity was measured using the Van der Pauw method [8] in a 25°C isothermal environment. For each sample, eight (8) measurements were taken, always applying a 1A current between the contacts of the material, and reading the voltage between the contacts. For DSC a NETZSCH STA 449C differential scanning calorimeter was used on samples of approximately 30 mg mass each, both in normalized state and aged at 1100°C for 120 minutes. The heating rates ϕ for DSC were 5, 10, 20 and 40°C/min. The microstructure was examined with an Olympus CK40M-F100 brightfield optical microscope using reflected light. Subsequently, the samples were polished using disks with special cloths and 6 μ m and 1 μ m diamond paste. Finally, the samples were immersed in a 5% Nital solution for between 30 seconds and one minute. A HITACHI S-800 scanning electron microscope with an acceleration voltage of up to 30 kV was used for electron microscopy.

Table 1. Chemical composition of steels in %wt.

Alloying Elements						
Low – Alloy Steels	%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cu	%Al
A ₀	0.1			< 1 %		
A ₁	0.21	1.03	0.2	0.06	0.17	0.03

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the electrical resistivity of the steels studied, measured at ambient temperature, in function of the austenization time at 1100°C. The electrical resistivity value corresponds to an average of eight current-Voltage measurements made with very precise instruments, so that the error or average deviation never exceeding 2% of reading. A slight increase in resistivity values is observed at the onset, possibly due to the precipitation of fine carbides taking advantage of the concentration of vacancies during tempering. Subsequently, as the annealing

time increases, there is a gradual reduction in resistivity due to the dissolution of carbides in the austenite, a process which increases the quantity of carbon in this phase, a greater quantity of martensite being thus retained after tempering. We observe that the greatest resistivity corresponds to carbon steel A_1 containing 0.21%wt of C, the sensitivity of this property depending upon the quantity of solute in the alloy. The variation in resistivity relative to the initial value, where there is no martensite, corresponds principally to the contribution of this phase to the resistivity.

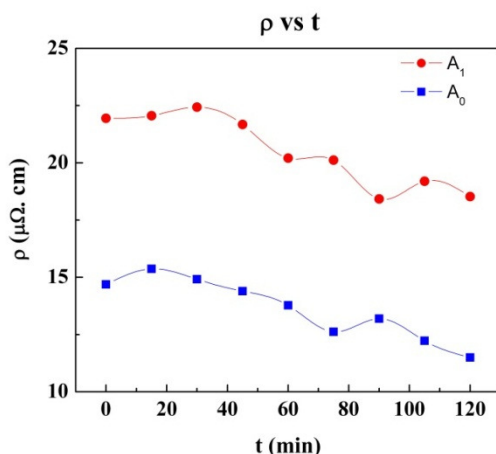


Figure 1. Electrical resistivity of A_0 and A_1 steels, as a function of the austenization time at 1100°C, measured at ambient temperature.

Figure 2 shows the variation of heat flux as a function of temperature for the steels studied, heated at rates of 5, 10, 20, and 40°C/min. For the A_1 steel in its normalized state (figure 2a), a series of valleys and peaks indicative of the different processes occurring is observed. In this heat flux diagram, we identify a broad valley whose minimum value is about of 250°C, followed by sharp and very distinct endothermic transformation at 745°C, and by a new exothermic transformation within the austenitic region. The two exothermic reactions seem to occur by diffusion due to their displacement with the variation in heating rate, unlike the second endothermic reaction, whose displacement with Φ is very small. The first endothermic reaction shows a displacement different from that obtained when the processes occur by diffusion. The effect of the austenization is shown in the heat flux diagram in figure 2.b, where the A_1 sample was annealed at 1100°C for 120 minutes. The effect of this treatment is to carry the carbides and atomic conglomerates

present in the normalized steel to the austenitic solution. As the treatment continues, more carbide is dissolved, in such a way that rapid quenching will trap more carbides in the austenitic matrix, and as such, the fraction of martensite formed in these cases must be greater. The heat flux diagram for this case shows the same behavior as in the previous case, plus a sharp endothermic transformation at 870°C. It is worth pointing out that the temperatures of the peaks in the endothermic processes move slightly to the right as the heat rate decreases.

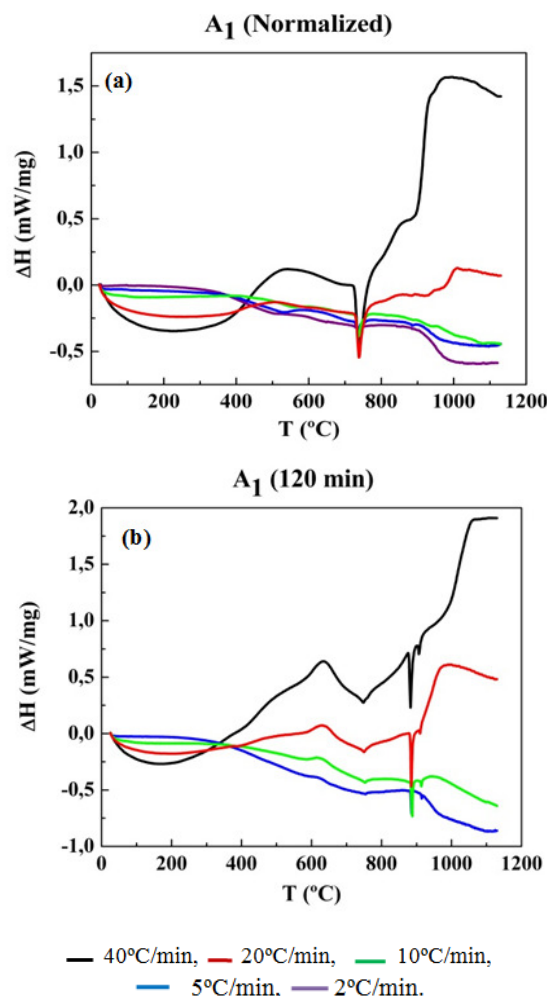


Figure 2. Heat flux vs T for A_1 steel for different heating rates. (a) Normalized. (b) Austenized at 1100°C.

In Figure 3.a, for the A_0 steel in normalized state, was identified a broad valley whose minimum value is placed about of 200°C, followed by an exothermic transformation whose maximum is at 550°C. Subsequently, two small, closely spaced endothermic processes appear, that tend to grow

apart from each other considerably as the sample ages, the peak temperature moving towards the lower temperatures as the heating rate is reduced, to end up with a new exothermic transformation, this time within the austenitic region. In all cases, the first localized peak is related to the allotropic transformation process of $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$, and the second peak, to the $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ transformation of the phase diagram. The first endothermic transformation, or broad valley, corresponds to the dissolution of carbides in normalized samples and of martensite in the aged samples, while the first exothermic transformation corresponds to the formation or precipitation of carbides. The last exothermic transformation is related to the austenization process.

Figures 4 and 5 show the evolution of the

transformed fraction in function of temperature for the steels studied, considering different values of Φ , calculated for the regions where the first isolated endothermic transformation occurs. Similar behavior is obtained for the second endothermic transformation. The general behavior is sigmoidal, small movements and overlapping of the curves at the point of transformation being observed as the heating rate Φ increases, which could lead us to think that the mechanism responsible for this change is not essentially diffusive. The activation energy is then determined from the transformed fraction. After the transformed fraction, we proceeded to determine the activation energy according to the iso-conversional scheme [9] for a fixed value of $N = 2$, and according to Kissinger's equation [10]. See Reference [7] for details of this calculation.

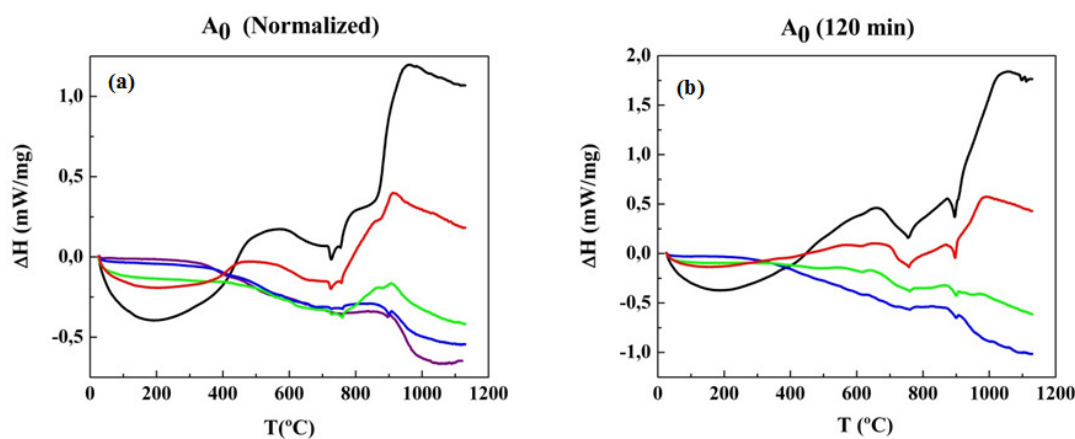


Figure 3. Heat flux vs T for A₀ steel for different heating rates. Same legend as in Figure 2.

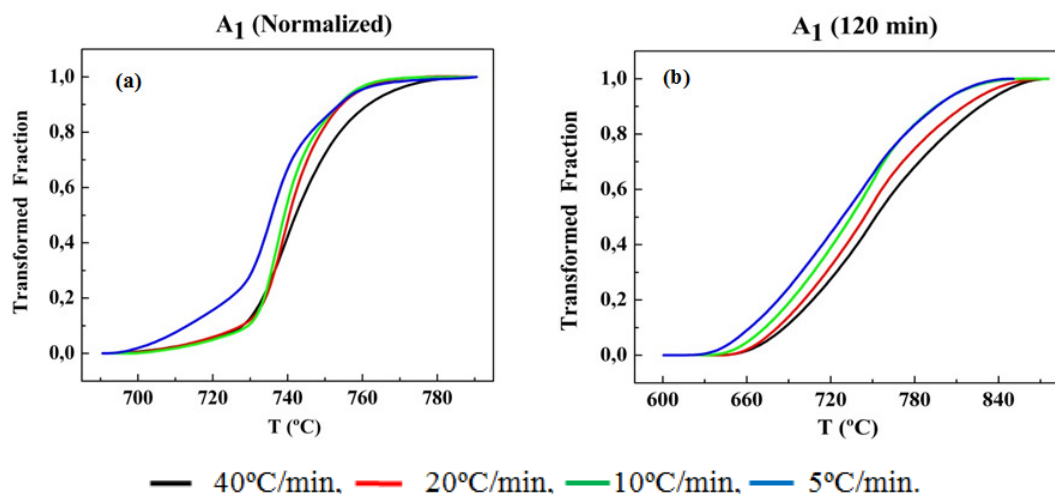


Figure 4. Transformed fraction as a function of temperature for A₁ steel for the first endothermic process, for different heating rates (a) Normalized. (b) Aged for 120 minutes.

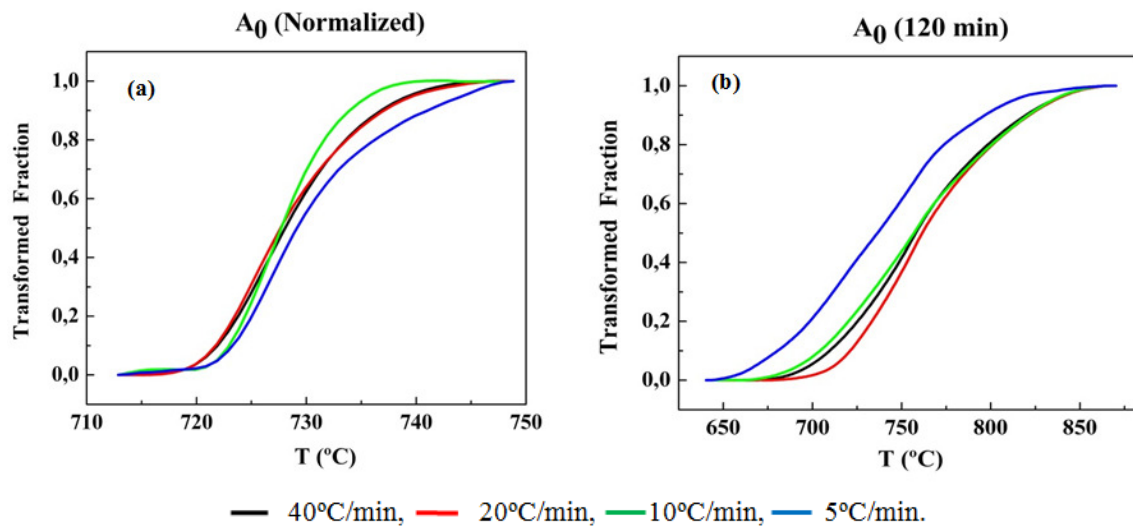


Figure 5. Transformed fraction as a function of temperature for A₀ steel for the first endothermic process, for different heating rates. (a) Normalized. (b) Aged for 120 minutes.

In Figures 6 and 7, the activation energies are graphed in function of the transformed fraction for the A₁ and A₀ steels in the first two punctual endothermic processes corresponding to the two allotropic transformations $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ and $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$. In each case, the iso-conversional calculation predicts an increase of Q with Y, indicating that multiple mechanisms occur in that reaction [7], whereas the value deduced from Kissinger's

equation remains constant. Also note the tendency in the first peak of the normalized steel to present a constant value of Q, even in the iso-conversional average, respectively. In general, both methods produce consistent results, demonstrating the need for greater activation energy for the second process.

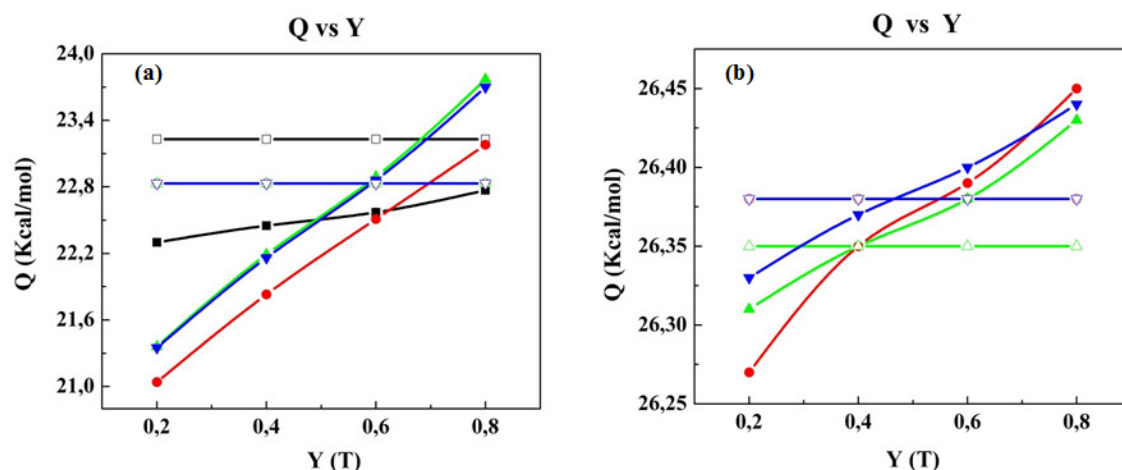


Figure 6. Activation energy (Q) vs. Transformed fraction (Y) obtained using both Kissinger's equation and the non-isothermal iso-conversional scheme for N = 2, for the two endothermic processes present in the A₁ steel for different times of thermal treatment. a) First endothermic peak. b) Second endothermic peak. Kissinger: $\square$ Normalized $\circ$ 30 min, $\triangle$ 60 min, ∇ 120 min. For N = 2: $\blacksquare$ Normalized, $\bullet$ 30 min, $\blacktriangle$ 60 min, $\blacktriangledown$ 120 min.

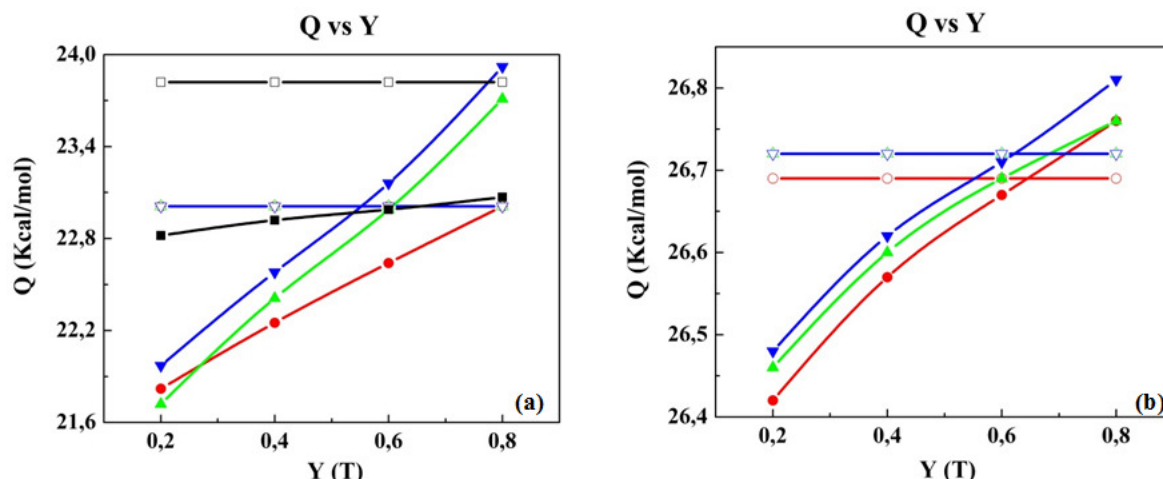


Figure 7. Activation energy (Q) vs. Transformed fraction (Y) obtained using both Kissinger's equation and the non-isothermal iso-conversional scheme for $N=2$, for the two endothermic processes present in the A_0 steel for different times of thermal treatment. a) First endothermic peak. b) Second endothermic peak. Kissinger: $\square$ Normalized $\circ$ 30 min, $\triangle$ 60 min, ∇ 120 min. For $N = 2$: $\blacksquare$ Normalized, $\bullet$ 30 min, $\blacktriangle$ 60 min, $\blacktriangledown$ 120 min.

Table 2. Activation energies of the two allotropic transformations for the two steels studied, at different aging times, applying Kissinger's equation and the iso-conversional method for $N = 2$.

Aging Time	A_0	A_1	A_0	A_1
	Kissinger	Kissinger	Iso-conversion $N=2$	Iso-conversion $N=2$
	Q (Kcal/mol)	Q (Kcal/mol)	Q (Kcal/mol)	Q (Kcal/mol)
Normalized	22.91	23.23	22.23	22.52
	23.82		22.95	
30 min	23.01	22.83	22.43	22.14
	26.69	26.38	26.61	26.37
60 min	23.01	22.83	22.71	22.55
	26.72	26.35	26.63	26.37
120 min	23.01	22.83	22.91	22.52
	26.72	26.38	26.66	26.39

The microstructure of the different steels, normalized and annealed at 1100°C for 120 minutes, are shown in the photomicrographs 8.a and 8.b. In normalized state, a structure is observed composed of polygonal ferrite, acicular ferrite, and pearlite nodules: that is to say, a ferrite-pearlite structure. As the carbon content increases in the steels studied, the proportion of pearlite increases slightly. Photomicrographs 8.c and 8.d show that as the steels are aged for 120 minutes, followed by quenching in cold water; the formation of martensite is observed (sub-grains that acquire an acicular morphology) on an austenite matrix. It should be pointed out that, in these samples, some zones are observed where the martensite has not completely formed.

Micrographs 9.a, 9.b, 9.e, and 9.f, obtained using scanning electron microscopy, correspond to the normalized state of A_1 y A_0 steels, taken at 1000X and 4000X. A good delineation of the grain boundaries is noticeable, as well as the presence of a ferrite-pearlite structure, where polygonal and acicular ferrite grains can be observed, and in detail the structure of the pearlitic constituent forming colonies oriented in the direction of the rolling. The pearlite is classified, according to the aggregation of the cementite, as sorbitic, lamellar, and granular pearlite, the latter being the most abundant. The acicular ferrite, observed with the scanning electron microscope, differs from polygonal ferrite in that the former, as a result of shearing, looks more like a

laminate with two parallel opposing borders, while the latter looks like a polyhedron with curved borders. Some precipitates in the ferrite grains are also observed. In micrographs 9.c, 9.d, 9.g, and 9.h for the A_1 and A_0 steels aged for 120 minutes at 1100°C , the formation of the martensite structure with an acicular morphology can be observed on the

austenitic grain, and some precipitates remain trapped in the matrix. It is worth noting that the A_1 steel has a more profuse pearlite formation in its normalized state than the A_0 steel, principally due to its greater carbon content. In the A_1 steel aged for 120 minutes, a greater formation of martensite is observed than in the A_0 steel.

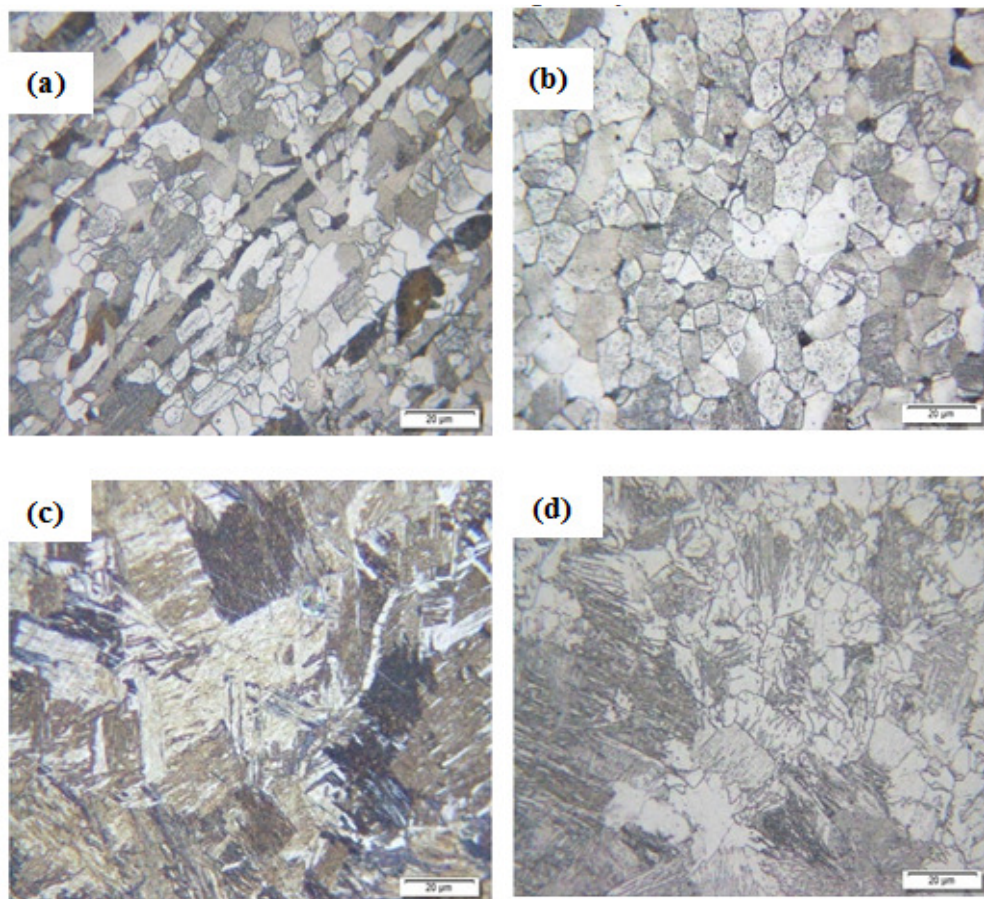


Figure 8. Photomicrographs at 500X. (a) and (b) Normalized A_1 y A_0 steels. (c) and (d) A_1 y A_0 steels aged for 120 minutes and quenched at 25°C .

4. CONCLUSIONS

The effect of annealing at different times of austenization, followed by tempering, was to diminish the value of electrical resistivity compared to the value obtained in normalized samples; this variation can be explained as being due to the formation of the martensitic phase. The electrical resistivity also shows itself to be sensitive to the process of phase transformation predicting the multi-phase behavior, due to the presence of valleys and peaks that we associate with the precipitation and dissolution of different carbides. As the value of

the %wt of C present in the steels increases, so does the value of electrical resistivity. The calorimetric measurements show the sensitivity of the heat flow to the thermal treatment, showing a different behavior in the austenized samples compared to that obtained in the normalized state. At least five generic transformations are reported in the austenized and quenched samples, associated with the initial restructuring of the alloy components and the presence of martensite tempered below the eutectic point, which is dissolved in a first exothermic transformation, followed almost

immediately by two nearly distinct endothermic peaks whose temperatures move slightly as the heating rate diminishes. The austenized and quenched samples introduce an endothermic transformation not present in the normalized ones, attributed to the dissolution of martensite formed during tempering. Optical and scanning electronic microscopy allowed us to follow the sequence of evolution of the different phases present in these steels, revealing a ferro-pearlitic structure in their normalized state and the formation of martensite when thermally treated, after swift quenching in cold water. Also observed were some precipitates

that possibly retard the total formation of the martensitic phase. The average activation energy associated with the discrete processes, calculated iso-conversionally, range between 22.14 kcal/mol and 22.95 kcal/mol for the first endothermic process, and between 26.37 kcal/mol and 26.66 kcal/mol for the second. Kissinger's equation gives values ranging between 22.83 kcal/mol and 23.82 kcal/mol and between 26.35 kcal/mol and 26.72 kcal/mol for the first and second endothermic processes, respectively, showing a good concordance.

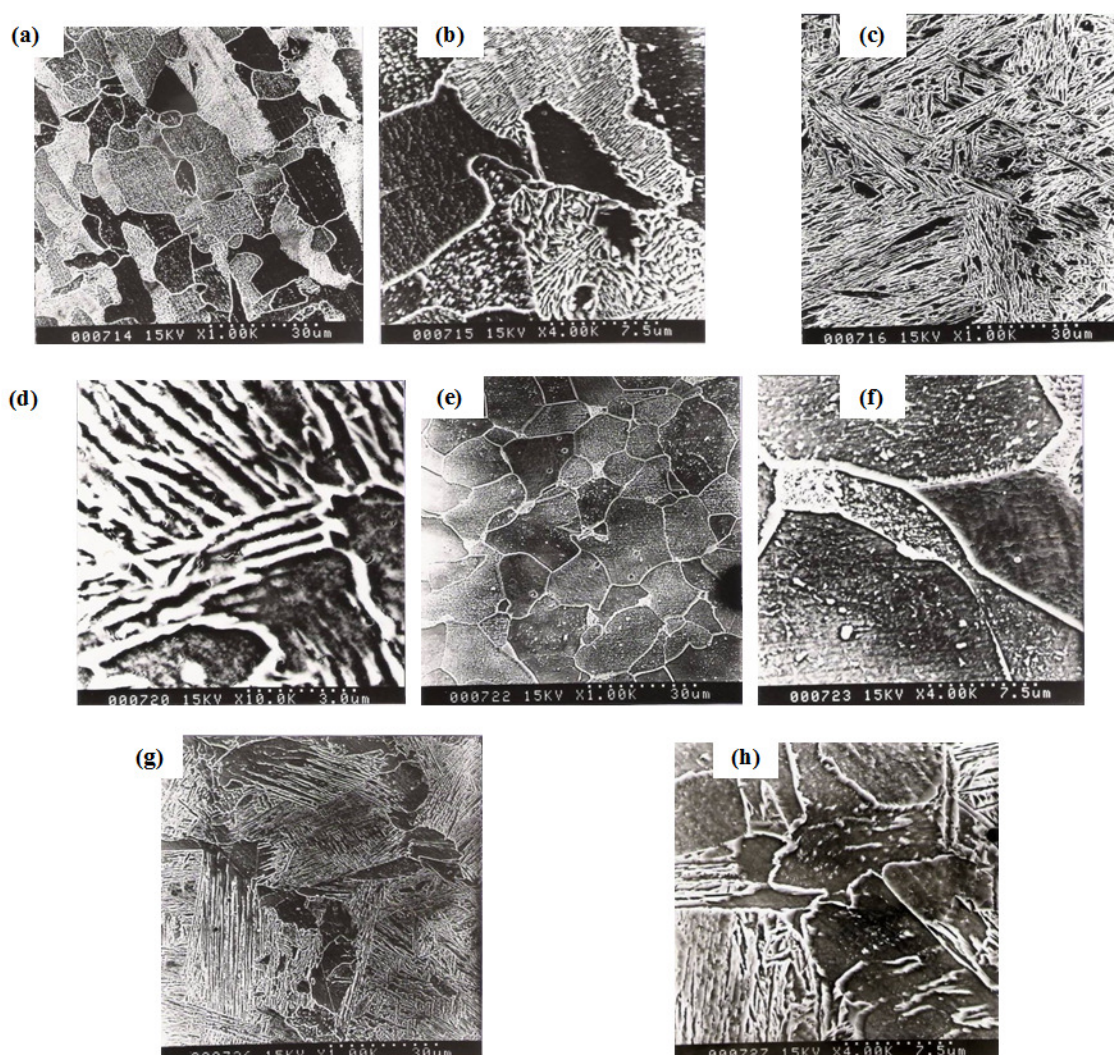


Figure 9. Micrographs of A_1 steels: (a) and (b) normalized, at 1000X and 4000X, (c) and (d) aged for 120 minutes at 1000X and 10000X. A_0 steels: (e) and (f) normalized at 1000X and 4000X, (g) and (h) aged for 120 minutes, at 1000X and 4000X.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to agree the financial support of the Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente.

6. REFERENCIAS

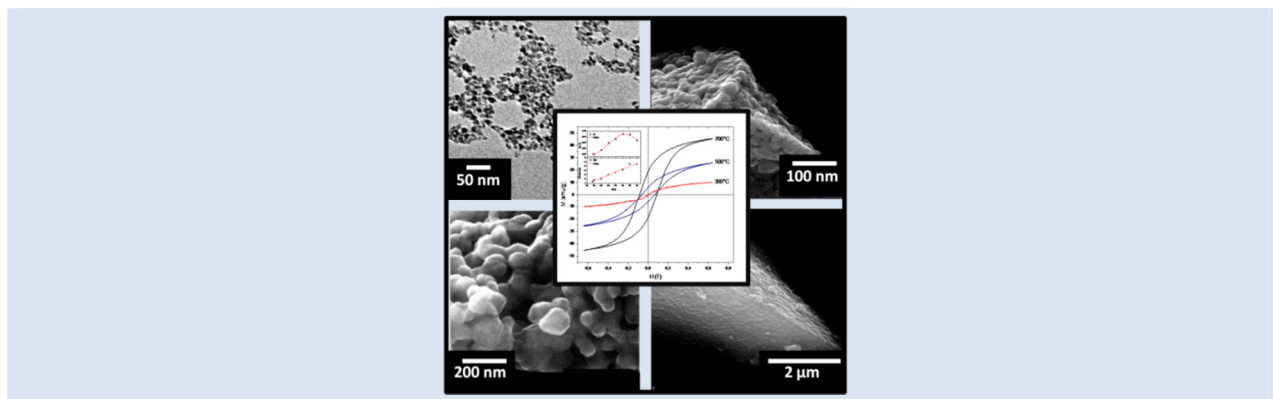
- [1]. Sage AM. J. Mine. Met. Mater. Soc. 1990; p. 51–60.
- [2]. Korchinsky M. Proceedings from materials solutions Conference. 2002; p. 2.
- [3]. Bejar L; Medina A and Martínez R. Rev. Latin. Am. Met. Mat. 2003; 23: 59–62.
- [4]. San Martín D, Caballero FG, Capdevilla C. Rev. Metal. 2006; 42: 128–137.
- [5]. Illescas S, Fernández J, Guilemany JM. Revista de Metalurgia. 2008; 44 (1): 39–51.
- [6]. González L. Estudio de la tenacidad al impacto que presentan algunos aceros de medio carbono microaleados. Tesis Doctoral en Ciencias de los Materiales. Universidad Central de Venezuela (Venezuela) 2004.
- [7]. González JC. Caracterización de Aceros de Baja Aleación y Microaleados al Mo por diferentes técnicas, Tesis de Maestría en Física. Universidad de Oriente (Venezuela) 2009.
- [8]. David T; Moldchadsky I; Somechi A. and Rosenbaum R *Novel Analog Switching Circuit for Van der Pauw Measurements*. Technical Paper, available on the arxiv e-print
- [9]. Luiggi N, Betancourt M. J. Therm. Anal. Calorim. 2003; 74: 883–894.
- [10]. Kissinger HJ. Res. Nat. Bur. Stan. 1956; 57: 217–222.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 USANDO PEG COMO SURFACTANTE

Sarah Briceño^{1*}, Werner Brämer-Escamilla¹, Pedro Silva¹, Gerzon E. Delgado², Yraida Díaz³, Eric Plaza⁴,
Edgard Cañizales⁵

1: Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Apdo. Postal 20632, Caracas 1020-A Venezuela. 2: Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida 5101-A Venezuela. 3: Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Apdo. Postal 20632. Caracas 1020-A Venezuela. 4: Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Apartado 331. Km. 15. La Cañada, Venezuela. 5: Área de Análisis Químico Inorgánico. PDVSA. INTEVEP. Los Teques 1070-A, Venezuela.

* e-mail: sbriceno@ivic.gob.ve



RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) usando polietilenglicol como surfactante en un sistema de reflujo simple y posteriormente se trataron térmicamente desde 200°C hasta 800°C en atmósfera de N_2 . Las muestras se caracterizaron utilizando: Difracción de rayos X, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido, Área superficial y Magnetometría de Muestra Vibrante. Se obtuvieron nanopartículas que cristalizan con una estructura cúbica tipo espinela, un tamaño promedio entre 9 y 102 nm y un área superficial entre 77.6 y 14.9 m^2/g . Las medidas de magnetización en función del campo aplicado verificaron la marcada influencia de las condiciones de síntesis sobre el tamaño de la partícula y por lo tanto sobre las propiedades magnéticas. La magnetización a campo máximo $M(H)$ muestra curvas de histéresis que no saturan al máximo campo utilizado, alcanzando una magnetización máxima de 44,62 emu/g.

Palabras Claves: Síntesis, Caracterización, Nanopartículas, Ferrita de cobalto, Propiedades magnéticas.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF CoFe_2O_4 NANOPARTICLES USING PEG AS SURFACTANT

ABSTRACT

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles were synthesized using polyethyleneglycol as surfactant in a simple reflux system and subsequently heat treated from 200°C to 800°C in N_2 atmosphere. The samples were characterized using: X-ray diffraction, Infrared spectroscopy, Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, Thermogravimetry, Differential scanning calorimetry, surface area and Vibrating sample magnetometry. Nanoparticles obtained crystallize with a spinel type cubic structure and an average size between 9 and 102 nm and a surface area between 77.6 and 14.9 m^2/g . Magnetization measurements versus applied field verified the strong influence of synthesis conditions on the particle size and therefore on the magnetic properties. The maximum field magnetization $M(H)$ shows hysteresis loops that not saturate at the maximum field applied, reaching a maximum magnetization of 44.62 emu/g.

Keywords: Synthesis, Characterization, Nanoparticles, Cobalt ferrite, Magnetic properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando la tecnología de las aplicaciones industriales. Ello se debe a sus propiedades físicas y químicas, tal como un área superficial superior a la de los sólidos masivos, donde una gran fracción de los átomos ocupan los bordes de las nanopartículas. Cuando se reduce el tamaño de las nanopartículas, se produce un aumento de la energía interfacial debido a los defectos, dislocaciones e imperfecciones en el sistema reticular [1], que conduce a cambios en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales, pudiéndose estos adaptar para determinados usos en la industria. La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), se caracteriza por un campo coercitivo alto y una magnetización de saturación moderada, con respecto a otros tipos de ferritas empleadas en dispositivos para almacenamiento de datos, catálisis, sensores, actuadores así como en aplicaciones médicas tales como entrega dirigida de medicamentos, hipertermia, tratamiento del cáncer, etc [2]. Existen muchas técnicas convencionales para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, entre las que se incluyen el proceso sol-gel, coprecipitación, evaporación, condensación, combustión, entre otras [3]. No obstante en la actualidad es necesario desarrollar métodos de síntesis que sean relativamente simples y permitan el control del tamaño, la morfología y la dispersión de las partículas. El éxito de su aplicación práctica se basa en la capacidad de controlar el tamaño del cristal en el estado superparamagnético (SPM) y los límites de monodominio. Se sabe que el tamaño de los cristales está relacionado con la interdependencia relativa entre la nucleación y el crecimiento, pasos que a su vez pueden ser fuertemente afectados por las condiciones de reacción [4].

El polietilenglicol (PEG) es uno de los polímeros de mayor interés en el área del diseño de nuevos materiales puesto que es de bajo costo, no es tóxico, no es inflamable y es fácil de manejar. Con frecuencia la adición de PEG a una solución acuosa de sales inorgánicas genera un sistema de dos fases. Este tipo de sistemas ha sido ampliamente estudiado [5, 6]. Se ha reportado [7] que el PEG con una estructura de cadena uniforme, se absorbe fácilmente en la superficie del óxido metálico. Cuando la superficie del óxido absorbe el PEG, disminuye en gran medida la tasa de crecimiento de

las partículas y se limita en una fase determinada. Por lo tanto, el PEG en el sistema de reacción modifica la cinética del proceso de crecimiento, lo que conduce al crecimiento anisotrópico de CoFe_2O_4 [8]. Otra ventaja que se puede mencionar con respecto a la utilización del PEG, es que las partículas quedan cubiertas por una delgada capa del polímero, lo que podría prevenir la formación de otra fase de óxido de hierro, elevar la cristalinidad de las muestras y cambiar la morfología del producto, favoreciendo las propiedades magnéticas [9].

En el presente estudio se reporta la síntesis, la caracterización y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , usando PEG como surfactante en un sistema de reflujo simple variando la temperatura de calcinación. Este método ofrece las ventajas de ser relativamente sencillo, de bajo costo y ser una alternativa ambientalmente amigable.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los precursores $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en agua destilada a una concentración de 0,1M y 0,2M respectivamente y se mezclaron con 2,0g de (PEG 6000) bajo agitación constante. El NH_4OH (25 ml) se agregó gota a gota en la solución hasta alcanzar pH 10, formándose un precipitado de color marrón. La mezcla se colocó en un sistema de reflujo simple ajustando la temperatura a 180 °C y el tiempo de reacción a 6h, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se lavó con agua destilada y etanol y se secó en un horno a 60 °C durante 24h. Por último la muestra se sometió a una rampa de calentamiento de 10h, en una mufla, variando la temperatura desde 200 °C hasta 800 °C en atmósfera de N_2 .

2.1 Caracterización

La estructura cristalina se analizó en un Difractómetro de Rayos X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker, con una radiación de Cu K ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) y una resolución del instrumento de $0,02^\circ$ en 2θ y un Difractómetro de Rayos X Philips PW1250. La morfología se observó utilizando microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200 y el tamaño promedio usando un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220. Los análisis TG y DSC se desarrollaron empleando un analizador térmico TA modelo Q600. Las medidas

de área superficial a partir de las isothermas de fisisorción de N₂ se realizaron por el método de BET en un equipo MICROMERITICS, modelo ASAP-2010. La caracterización magnética se realizó usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) construido en el laboratorio.

2.2 Medición del tamaño de partícula

El tamaño promedio de las nanopartículas se determinó a partir del ancho a media altura del pico más intenso del patrón de difracción usando la ecuación de Scherrer [10]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde D es el tamaño promedio de partícula, k es una función de forma la cual tiene un valor de 0,9, λ es la longitud de onda de la radiación (CuK α = 0.154178 nm), β fue determinado de la integración del ancho medio del pico experimental (FWHM) y θ es el ángulo de incidencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas correspondientes para el análisis TG y DSC. A medida que aumenta la temperatura se observan tres regiones de pérdida de peso importantes en la curva TG (línea de color rojo). La primera pérdida de peso en la región de 25-200 °C está asociada a la deshidratación de la muestra. La pérdida de peso alrededor de 210 °C se atribuye a la descomposición de las especies orgánicas como el PEG. La pérdida de peso a partir de 300 °C hasta los 600 °C está relacionada a la descomposición completa del PEG y de los grupos nitratos presentes en la muestra.

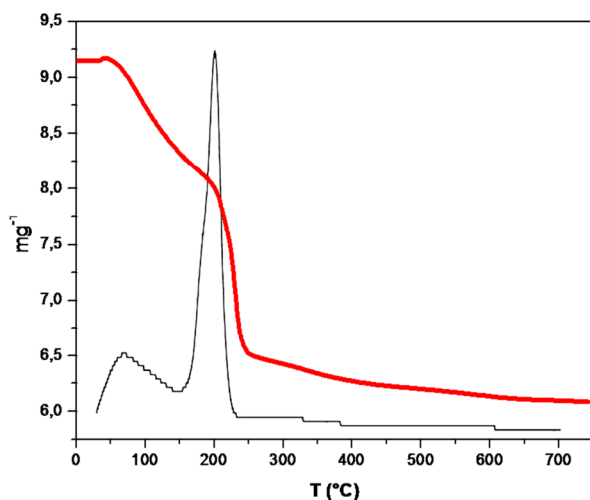


Figura 1. TG y DSC de las nanopartículas de CoFe₂O₄.

La DSC (línea de color negro) presenta un pico exotérmico de gran intensidad alrededor de 210 °C que corresponde al proceso de descomposición de los nitratos y del PEG [11].

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de CoFe₂O₄ preparadas a 180 °C y tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C.

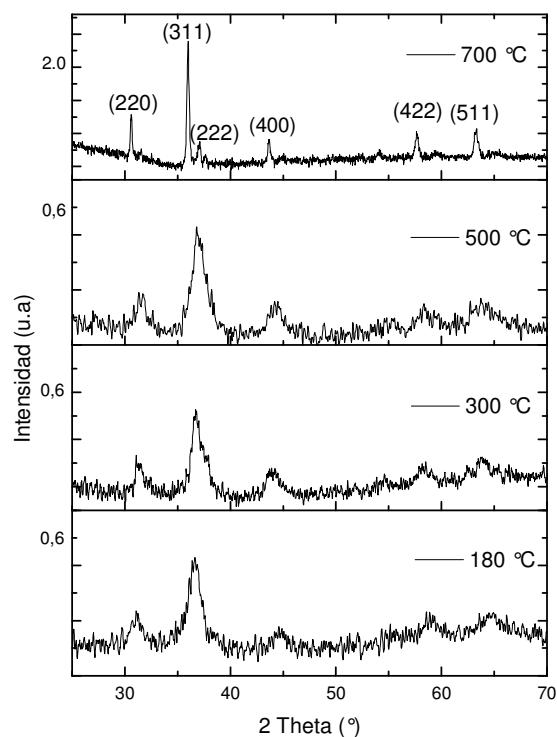


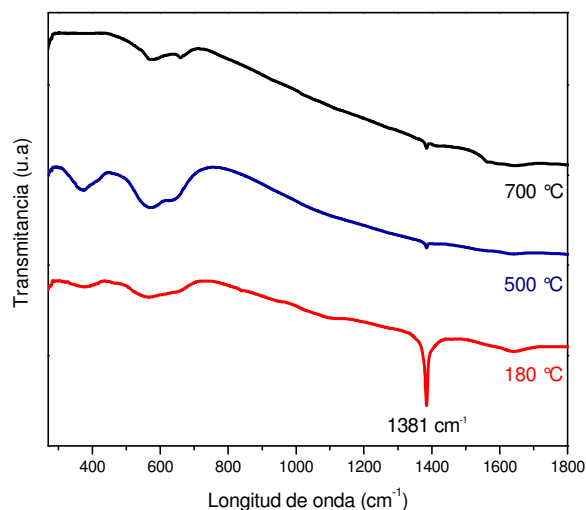
Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de CoFe₂O₄ preparadas a 180 °C y tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C.

Los patrones de difracción mostrados en la Figura 2, son característicos de la formación de la estructura espinela, (220), (311), (222), (400), (422), (511), estos picos corresponden a la espinela cubica de la ferrita de CoFe₂O₄ (JPDS No. 22-1086) [12]. En esta figura se puede ver que al aumentar la temperatura de calcinación empiezan a intensificarse los planos de difracción como consecuencia de la cristalización del material, siendo el plano (311) el de mayor intensidad. El tamaño promedio de las nanopartículas de CoFe₂O₄ calculado a partir del ancho medio del pico de difracción (311) usando la ecuación de Scherrer para la muestra sin calcar fue de 9 nm, luego este valor se incrementó hasta 102 nm para la muestra calcinada a 800 °C, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Tamaño promedio y Área superficial de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

$T (^{\circ}\text{C})$	$D (\text{nm})$	$A (\text{m}^2/\text{g})$
200	9 ± 1	72.3
300	12 ± 1	77.6
400	18 ± 1	49.6
500	22 ± 1	27.4
600	25 ± 1	14.9
700	64 ± 1	-
800	102 ± 1	-

En la Figura 3 se observan las curvas de absorción de alta frecuencia alrededor de $650\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a las vibraciones intrínsecas de los grupos tetraédricos, en el rango de $560\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las absorciones de los grupos octaédricos. Las absorciones de baja frecuencia se localizan a $370\text{--}380\text{ cm}^{-1}$ y se relacionan con la presencia de complejos iónicos metal-oxígeno [13]. Alrededor de 1381 cm^{-1} se observa una absorción intensa asociada al enlace C-O del PEG [14], esta absorción sugiere que las nanopartículas de CoFe_2O_4 fueron exitosamente recubiertas por el polímero. Al tratar térmicamente las muestras a 500°C , se observa que la intensidad de la absorción a 1381 cm^{-1} prácticamente desaparece, esto es debido a la descomposición del PEG a 210°C , como se observó en la Figura 1.

**Figura 3.** Espectros IR-FT de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a 500°C y 700°C .

En la Figura 4 se muestran las micrografías MET

4(a) y MEB 4(b), 4(c) y 4(d), así como los histogramas de distribución de tamaño de partícula. En la micrografía de la Figura 4(a) se pueden ver nanopartículas de CoFe_2O_4 polidispersas, de forma irregular, con una distribución de tamaño entre 4 y 14 nm, confirmando los resultados obtenidos usando DRX.

En las Figuras 4(b), 4(c) y 4(d) podemos observar, usando MEB, la superficie de las nanopartículas estudiadas, notando 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 [15] y a las fuerzas de Van der Waals entre las partículas.

En la micrografía de la Figura 4(c), se observa que las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a 600°C , aumentan su distribución de tamaño promedio de 9 nm a 25 nm, mientras que para la muestra tratada térmicamente a 800°C en la Figura 4(d) las nanopartículas alcanzan un tamaño promedio de 100 nm. En esta figura se nota la sinterización del material debida a la difusión atómica entre las superficies de contacto de las nanopartículas.

Las isotermas de adsorción y desorción de un conjunto representativo de nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente se muestran en la Figura 5. A partir de estas isotermas se verifica que la muestra tratada a 400°C es característica de materiales con una porosidad intermedia. A esta temperatura el material va cambiando de micro a mesoporoso, por el vaciado de los poros debido a la pérdida de los grupos nitratos e hidroxilos y la descomposición del PEG, como se pudo comprobar usando DRX. La muestra tratada a 500°C presenta una isoterma del tipo II, característica de materiales mesoporosos con una curva de histéresis H2 [16]. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación de 500°C a 600°C la forma de la curva cambia de H2 a H3 revelando un cambio en la estructura porosa. Las curvas del tipo H3 suelen asignarse a conglomerados de partículas. A esta temperatura los poros se encuentran libres de los grupos nitratos e hidroxilos y del PEG, esto hace que sean más grandes, que el de las muestras tratadas por debajo de 500°C . No obstante el área superficial específica es menor, como se puede ver

en la tabla 1. A temperaturas superiores a los 700 °C, el material pierde la porosidad y las isothermas no presentan histéresis, debido al aumento de tamaño, la densificación y subsecuente aglomeración de las nanopartículas [16], como se pudo observar en la Figura 4(d). Las características

texturales de las nanopartículas de CoFe_2O_4 se modifican con el tratamiento térmico, disminuyendo la cantidad de poros intrínsecos, que gradualmente se traduce en una reducción del área específica como se muestra en la tabla 1.

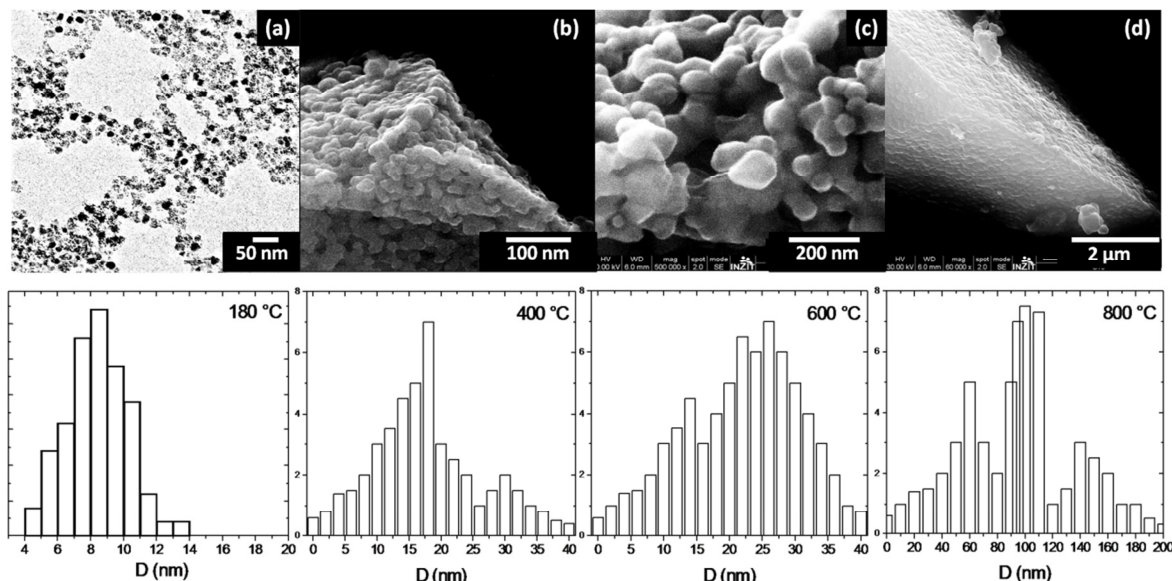


Figura 4. MET y MEB de las nanopartículas de CoFe_2O_4 preparadas a 180 °C y tratadas térmicamente: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C y (d) 800 °C.

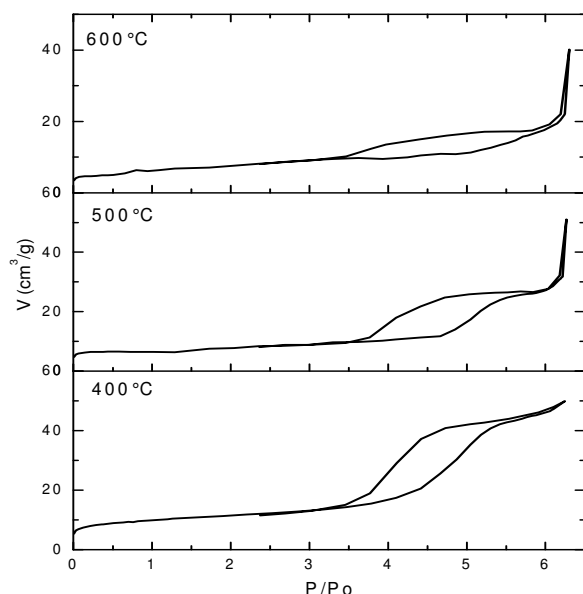


Figura 5. Isothermas de adsorción de las nanopartículas de CoFe_2O_4 y tratadas térmicamente entre 400 y 600 °C.

Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado $M(H)$ a temperatura

ambiente confirmaron la influencia del tamaño sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas CoFe_2O_4 . Con estas medidas se obtuvieron los valores de los siguientes parámetros: magnetización máxima (M_m), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c). La Figura 6 muestra los lazos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para un conjunto representativo de nanopartículas de CoFe_2O_4 y tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C, con tamaños promedios estimados según DRX, de 12 a 64 nm, respectivamente.

La Figura 6 muestra como los valores de M_m y M_r aumentan con el tratamiento térmico. Lo anterior se debe al hecho que al incrementar las temperaturas de calcinado el número de nanopartículas en estado superparamagnético se reduce y en consecuencia la media de los valores de M_m y M_r aumenta. A campo máximo la magnetización aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación como se muestra en el inserto de la Figura 6. El comportamiento anterior va de la mano con el esperado para las nanopartículas magnéticas

monodominio. La reducción de la magnetización máxima en la muestra tratada a 800 °C se debe mayormente a la presencia de multidominios y estados vórtices que tienden a bajar la energía total del sistema. Una manera de entender los mecanismos de la magnetización en función del tamaño de las nanopartículas es usando el modelo de Stoner y Wohlfarth [17] que considera partículas monodominio con anisotropía uniaxial ($K_a(T)$). Para estos sistemas la energía, en función del ángulo entre el campo magnético aplicado (H) y la magnetización (M), posee dos mínimos y la barrera energética entre estos es igual a la energía anisotrópica (E_a) cuando $H = 0$. En el estado superparamagnético la E_a es superada por activación térmica y las condiciones de temperatura (T) y volumen (V) cumplen con la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} K_B T \geq K_a(T) V \quad (2)$$

donde τ es el tiempo que requiere la medida experimental y τ_0 es un tiempo propio del sistema que es del orden de la precesión de Lamor ($\sim 0,7^{-9}$ s). La ecuación (2) nos indica que: por debajo de cierto tamaño y estando el sistema embebido en un baño térmico a temperatura $T \neq 0$ las partículas no poseen una magnetización de remanencia neta diferente de cero. De lo anterior se deriva que los valores de M_m y M_r tienden a disminuir con la presencia de partículas en estado superparamagnético. En muestras que posean partículas multidominio los valores de M_m y M_r tienden también a disminuir, dado que las configuraciones geométricas de los momentos magnéticos tienden a disminuir la energía total del sistema. Para nanopartículas monodominio se sabe que la coercitividad (H_c) depende del volumen de la partícula según [18]:

$$H_c = \frac{Ms}{2K_a(T)} \left[1 - \left(\frac{V_p}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3)$$

aquí Ms es la magnetización de saturación y V_p es el volumen crítico, para partículas multidominio se cumple que donde D es el diámetro de la partícula [19].

$$H_c \propto \frac{Const}{D}, \quad (4)$$

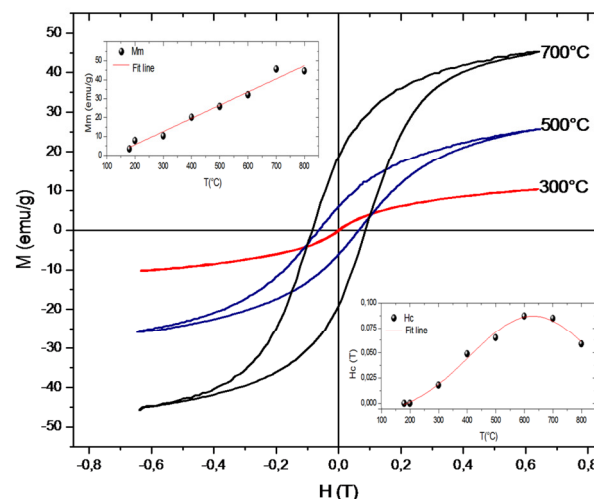


Figura 6. Curvas $M(H)$ a 300K de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C.

Tabla 2. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

T (°C)	M_m (Emu/g)	H_c (T)	M_r (Emu/g)
200	7.84	0.0000	0.0000
300	10.36	0.0018	0.1100
400	20.27	0.049	3.9500
500	25.86	0.065	6.0560
600	32.10	0.087	10.756
700	45.55	0.085	18.806
800	44.62	0.059	16.536

Del análisis de la Tabla 2, resulta notable que ocurre una disminución de M_m al reducir el tamaño promedio de las nanopartículas, y que aún para la muestra tratada térmicamente a 800°C, con un tamaño promedio de 102 nm, M_m no alcanza el valor reportado para la ferrita de CoFe_2O_4 de tamaño volumétrico ($M_m = 60$ emu/g) [20]. Diversos autores [21] han explicado este comportamiento por la formación de una capa magnéticamente inactiva en la superficie de las nanopartículas.

4. CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , en conjunto con los resultados de la caracterización estructural, permitió encontrar correlaciones entre los tamaños de las nanopartículas, los valores de coercitividad y la

magnetización máxima, lo que ayudaría a determinar qué condiciones experimentales resultan adecuadas para obtener nanopartículas con propiedades específicas y poder predecir las mismas en función de la variación de los parámetros de síntesis.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (LABDFRX) de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales (UCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por la toma de datos de difracción en el Difractómetro de Rayos-X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker, el cual fue adquirido con los fondos asignados al proyecto de investigación No. G-20050000433.

6. REFERENCIAS

- [1]. V. Kumar et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8-1 (2011) 120-126.
- [2]. D.O. Pallai, Shah. J. Magn. Mag. Mat. 163 (1996) 243-248.
- [3]. A. Kale et al. J. Magn. Mag. Mat. 277 (2004) 350-358.
- [4]. O. Perales Perez, H. Sasaki, A. Kasuya, J. Appl. Phys. 91 (2002) 6958-6960.
- [5]. M.E. Taboada, et al. J. Chem. Eng. Data. 46 (2001) 308.
- [6]. Z. Chen, L. Mater. Sci. Eng. B. 141, 1-2 (2007) 82-86.
- [7]. X.H. Liu, J. Yang, L.Wang, Mater. Sci. Eng. A. 289 (2000) 241.
- [8]. J.G. Yu, X.J. Zhao, Q.N. Zhao, G. Wang, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 253.
- [9]. Z. Chen, L. Gao. Mat. Sci. Eng. B. 141 (2007) 82-86.
- [10]. J.I. Langford y A.J.C. Wilson. J. Appl. Cryst. 11 (1978) 102-113.
- [11]. T. Mathew, N. Shiju, et al. J. Catal. 210 (2002) 405.
- [12]. JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data. Card No. 00-001-1121.
- [13]. Y. Zhenxing. J. Magn. Magn. Mat. 270 1-2 (2004) 216-223.
- [14]. Y. Koseoglu. J. Alloys. Comp. 462 (2008) 209-213.
- [15]. S. J. Gregg, K. S. W Sing, Academic Press Inc. New York. 1982.
- [16]. J.B. Silva et al. Mater. Sci. Eng. B. 112 (2004) 182-187.
- [17]. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, Trans. Roy. Soc. A. 240 (1948) 599-642.
- [18]. E. F. Kneller and F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 34 (1963) 656-658.
- [19]. E. F. Kneller, Ferromagnetismus (Berlin/ Gottingen/ Heidelberg Springer-Verlag) Chap. 27 1962.
- [20]. C.H. Chia. Ceram. Int. 36 (2010) 605-609.
- [21]. A. Alvarez-Paneque, S. Día. Rev. Cub. Física. 25-2B (2008) 117-122.

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.

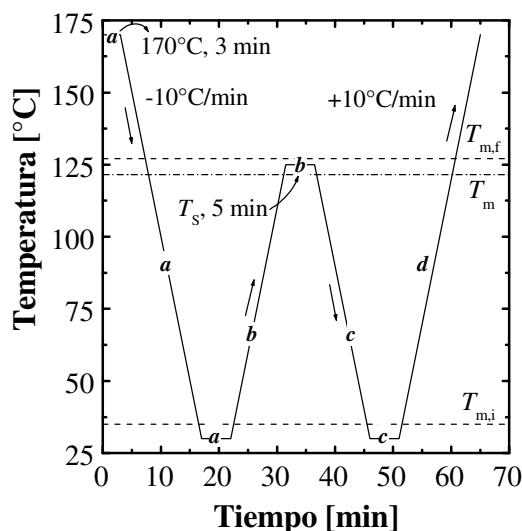


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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).

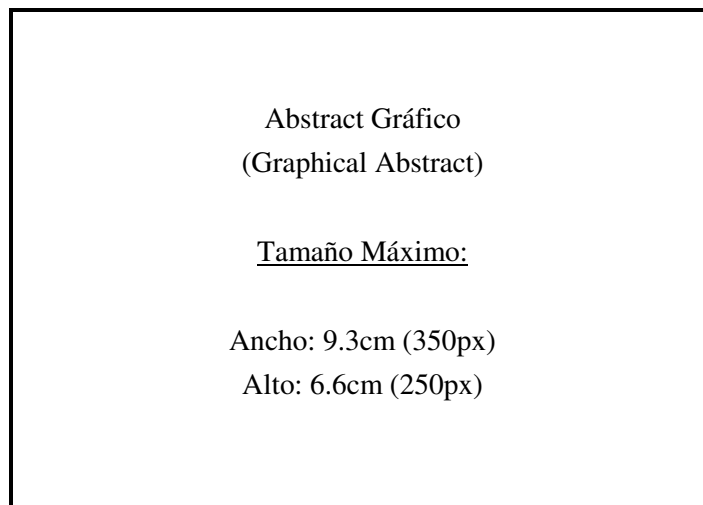
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el 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.