Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales
Rev. LatinAm. Metal. Mater

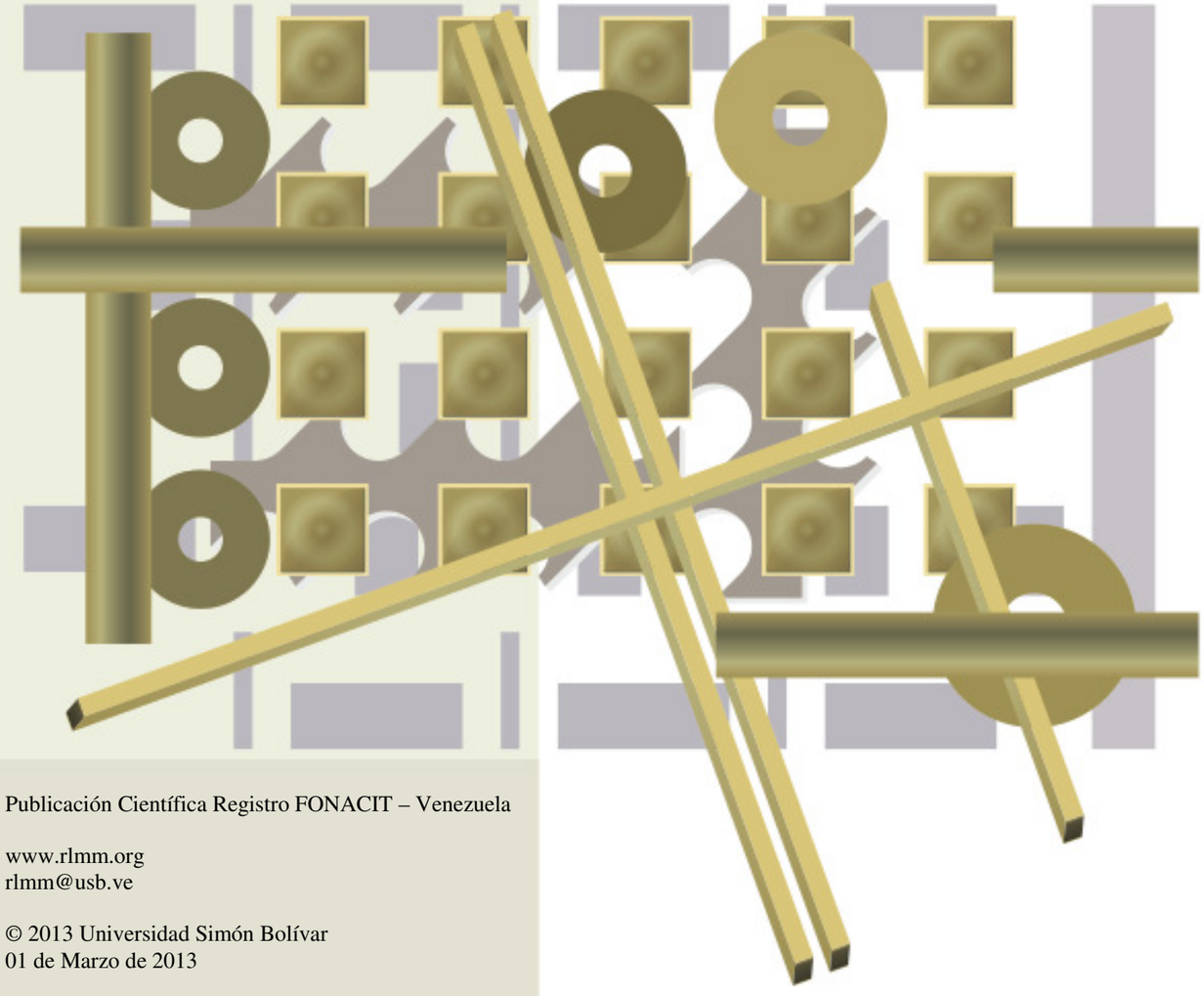
2013: Vol 33 No. 2 (p. 171-330)
pISSN: 0255-6952
eISSN: 0244-7113

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 33 No. 2 (p. 171-330)

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela



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

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2013 Universidad Simón Bolívar
01 de Marzo de 2013

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

www.rlmm.org

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

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

Polímeros y Biomateriales (*Polymers and Biomaterials*)
Dra. María Luisa Arnal
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 (*Metallurgy and Nanomaterials*)
Dr. Domingo Antonio Ferrer
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

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

www.rlmm.org

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)
González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)
Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

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

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

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abtracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abtracts, 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; 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.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Tabla de Contenido

www.rlmm.org

CONTENIDO: Volumen 33, No. 2 (2013)

CONTENTS: Volume 33 Nr. 2 (2013)

Editorial RLMM 171

ARTÍCULO INVITADO:

CONFIGURACIONES ALTERNATIVAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO
(ALTERNATIVE CONFIGURATIONS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS)
Jaime Leon Aguilar-Arias, Dachamir Hotza (Brasil, Colombia) 172

ARTÍCULOS REGULARES:

DETERMINACION DEL NARANJA DE MOLIBDENO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE RUPTURA INDUCIDA POR LASER
(DETERMINATION OF MOLYBDENUM ORANGE THROUGH LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)
Lorenzo Echevarria, Briccyle Cova, Alberto Fernandez (Venezuela) 186

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE SOLDADURAS DE PUNTO POR FRICCIÓN-AGITACIÓN DE LA ALEACION DE ALUMINIO 6063-T5
(MECHANICAL BEHAVIOR OF FRICTION STIR SPOT WELDING OF ALUMINUM ALLOY 6063-T5)
Karen Quintana Cuellar, Rolando Falla Lozano, Fernando Franco Arenas, Nelly Alba de Sanchez, Johnnatan Rodriguez Fernandez (Brasil, Colombia) 192

DIAGRAMA DE FASES DE LAS ALEACIONES $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ $(0\leq x\leq 0.5)$
(PHASE DIAGRAM OF $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ $(0\leq x\leq 0.5)$ ALLOYS)
Miguel Humberto Soto Dávila, Pedro Grima Gallardo, Miguel Quintero, Menjamin Salas, Marcos Muñoz, Sonia Duran, Luis Nieves, Ekadink Moreno, Miguel Ramos, José Mauro Briceño (Venezuela) 200

SIMULACIÓN DEL EFECTO DE FLUJO FUENTE USANDO UN MÉTODO LIBRE DE MALLA
(SIMULATION OF THE FOUNTAIN FLOW EFFECT USING MESHLESS METHODS)
Iván Darío López, Daniel Ramírez, Omar Estrada, Tim Osswald (Colombia, USA) 206

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HIDROXIAPATITA/TiO_2 PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS
(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE/TiO_2 COMPOSITES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS)
Diana Carolina Cárdenas Guerrero, Próspero Acevedo Peña, Elcy María Córdoba Tuta (Colombia) 214

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO CON LA INCORPORACIÓN DE SILICIO SOBRE ACEROS FERRITICOS MARTENSITICOS (HCM-12A) MEDIANTE LA TECNOLOGÍA CVD-FBR
(OBTENTION AND CHARATERIZATION OF ALUMINIUM COATING WITH INCORPORATION OF SILICON ON FERRITIC –MARTENSITIC STEELS (HCM-12A) THROUGH CVD-FBR TECHNOLOGY)
Francisco Javier Bolivar Osorio, Laura Sanchez Garcia, Maria Del Pilar Hierro de Bengoa, Francisco Javier Perez Trujillo (Colombia, España) 225

MODELAMIENTO DE LAS REACCIONES DE REDUCCIÓN DURANTE LA SINTERIZACIÓN DE HIERROS PULVIMETALÚRGICOS (PM)
(MODELING REDUCTION REACTIONS DURING SINTERING OF POWDER METALLURGY IRONS)
Pablo Ortiz Herrera, Cesar Navarro Vargas (Colombia) 233

©2013 Universidad Simón Bolívar

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TRIBOLOGÍCAS Y SUPERFICIALES DE RECUBRIMIENTOS DUROS BASADOS EN TITANIO
(STUDY OF MECHANICAL, TRIBOLOGICAL AND SUPERFICIAL PROPERTIES OF HARD COATINGS BASED ON TITANIUM)
Gustavo A. Holguín, Michell Felipe Cano Ordoñez, Alexander Ruden, Juan M. González, Paola A. Jurado, Federico Sequeda (Colombia) 244

OBTENCIÓN DE UN ACERO MULTIFÁSICO A PARTIR DE UN ACERO 0,084% C, 1,44% Mn y 0,81% Si
(OBTENTION OF A MULTIPHASIC STEEL FROM A 0.084%C, 1.44% Mn AND 0.81%Si STEEL)
Alberto Eduardo Monsalve González, Alexis Guzmán Méndez, Daniel Cabello Apablaza, Alfredo Artigas Abuin, Froilán Barra Marciel, Yvan Houbaert, Rafael Colás ortiz, Bernd Schulz Eglin (Bégica, Chile, México) 254

PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SISTEMA SEMICONDUCTOR $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$
(OPTICAL PROPERTIES OF THE SEMICONDUCTORS SYSTEM $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$)
Ernesto Calderón, Manuel A. Villarreal, Braulio Fernández, Menjamin Salas, José Perez, Luis Nieves (Venezuela) 265

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN TÉRMICA EN LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA-ALÚMINA Y CIRCONA-CERIA USADOS COMO BARRERAS TÉRMICAS
(INFLUENCE OF THERMAL SPRAY PARAMETERS ON THE MICROSTRUCTURE OF ZIRCONIA-ALUMINA AND ZIRCONIA-CERIA COATINGS USED AS THERMAL BARRIER)
Andres Giovanni Gonzalez Hernandez, María Esperanza López Gómez, John Dairo Henao Penenrey, Andrés Felipe Diaz Guarin, Fabio Vargas Galvis (Colombia, Francia) 272

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS MATERIALES EN SU DESEMPEÑO TÉRMICO. EL CASO DE REVESTIMIENTOS TEXTURADOS PARA FACHADAS
(INFLUENCE OF MATERIALS AGE ON THEIR THERMAL PERFORMANCE THE CASE OF TEXTURED COATINGS FOR FACADES)
Noelia Liliana Alchapar, Erica Norma Correa, María Alicia Cantón (Argentina) 282

ESTUDIO DE DESGASTE POR "FRETTING" DE UN RECUBRIMIENTO TIPO DÚPLEX DEPOSITADO SOBRE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6
(STUDY OF THE FRETTING WEAR OF A DUPLEX COATING DEPOSITED ONTO A 7075-T6 ALUMINUM ALLOY)
Ercilia Trinidad Moreno, Edwuin Carrasquero, Yucelys Santana, Jose La Barbera, Eli Saúl Puchi Cabrera, Mariana H. Staia (Venezuela) 292

ESTUDIO DE LA REMOCION DE IMPUREZAS DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS DEL ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO)
(STUDY OF REMOVING IMPURITIES OF KAOLIN CLAYS FROM HIDALGO STATE, (MEXICO))
Felipe Legorreta García, Leticia Esperanza Hernández Cruz, Pablo Fabian Mata Muñoz (México) 308

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES EVALUATION OF PORTLAND WHITE CEMENT ADDED WITH TiO_2-NANOPARTICLES
(EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE CEMENTO PÓRTLAND BLANCO ADICIONADO CON NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO)
Carolina Cárdenas Ramírez, Jorge Iván Tobón, Claudia Patricia García García (Colombia) 316

Instrucciones para Autores 323

Información sobre la Revista 329

©2013 Universidad Simón Bolívar

EDITORIAL

La *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*) arriba a su volumen 33, número 2 (segundo 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. Desde el año 2009 hasta los actuales momentos, el **tiempo promedio** desde que el artículo es recibido hasta que el editor de campo encargado emite una decisión es de **4,4 meses**. El tiempo promedio desde que el artículo es aceptado hasta que aparece publicado como artículo ASAP en nuestra página web es de **25 días**.

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 ya se encuentra la RLMM indexada en esa base de datos hasta diciembre de 2012.

Prof. Alejandro J. Müller S.

Editor en Jefe

©2013 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 171

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Invitado

www.rlmm.org

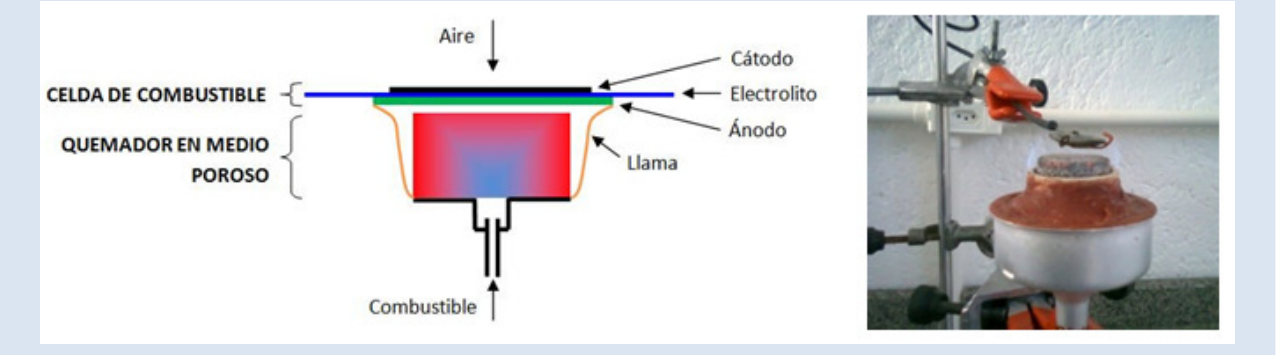
CONFIGURACIONES ALTERNATIVAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Jaime Aguilar-Arias[1,2*], *Dachamir Hotza*[1**]

1: Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos (CERMAT), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

2: Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Ciudad Universitaria, Edificio 412, CP-111321. Bogotá, Colombia.

*e-mail: *jlaguilara@unal.edu.co , **dhotza@pq.cnpq.br*



RESUMEN

En este trabajo se presentan los diferentes tipos de Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells) y sus principios de funcionamiento. En términos de su estructura interna, las SOFC pueden ser clasificadas en tres categorías: bicámara, monocámara y sin cámara. Se compara el desempeño electroquímico con base en la información disponible en la literatura y se establecen ventajas y desventajas. Actualmente los valores típicos de densidad máxima de potencia (Pmáx), y densidad de corriente a Pmáx son respectivamente: ~1000 mW/cm² y ~2000 mA/cm² para las celdas bicámara, ~336 mW/cm² y ~770 mA/cm² para las celdas monocámara, y ~210 mW/cm² y ~440 mA/cm² para las celdas sin cámara. Aunque el desempeño electroquímico de las celdas monocámara y sin cámara es inferior al de las celdas bicámara, las ventajas operacionales que ofrecen son suficientes para considerarlos como diseños alternativos viables. Finalmente se presentan resultados preliminares para un nuevo diseño de una celda sin cámaras con un quemador de medio poroso acoplado a la celda combustible.

Palabras Claves: Celdas de combustible de óxido sólido, desempeño electroquímico, diseño, configuración.

ALTERNATIVE CONFIGURATIONS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

ABSTRACT

In this paper different kinds of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and their operating principles are presented. In terms of internal structure, SOFC can be classified into three categories: dual-chamber, single-chamber and no-chamber cells. Electrochemical performance is compared based on information available in the literature and advantages and disadvantages are established. Typical values of maximum power density (Pmax) and current density at Pmax are respectively: ~1000 mW/cm² and ~2000 mA/cm² for dual-chamber cells, ~336 mW/cm² and ~770 mA/cm² for single-chamber cells, and ~210 mW/cm² and ~440 mA/cm² for no-chamber cells. Although the electrochemical performance of the single- and no-chamber cells is lower than the dual-chamber cells, the operating advantages given are enough to consider them as viable alternative designs. Finally, are presented preliminary results of a new design of a no-chamber cell with a burner of porous media coupled with the fuel cell.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, electrochemical performance, design, configuration.

Recibido: 02-05-2012 ; **Revisado:** 09-08-2012

Aceptado: 18-09-2012 ; **Publicado:** 03-10-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 172-185

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas galvánicas, más comúnmente llamadas pilas o baterías, son dispositivos en los que acontecen reacciones de óxido-reducción que producen trabajo eléctrico por el control del flujo de los electrones liberados por las sustancias que se oxidan, impidiendo que sean transferidos directamente a las que se reducen, y en cambio conduciéndolos a través de un circuito eléctrico exterior a la celda.

Los principales componentes de una celda galvánica son el ánodo, el electrolito y el cátodo, como se presenta en la Figura 1 [1]. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación, los electrones liberados son direccionados hacia el circuito eléctrico fuera de la celda, realizan trabajo eléctrico y regresan al cátodo para ser empleados en la reacción de reducción. Las funciones del electrolito son transportar los iones para completar las reacciones electroquímicas, y simultáneamente bloquear (aislar) el paso de los electrones entre el ánodo y el cátodo, es decir, debe ser un aislante eléctrico y conductor iónico. El transporte de iones entre los electrodos puede ser en dos sentidos: transporte de iones positivos (cationes, más comúnmente protones) desde el ánodo hacia el cátodo, o de iones negativos (aniones) desde el cátodo hacia el ánodo [1].

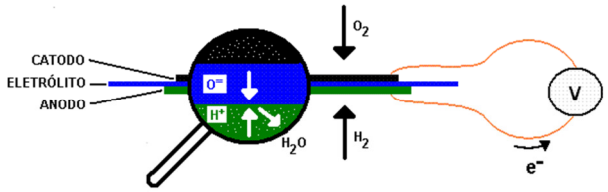


Figura 1. Principales componentes de una celda galvánica.

Las celdas de combustible son un tipo particular de celda galvánica, en la cual el reactivo que se oxida es un combustible, el cual libera gran cantidad de energía al reaccionar con oxígeno. En las celdas de combustible los reactivos son suministrados y los productos son removidos continuamente para permitir la operación por períodos de tiempo prolongado, sin necesidad de interrupción por el agotamiento de los reactivos, como sucede con otros tipos de celdas galvánicas [1]. Por no estar limitadas por la termodinámica de los ciclos de potencia, las celdas de combustible alcanzan mayores eficiencias que los motores de combustión interna [2].

Hasta aquí, se enunciaron requisitos básicos que deben cumplir todas las celdas de combustible. Otros requisitos adicionales dependerán de los diseños específicos. En particular, se hace énfasis en que no es indispensable la separación del combustible y el agente oxidante.

Entre las celdas de combustible, las de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*) son las celdas que presentan las mayores eficiencias [2]. En ese caso, los materiales empleados en el electrolito son cerámicas que presentan conductividad iónica de los aniones de oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo. Sin embargo, la temperatura de operación debe ser alta para que esta conductividad sea suficientemente grande para el funcionamiento de las celdas. Para el zirconio estabilizado con itrio (YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*), que es el material más empleado como electrolito en las SOFC, la temperatura es normalmente superior a 800°C. Otros materiales que pueden ser usados son los electrolitos basados en óxido de cerio, como el cerio dopada con gadolinio (GDC, *Gadolinia-Doped Ceria*), o el cerio dopado con samario (SDC, *Samaria-Doped Ceria*) en cuyo caso la temperatura de operación puede ser ~600 °C. Como consecuencia, las celdas de combustible de óxido sólido se clasifican en celdas de alta temperatura (HT-SOFC, *High Temperature SOFC*) y celdas de temperatura intermedia (IT-SOFC, *Intermediate Temperature SOFC*). Otra característica importante de estos materiales es que no son afectados por la presencia de monóxido de carbono, como en el caso de otras celdas de combustible, con lo cual puede ser empleado directamente como combustible el gas de síntesis proveniente de la reforma u oxidación parcial de hidrocarburos [2].

El níquel es el material más empleado como catalizador en las reacciones de oxidación del combustible en el ánodo. Para su procesamiento se usa como precursor el óxido de níquel (NiO), el cual se mezcla con el material del electrolito en forma de polvo para obtener por sinterización una estructura con distribución homogénea y porosidad, para permitir la percolación de los gases. El níquel metálico se forma después de la producción de la celda por reducción del óxido en atmósfera reductora (hidrógeno o metano), obteniéndose un material compuesto llamado *cermet*, por tener una

©2013 Universidad Simón Bolívar

fase cerámica, y una metálica, además de la porosidad, que corresponde a una tercera fase gaseosa [2-4].

Los materiales para el cátodo son más variados, existiendo dos categorías: los materiales conductores electrónicos, y los conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC, *Mixed Ionic Electronic Conductors*). La ventaja de los MIECs consiste en que al transportar tanto iones como electrones se facilita el transporte de los iones de oxígeno al interior del material del cátodo, en tanto que para los materiales tradicionales este transporte solo puede ser efectuado en la superficie. La ventaja de los materiales conductores electrónicos convencionales es que son más estables, de los cuales el más utilizado es la manganita de lantano y estroncio (LSM, *Lantanium Stromtium Manganite*). Entre los MIECs, se encuentran la cobaltita-ferrita de lantano y estroncio (LSCF, *Lantanium Stromtium Cobaltite-Ferrite*), cobaltita-ferrita de bario y estroncio (BSCF, *Barium Stromtium Cobaltite-Ferrite*), cobaltita de samario y estroncio (SSCO, *Samarium Stromtium Cobaltite*), entre otros [2-4].

2. CONFIGURACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

2.1 Celdas bicámara

La literatura disponible sobre las celdas de combustible bicámara es muy extensa. Pueden citarse especialmente los trabajos del Departamento de Energía de los Estados Unidos [2] y de Singhal y Kendall [3], como obras de referencia en el tema de las celdas de combustible de óxido sólido. A continuación se presentan los principios generales de funcionamiento de ese diseño tradicional.

El diseño bicámara se basa en el principio de la separación de los compartimientos (cámaras) para el combustible y el oxígeno, como se presenta en la Figura 2. El combustible entra por un extremo de la cámara del ánodo, donde una parte de él se oxida y sale por el otro extremo convertido en agua y/o dióxido de carbono. El agente oxidante (aire u oxígeno) entra por la cámara del cátodo donde es reducido. La separación del combustible y el oxígeno es particularmente importante para las celdas que utilizan hidrógeno como combustible debido al peligro de explosión, pero con otros tipos de combustible el riesgo es menor.

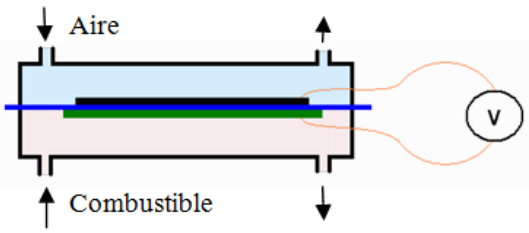


Figura 2. Celda de combustible bicámara.

Desde su invención en 1937 [5], las celdas de combustible de óxido sólido han sido estudiadas buscando mejorar su desempeño. Los primeros modelos tenían geometría tubular y eran soportados en el electrolito, es decir que éste era la parte con mayor espesor, y por eso responsable por la resistencia mecánica. Más recientemente se han diseñado celdas con geometría plana, y soportadas en el ánodo con mejores desempeños [1,2]. La Tabla 1 presenta los resultados de algunos estudios representativos de las celdas SOFC bicámara. La tabla no es exhaustiva, pero permite mostrar los valores típicos del desempeño electroquímico de las celdas en términos de la temperatura, la densidad de potencia máxima ($P_{máx}$), la densidad de corriente a $P_{máx}$ ($A_{máx}$), y el potencial de circuito abierto (OCV, *Open Circuit Voltage*) [3,4]. A partir de estos valores se corroboran los valores de las temperaturas de operación de 800 °C cuando el electrolito es YSZ, y de 600-650 °C cuando el electrolito es basado en óxido de cerio. Los valores para densidad de potencia y de corriente máxima más representativos son de ~1000 mW/cm² y ~2000 mA/cm², respectivamente.

Ya que el voltaje es bajo (~900mV) y no todo el combustible es consumido en una única celda, resulta más eficiente hacer la conexión de varias celdas haciendo pasar el combustible por cada una de ellas, formando pilas de celdas de combustible, que son los dispositivos empleados para aplicaciones prácticas. Este tipo de pilas requiere de empaquetaduras que permitan la unión y sello hermético entre las partes metálicas y cerámicas de cada celda, aislando eléctricamente para evitar corto circuitos. Para eso son empleados los llamados sellantes, que generalmente son materiales vítreos con temperaturas de transición vítrea cercana a la temperatura de operación [2]. Debido a las tensiones térmicas y mecánicas, la falla en los sellantes constituye uno de los principales problemas que se presentan durante la operación de las celdas. Esto ha

©2013 Universidad Simón Bolívar

motivado la investigación en diseños alternativos que reduzcan el impacto en el desempeño de los sellantes.

Tabla 1. Desempeño electroquímico representativo de celdas unitarias SOFC bicámara soportadas en el ánodo.

Año [Ref.]	*Tempera-tura (°C)*	*$P_{máx}$ (mW/cm^2)*	*$A_{máx}$ (mA/cm^2)*	*OCV (mV)*	*Combustible - Oxidante*	*Ánodo*		*Electrolito*		*Cátodo*	
						Material	*Espesor (μm)*	*Material*	*Espesor (μm)*	*Material*	*Espesor (μm)*
1999 [6]	800	1800	3800	1050	H_2 - Aire	Ni-YSZ	750	YSZ	10	LSM-YSZ	50
2002 [7]	800	1750	3700	1080	H_2 - Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSC-SDC	
2002 [7]	800	3000	6000	1100	H_2 - O_2	Ni-YSZ		YSZ		LSC-SDC	
2002 [8]	800	930	1900	1100	H_2 - Aire	Ni-YSZ		YSZ	25	LSCF-GDC	
2002 [8]	800	1030	2000	1080	H_2 - Aire	Ni-YSZ		YSZ	25	LSM-YSZ	
2003 [9]	750	>900		700	Gasolina-Aire	Ni-YSZ	500	YSZ	10	LSCF	30
2004 [10]	600	1000	2200	800	H_2 - Aire	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF	20
2004 [11]	750	388	1000	800	H_2 - Aire	Ni-SDC	500	SDC	80	CSCF	
2004 [12]	600	578	1500	860	H_2 - Aire	Ni-GDC	1000	GDC	10	LSCF-GDC	30
2004 [13]	650	570	1500	800	CH_4 - Aire	Ni-GDC		GDC	20	SSCO-GDC	20
2006 [14]	650	700	800	650	H_2 - Aire	Ni-SDC	1500	GDC	30-35	SSCO	10
2006 [14]	650	950	1800	900	H_2 - Aire	Ni-SDC	1500	GDC|BCY|GDC	30-35	SSCO	10
2008 [15]	800	800	1500	1100	H_2 - ?	Ni-YSZ	220-260	YSZ	6-10	LSM/LSM-CDG	30-50
2010 [16]	900	1000	2000	950	H_2 - Aire	Ni-YSZ	350	YSZ	30	LSM-YSZ	50
2010 [17]	650	909	3000	817	H_2 - Aire	Ni-GDC	1000	GDC	20	LSCF-GDC	50
2011 [18]	800	1200	1700	1050	H_2 - ?	Ni-YSZ		YSZ		LSM-YSZ	
2011 [18]	800	1800	2500	1100	H_2 - ?	Ni-YSZ		YSZ		LSM-YSZ	

Actualmente los trabajos de investigación y desarrollo se concentran en producir prototipos de potencias con alrededor de 10 kW, para aplicaciones de transporte, conocidas como APU (*Auxiliary Power Units*), o para uso residencial de producción combinada de potencia y calor (CHP, *Combined Heat and Power*). En las del tipo APU se encuentran trabajando instituciones como Jülich Forschungszentrum [19], Delphi [20] y Versa Power Systems [21], y en las de CHP trabajan consorcios como el CALLUX Project [22], con los prototipos para SOFC Hexis y Valiant.

2.2 Celdas monocámara

Recientemente se ha propuesto un diseño llamado de Celda de Combustible de Cámara Unitaria (monocámara o SCFC, *Single Chamber Fuel Cell*), en el cual el combustible y el agente oxidante entran mezclados en una cámara única en contacto simultáneo con el ánodo y el cátodo, como se esquematiza en la Figura 3. Las ventajas de este tipo de celdas son que permiten mayor variedad y simplicidad en la fabricación. En cuanto a la operación de la celda, la presencia de oxígeno inhibe la formación de depósitos de carbono en el ánodo, que es también un gran problema en las celdas bicámara. Por otra parte, la principal dificultad con este diseño es evitar que el combustible reaccione directamente con el oxígeno, para ello es necesario que el ánodo presente selectividad con el combustible [23].

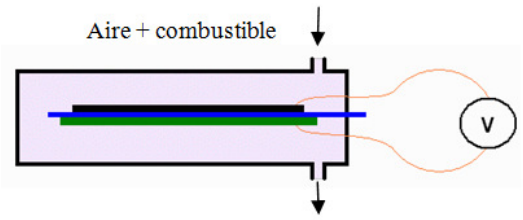


Figura 3. Celda de combustible monocámara.

Yano *et al.* [24] clasificaron las celdas SCFC en tres categorías, dependiendo del camino recorrido por los flujos y la localización de los componentes de la

celda, como se indica en la Figura 4. En la primera categoría (Figura 4.a), la mezcla es orientada para pasar primero por el lado del cátodo, con el objetivo de reducir el oxígeno antes de que la mezcla pase por el ánodo. En la segunda categoría, la mezcla fluye indistintamente por los dos lados de la celda, mientras que en la última categoría el ánodo y el cátodo se encuentran en el mismo lado de la celda.

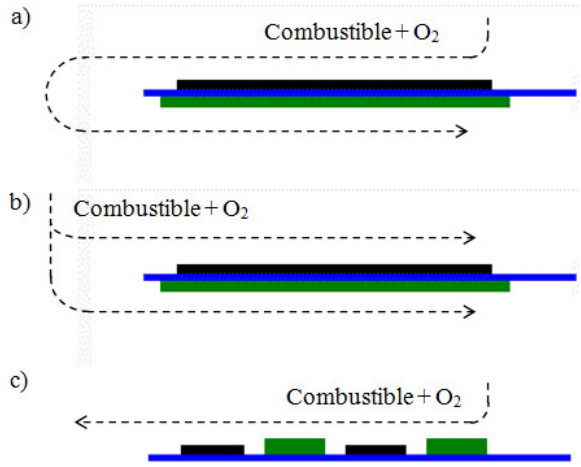


Figura 4. Celdas de combustible monocámara: (a) con celda tipo *sandwich* y flujo total, o (b) dividido; y (c) celda con los electrodos coplanares.

De acuerdo con Riess *et al.*[23] la manipulación de los flujos y las composiciones de los gases en las celdas monocámara (Figura 4.a) las aproxima con las celdas tradicionales, mientras que las celdas donde los reactivos están mezclados (MRFC, *Mixed Reactant Fuel Cells*) y fluyen libremente (Figura 4.b) están más relacionadas con el concepto de las celdas monocámara. Un diseño directamente relacionado con este concepto es el propuesto por Priestnall *et al.* [25], en el cual además de los electrodos, también el electrolito es poroso, y el flujo de la mezcla aire-combustible fluye perpendicular a la(s) celda(s), como se presenta en la Figura 5. Con ese diseño, pueden formarse pilas más compactas y se mejora la conversión del combustible.

Kuhn y Napporn [26] en el 2010 hicieron una completa revisión sobre las celdas de combustible monocámara. De este estudio se extractaron los valores reportados para el desempeño electroquímico de alrededor de 80 celdas, clasificadas en tres categorías: soportadas en el electrolito, en el ánodo y coplanares. Se calcularon los valores promedio para las temperaturas de operación, la potencia máxima y el potencial de circuito abierto, con los resultados presentados en la Tabla 2. Se evidencia el mejor desempeño de las celdas soportadas en el ánodo, con potencia máxima promedio de 304 mW/cm², casi el doble comparadas con las soportadas en el electrolito, pero con menos de la tercera parte comparadas con las celdas bicámara, como se concluyó en la sección anterior.

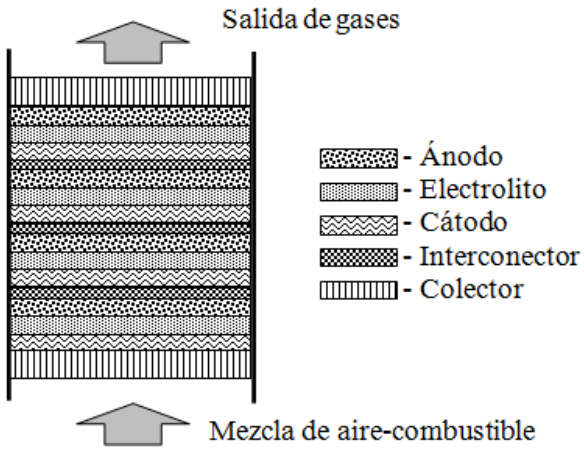


Figura 5. Pila de celdas de combustible monocámara con electrolito poroso [18].

Tabla 2. Valores promedio de la temperatura, potencia y potencial de circuito abierto para celdas SCFC, calculados a partir de los datos de Kuhn y Napporn [21].

Tipo de celda SCFC	*Rango Años*	*Número de estudios*	$T_{promedio}$ *(°C)*	$OCV_{promedio}$ *(mV)*	$P_{promedio}$ *(mW/cm²)*
Soportadas en electrolito	1993-2009	37	745,2	774,9	167,2
Soportadas en ánodo	2003-2009	24	637,7	870,4	304,5
Coplanares	2000-2009	16	759,4	745,5	73,0

©2013 Universidad Simón Bolívar

En el estudio de Riess *et al.* [23] se hicieron ensayos con los materiales comúnmente utilizados en SOFC, para establecer su conveniencia en celdas monocámara. El ensayo consistió en someter muestras de polvo de los materiales a un flujo de aire mezclado con combustible (metano) a tres temperaturas (500, 600 y 700°C), para verificar la actividad catalítica en la oxidación directa del combustible. Los resultados pueden servir de orientación, mas no deben tomarse como definitivos, como se presenta a continuación.

Para el polvo de YSZ, a temperaturas superiores a 700°C la oxidación directa avanza por encima del 50% de conversión, pero en ensayos de celdas monocámara que usan ese mismo material como electrolito [27-30] no se evidencia la oxidación directa en esa proporción. Riess *et al.* sugieren que el $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(SSCO) no es adecuado a más de 500°C, sin embargo Hibino *et al.* [31] y Buergler *et al.* [32] reportan su uso como cátodo a más de 550°C con éxito. El SDC tampoco podría ser utilizado, pero Wang *et al.* [33] reportan su uso a 750°C, aunque en ese caso el diseño empleado no permite el mezclado de los gases. En el mismo estudio de Riess *et al.* [23] se indica que hay reacción entre la manganita de lantano-estroncio (LSM, *Lanthanum Strontium Manganite*) y el metano, imposibilitando el ensayo; sin embargo Hibino *et al.* [34] hicieron experimentos de celdas con LSM con éxito. Como conclusiones, el estudio afirma que la temperatura de operación debe ser alrededor de 600°C, así el electrolito puede ser el YSZ.

El trabajo de Riess *et al.* [23] es importante en cuanto a que aporta información valiosa sobre la interacción entre los materiales comúnmente empleados en las celdas SCFC y la atmósfera reactiva de la mezcla aire-combustible, sin embargo se encuentra que estas interacciones son diferentes cuando el material forma parte integral de la celda de combustible.

Las investigaciones de Hibino *et al.* [14, 24, 31, 34-43] han sido de gran importancia en el desarrollo de las celdas SCFC. En la Figura 6 se presenta la cronología del trabajo de su grupo, con la evolución obtenida para la densidad de potencia máxima, temperatura y potencial de circuito abierto.

Como se puede observar, entre 1993 y el 2000 hubo mejoras en cuanto a la potencia y al OCV. A partir del 2000 se logra disminuir la temperatura de operación gracias al cambio del electrolito, que pasó de ser YSZ para electrolitos basados en cerio, como el SDC y el GDC, obteniendo temperaturas de operación tan bajas como 200 ºC, aunque con densidad de potencia muy baja en ese caso. El comportamiento excepcional de la celda en el 2002 fue por la adición de una pequeña cantidad de paladio en el ánodo de SSCO, que promovió a oxidación parcial del metano.

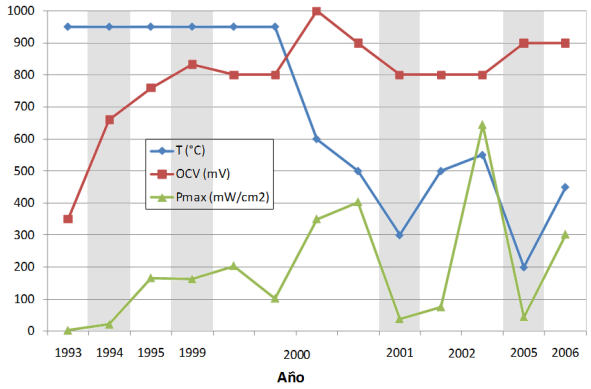


Figura 6. Evolución del desempeño electroquímico de las celdas SCFC procesadas por Hibino y colaboradores. La temperatura reportada es la temperatura del horno [14, 24, 31, 34-43].

Los trabajos de Hibino y colaboradores fueron hechos principalmente con celdas soportadas en el electrolito, pero ya se mostró que las celdas soportadas en el ánodo presentan un mejor desempeño electroquímico. La Tabla 3 muestra una selección de los mejores valores reportados en la revisión de Kuhn y Napporn [26], junto con los encontrados en la literatura que son posteriores a dicha revisión (2010-2012). Entre otros, se reportan los valores de densidad de potencia máxima ($P_{máx}$), y de densidad de corriente en $P_{máx}$ para celdas unitarias SOFC monocámara soportadas en el ánodo. La naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación parcial dan origen al aumento de la temperatura de la celda en comparación a la temperatura del horno, en consecuencia, se presentan las temperaturas del horno y de la celda, siempre que sea reportada.

Los valores promedio a partir de la Tabla 3 para $P_{máx}$, $A_{máx}$ y OCV son respectivamente 336 mW/cm², 770 mA/cm², y 822 mV. El valor de $P_{máx}$ es superior al obtenido con los datos de la Tabla 2 para las celdas soportadas en el ánodo, pero el OCV

©2013 Universidad Simón Bolívar

es menor para las celdas soportadas en el ánodo. De cualquier forma, estos valores deben entenderse como aproximados.

Tabla 3. Desempeño electroquímico de celdas de cámara unitaria (SCFC).

Año [Ref.]	Temperatura (°C)		$P_{máx}$ (mW/cm^2)	$A_{máx}$ (mA/cm^2)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo		Electrolito		Cátodo	
	Horno (T_H)	Celda (T_C)					Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)
2000 [35]	600		350		1000	C_2H_6-Aire	Ni-SDC		LSGM	180	SSCO	
2000 [39]	500		403	900	900	C_2H_6-Aire	Ni-SDC		SDC	150	SSCO	
2002 [31]	550		644	1400	800	CH_4-O_2	Pd-SDC-Ni	8-17	SDC	150	SSCO	
2004 [10]	500	688	450	1100	680	C_3H_8-O_2-He	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF-SDC	20
2004 [46]	750	790	700	1100	1000	C_3H_8-O_2-Ar	Ni-YSZ		YSZ	25	LSCF-GDC	
2005 [29]	606	740	660	1500	750	CH_4-Aire	Ni-YSZ	700	YSZ *	18	LSCF	
2005 [44]	T_{amb}**	580	247	1100	700	C_3H_8-O_2-He	Ru-CeO_2 |Ni-SDC	10 | 700	SDC	20	BSCF-SDC	5-10
2006 [32]		733	10	40	525	CH_4-Aire	Ni-GDC	1900	GDC*	30	SSCO	20
2006 [47]	650	790	760	1800	700	CH_4-O_2-He	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF-SDC	5-10
2006 [48]	650	786	760	1800	700	CH_4-O_2-He	Ni-SDC	700	SDC	15	BSCF-SDC	10
2006 [14]	500	650-700	310	650	900	CH_4-Aire	Ni-SDC	1500	GDC-BCY-GDC	30-35	SSCO	10
2006 [49]	700		300	600	1050	CH_4-Aire	Ni-YSZ-SDC	1000	YSZ	30	LSM	90
2007 [50]	600	678	220	450	940	CH_4-O_2-Ar	Ni-YSZ	1500	YSZ	8	LSM	75
2007 [51]	650	679	172	350	961	CH_4-O_2-N_2	Ni-YSZ	700	YSZ	15	LSM-SDC	10
2007 [52]	500	585	38	150	690	C_3H_8-O_2-N_2	Ni-GDC	500	GDC	15-30	LSC-GDC	
2008 [53]	600		570	1200	740	CH_4-Aire	Ni-SDC	600	SDC	20-30	BSCF-SDC	10-20
2009 [45]	**	550	420	1100	680	C_3H_8-O_2	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF-SDC	10-20
2009 [45]	**	555	245	750	600	C_4H_{10}-O_2	Ni-SDC	700	SDC	20	SSC-SDC	10-20
2009 [54]	740	779	300	900	690	CH_4-Aire	Ni-GDC	20-30	GDC	200	LSC-GDC-AgO	20-30
2010 [55]	850	900	261	550	905	CH_4-Aire	Ni | Ni-ScSZ	500	ScSZ	20	LSSM	20
2010 [55]	850	899	242		856	CH_4-Aire	Ni-ScSZ	500	ScSZ	20	LSSM	20
2011 [56]	700	735	350	750	1000	CH_4-O_2	Ni-YSZ	500	YSZ	15	LSM-SDC	15
2011 [57]	700	764	235	700	670	CH_4-Aire	Ni-GDC	500	GDC	15	LSC-GDC	30
2011 [58]	500	~550	40	70	1000	CH_4-Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSM	
2011 [58]	700	~750	41	80	900	CH_4-Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSM	
2012 [59]	650	710	350	715	1000	CH_4-O_2-N_2	Ni-YSZ		YSZ	10	LSM-SDC	
2012 [59]	650	680 - 710	280	170	3000†	CH_4-O_2-N_2	Ni-YSZ		YSZ	10	LSM-SDC	
2012 [60]		800	132	320	840	CH_4-O_2-N_2	Ni-SDC	20-30	LSGM	200	LSC-SDC-Ag_2O	20-30
2012 [60]		800	246	550	860	CH_4-O_2-N_2	Ni-SDC	20-30	LSGM+SDC	200+10	LSC-SDC-Ag_2O	20-30

* Electrolito poroso ** Celda auto-sustentada † Pila de tres celdas.

©2013 Universidad Simón Bolívar

La diferencia de temperatura entre el horno y la celda depende del flujo de combustible, de la relación oxidante-combustible, de la selectividad de los electrodos, y de la temperatura misma de operación. Manipulando estas variables se destaca el trabajo de Shao *et al.* [44], quienes consiguieron hacer que esa diferencia de temperatura compensara la necesidad de un horno para calentar el entorno de la celda, siendo el horno necesario para iniciar las reacciones, después de lo cual la celda en su conjunto es retirada del horno y cubierta con un material aislante, continuando su operación auto-sustentada. Otra categoría de celdas auto sustentadas es como la reportada por Anh *et al.* [45], en la cual se emplea una parte del combustible para la quema directa u oxidación parcial para generar el calor para mantener la celda, pero esto se hace en un lugar diferente a la celda misma.

Yano *et al.* [24] concluyen que el desempeño electroquímico actual de las celdas monocámara es comparable con el de las celdas bicámara. Sin embargo, los autores de este trabajo consideran que se requiere mayor desarrollo, principalmente por los problemas de selectividad en los electrodos.

Existe un intervalo de temperaturas entre las cuales se pueden operar las celdas de combustible sin cámara, que corresponde a la región en la cual se posibilitan las reacciones de oxidación parcial del combustible, sin que se consuma totalmente el oxígeno disponible y necesario para ser reducido en el cátodo. Si la temperatura es muy baja, la energía no es suficiente para producir la descomposición, aún con un ánodo catalíticamente activo. Por otro lado, si la temperatura es demasiado alta, todo el oxígeno se consumirá en la oxidación del combustible, y no habrá entonces la reacción en el cátodo, esta situación es convenientemente presentada por Morales *et al.* [60].

Entre los estudios recientes en cuanto a la selectividad, Zheng *et al.* [61] estudiaron la actividad catalítica del LSM con el metano en las condiciones de una celda SCFC, mostrando que la oxidación directa se favorece por la presencia del oxígeno disociado en el cátodo, pero que la reacción se puede controlar dependiendo del potencial eléctrico, con lo que se controla la absorción del metano en el cátodo. Por otra parte, Savoie *et al.* [62] estudiaron la actividad catalítica del ánodo de Ni-YSZ en la conversión de la mezcla de metano y oxígeno en las condiciones de la celda SCFC. En el estudio se muestra que la actividad catalítica depende de la temperatura, siendo recomendado trabajar por encima de 700°C.

2.3 Celdas de combustible sin cámara

Continuando con la reducción del número de cámaras, Horiuchi *et al.* en el 2004 [63] propusieron el diseño de celdas que no están confinadas (*no chamber*, sin cámara, o *direct flame*, llama directa). Los ensayos fueron con celdas expuestas a la llama difusiva (quema libre) de n-butano, kerosene, vela de parafina y madera, como se muestra en la Figura 7. Las densidades de potencia máxima obtenidas fueron de 75, 65, 62, y 5 mW/cm² respectivamente. En este diseño, la llama tiene dos funciones: la primera es calentar la celda hasta la temperatura de operación de las SOFC, o sea >600°C; la segunda es proveer el combustible para la celda con los productos de la oxidación parcial en el interior de la llama.

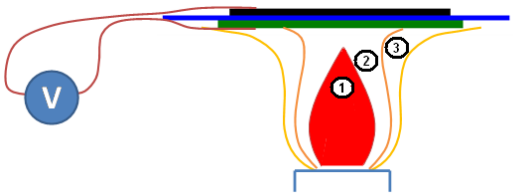


Figura 7. Celda de combustible sin cámara dividida tres regiones: (1) central, (2), intermedia, (3) exterior [28].

La llama es puesta en contacto con el ánodo, y el cátodo está expuesto al aire. Para esto se evita que la llama llegue hasta el cátodo con el electrolito, o con otro medio que puede ser un soporte de cerámica, de esta forma el ánodo y el cátodo están expuestos a atmósferas diferentes sin la necesidad de una cámara propiamente dicha. Los productos intermedios en el interior de la llama son principalmente monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis), independiente del hidrocarburo que se quema [33, 64], lo que permite la flexibilidad en el combustible.

La Tabla 4 muestra el desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara. Se puede ver que los ensayos han sido realizados con celdas soportadas en el electrolito en su mayoría, y con SDC como electrolito. Los valores promedio para la densidad de potencia máxima, densidad de corriente y OCV son respectivamente 209,9 mW/cm², 438,3 mA/cm² y 878,3 mV. Estos valores son superiores a los reportados para las celdas monocámara soportadas en el electrolito (Ver Tabla 2).

©2013 Universidad Simón Bolívar

Tabla 4. Desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara.

Año [Ref.]	Tempera-tura (°C)	$P_{máx}$ (mW/cm^2)	$A_{máx}$ (mA/cm^2)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo		Electrolito		Cátodo	
						Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)
2007 [64]	600-675	80	200	800	CH_4 - Aire	Rh-Li-Ni		SDC	200	SDC-SSCO	
2008 [65]		226	527	800	C_4H_{10} - Aire	SDC-NiCo-Rh		SDC		SDC-SSCO	
2008 [65]		264	603	800	C_4H_{10} - Aire	SDC-NiCo-Rh		SDC		SDC-SSCO	
2008 [33]	625-725	110	250	750	C_2H_5OH - Aire	SDC-Ni	50	SDC	400	BSCF-SDC	15
2008 [33]	625-725	200	500	760	C_2H_5OH - Aire	SDC-NiCo-Ru	90	SDC	400	BSCF-SDC	15
2009 [66]	600-700	201	251	1600	C_4H_{10} - Aire	SDC-CoNi-Rh_2O_3		SDC		SSCO-SDC	
2010 [67]	800	238		930	LPG - Aire	Ni-YSZ-LSCM	600	YSZ	15	LSM	
2010 [68]	720	118	310	800	CH_3OH - Aire	SDC-Ni	50	SDC	360	BSCF-SDC	30
2010 [68]	735	120	280	800	C_2H_5OH - Aire	SDC-Ni	50	SDC	360	BSCF-SDC	30
2011 [69]	430-625	121	350	800	C_4H_{10} - Aire	SDC-Ni		SDC	400	BSCF-SDC	
2011 [69]	430-625	475	1000	800	C_4H_{10} - Aire	SDC-Ni		SDC	20	BSCF-SDC	
2012 [70]	820-840	366	550	900	LPG - Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSM	

Tabla 5. Temperaturas y composiciones en tres regiones de una llama difusiva de etanol en aire*[33].

	T (°C)	y_{N2}	y_{O2}	y_{H2}	y_{CO}	y_{CO2}
Aire		0,79	0,21	0,00	0,00	0,00
Llama exterior	725-800	0,80	0,00	0,04	0,05	0,11
Llama intermedia	625-725	0,63	0,00	0,13	0,12	0,12
Llama central	500-625	0,59	0,00	0,23	0,12	0,06

* Composiciones en fracción molar base seca, calculadas a partir de las presiones parciales en el equilibrio.

Wang *et al.* [33] midieron por espectroscopia de masa las composiciones de los gases en tres puntos de la llama: centro, región intermedia y región externa, con los resultados presentados en la Tabla 5. Un trabajo similar es también propuesto por Sun *et al.* [68]. La diferencia en la composición es evidente, notándose que en las regiones internas las concentraciones de H_2 y CO (gas de síntesis) son más significativas. El combustible pasa por diferentes transformaciones durante la combustión, que pueden identificarse como regiones en la llama libre (difusiva). En la región más externa, el oxígeno es suficiente para que haya combustión completa, siendo esta la región con generación de calor intensa y con productos principales el CO_2 y el agua. En el interior de la llama, el oxígeno se torna escaso, pero la alta temperatura, hace que el combustible se oxide parcialmente, generando (H_2 e CO).

Las diferencias en la composición de la llama producen diferencias en el desempeño electroquímico de la celda, dependiendo de su proximidad con el ánodo. Wang *et al.* [33] usaron dos tipos de celdas localizando el ánodo en las tres regiones de la llama. Las celdas del primer tipo fueron producidas con SDC como único componente en el electrolito, mientras que para el ánodo el SDC fue mezclado con óxido de níquel y en el cátodo con $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (BSCF). Para las celdas del tipo II, una capa de catalizador de rutenio mezclado con SDC fue depositado sobre el ánodo. Los resultados del desempeño electroquímico se presentan en la Figura 8.

Puede verse que las celdas Tipo II presentan mejores valores de densidad de corriente y de potencia, con valores cercanos al doble con respecto a las del Tipo I, evidenciando el efecto positivo del catalizador. Además de esto, se observa que el mejor desempeño electroquímico se obtiene cuando

©2013 Universidad Simón Bolívar

el ánodo está en contacto con la llama intermedia, lo cual indica quela celda no debe estar ni muy cerca ni muy lejos de la base de la llama. Esto sucede incluso sin ser la llama intermedia la región con mayor concentración de hidrógeno, sin embargo es la región donde tanto la composición como la temperatura son suficientes para el funcionamiento de la celda, como se puede ver en la Tabla 5.

Como ya se mencionó, la producción combinada de potencia y calor es una alternativa interesante que mejora la eficiencia global del proceso de producción de energía para las SOFC, y el caso de las celdas sin cámara no es la excepción. Muy recientemente Zhu *et al.* [70] evaluaron exitosamente el desempeño de una pila de 4 celdas sin cámara utilizando gas licuado de petróleo. Se trata de un estudio preliminar, pero es útil para justificar un estudio más amplio que incluya la generación de calor.

2.4 Ventajas y desventajas de los diseños de SOFC

En la Tabla 6 se presentan las ventajas y desventajas de las tres configuraciones de las celdas SOFC, como otra forma de comparación.

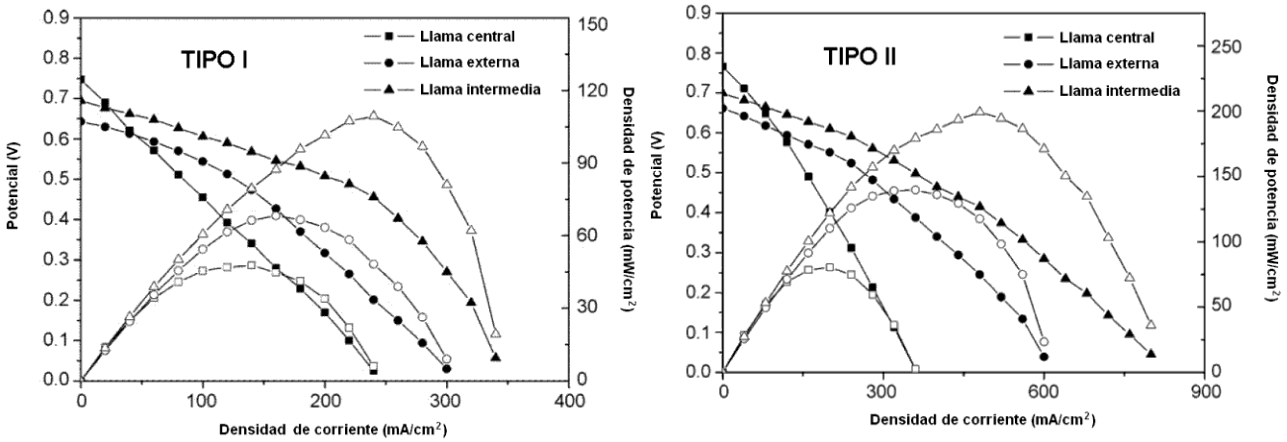


Figura 8. Desempeño electroquímico de dos tipos de celdas de combustible sin cámara operadas con etanol [33]. Reproducida con permiso de Elsevier, Licencia No. 2896050868217.

Tabla 6. Ventajas y desventajas de las configuraciones de las celdas de combustible de óxido sólido.

	TIPO DE CELDA SOFC		
	bicámara	*monocámara*	*sin cámara*
Nivel de desarrollo	++	-	--
Desempeño electroquímico	++	+	+
Operación	-	+	++
Control	+	-	-
Necesidad de sellantes	--	+	++
Impermeabilidad del electrolito	-	++	+
Depósitos de carbono	-	++	-
Selectividad de electrodo	++	--	++
Oxidación directa	++	--	+
Flexibilidad combustibles	-	+	++
Apilamiento	+	++	-

Convenciones: (+) ventajas, (-) desventajas.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Gracias a su nivel de desarrollo, las celdas bicámara presentan el mejor desempeño electroquímico. Sin embargo sus desventajas en cuanto a los problemas operacionales relacionados con la necesidad del uso de sellantes y la impermeabilidad del electrolito hace que las configuraciones en mono y sin cámara sean atrayentes.

La mayoría de las desventajas de las celdas mono y sin cámara está relacionada con el escaso nivel de desarrollo existente en el momento para este tipo de celdas. En el caso de las celdas monocámara desaparece el problema de los depósitos de carbono, pero aparece el problema de la selectividad de los electrodos, que no era considerado con la configuración tradicional. Ambos problemas son de naturaleza catalítica, por lo que queda en ese campo la posibilidad de superar estas desventajas. En el caso de las celdas sin cámara no desaparece el problema de los depósitos de carbono, y en cambio se hace necesario mejorar el control de la celda, principalmente por la inestabilidad de la llama, pero con la opción de combinar esta configuración con sistemas de generación de calor y potencia, esta desventaja puede ser menos importante.

2.5 Propuesta de diseño de una celda de combustible sin cámara

Basados en los resultados de Wang *et al.* [33] y Sun *et al.* [68] para las celdas sin cámara, que muestran un mejor desempeño de la celda cuando el ánodo está en contacto con la región intermedia de la llama, se propone mejorar el diseño de esta celda. Ya que la región intermedia es una fracción relativamente pequeña de la llama, inestable y de difícil localización, puede considerarse modificar el diseño de la llama libre para que la misma pueda ser manipulada en su forma y composición. Para esto, puede aplicarse la teoría de combustión en medios porosos [71], que a su vez se basa en el concepto de recirculación de calor para mejorar la eficiencia de la combustión [72]. Aplicando estos conceptos, cuando una mezcla combustible se quema en un medio poroso es posible aprovechar parte del calor liberado para precalentar la mezcla antes de inflamarse, con lo cual es posible incrementar la temperatura de la combustión. Al ser alcanzadas altas temperaturas, por encima de 1200°C, las superficies dentro del medio poroso se tornan radiantes, es decir que tienen la capacidad de transferir la energía por radiación, la cual es altamente eficiente. Este efecto facilita la conversión total del combustible y posibilita el uso de mezclas de bajo poder calorífico [71].

El uso tradicional de los quemadores porosos ha sido para la combustión completa de los combustibles, es decir para la conversión total de los mismos en CO_2 y agua. Un uso más reciente es para la producción de gas de síntesis, que es un producto bastante valorado en la industria química, mediante la oxidación parcial de los combustibles [73, 74]. Como ya se mencionó, la producción del gas de síntesis es similar para la mayoría de hidrocarburos [33, 64].

Un diseño propuesto por los autores [75] se presenta en la Figura 9, en el cual el combustible líquido ingresa por la parte inferior de un medio poroso, el cual se encuentra caliente como producto del calor desprendido en la combustión en la parte externa, de forma que a su paso por el medio poroso, el combustible líquido se vaporiza al calentarse. Esto debe producirse en una porción reducida, equivalente a la mecha de la llama de un mechero, por lo que el tamaño de los poros debe ser pequeño en el punto de ingreso del combustible (~200µm), e irse incrementando con el avance del mismo hasta alcanzar el orden de los 2 mm en la superficie. La porosidad del medio debe ser abierta para permitir la percolación de los gases.

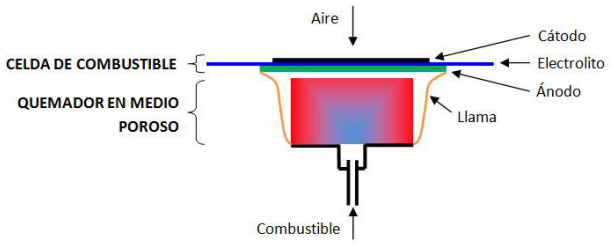


Figura 9. Celda de combustible acoplada al medio poroso.

Además de la porosidad, otras variables de diseño son el diámetro y la altura del medio poroso, los cuales van a determinar la cantidad de combustible quemado, y por lo tanto la temperatura del sistema.

En ensayos preliminares realizados con este diseño [75], se empleó una celda soportada en el ánodo de NiO-YSZ, con un espesor de 300 µm, el electrolito de YSZ con espesor de 30 µm y cátodo de LSM-YSZ con un espesor de 50 µm. La figura 10 presenta el potencial de la celda con el tiempo al ser sometidas a diversas cargas electrónicas para su

©2013 Universidad Simón Bolívar

caracterización electroquímica, a una temperatura de 580 °C. Se observa que el potencial de circuito abierto para la celda estuvo en torno de 820 mV. Sin embargo, al someterla a pequeñas demandas de corriente, del orden de 1 mA, el potencial cayó abruptamente a valores en torno de 70 mV, lo que corresponde a un desempeño muy pobre. Las posibles causas para este comportamiento corresponden a la baja eficiencia del LSM para la reducción del oxígeno, a la baja temperatura de operación de la celda y al insuficiente suministro de oxígeno al cátodo.

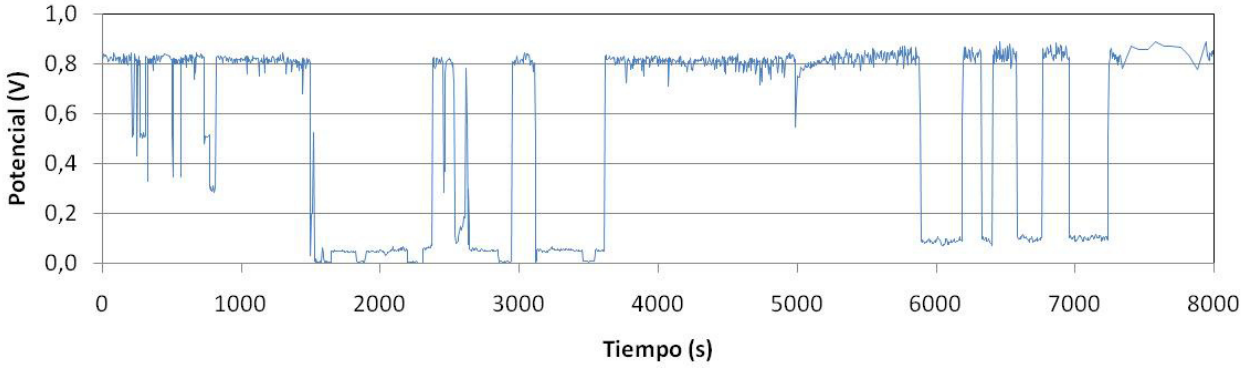


Figura 10. Potencial de la celda de combustible en configuración sin cámara.

Sin embargo, estos resultados muestran un potencial de circuito abierto y estabilidad de operación que son alentadores para continuar con el perfeccionamiento del diseño propuesto.

3. CONCLUSIONES

La tecnología de celdas de combustible de óxido sólido se encuentra en fase de desarrollo, pero ha mostrado ser una alternativa viable para la producción de energía. Las celdas con mayor desarrollo son las celdas bicámara, de las cuales ya existen equipos a gran escala en operación, y ya se encuentran equipos comerciales, en particular para la producción combinada de potencia y calor.

Para minimizar los problemas presentes en las celdas tradicionales, han sido propuestos modelos alternativos que ofrecen ventajas adicionales, como ser más compactos, o requerir menos dispositivos de control. Sin embargo, se trata de diseños en fase de desarrollo, por lo que deben ser sometidos a mayores investigaciones para comprobar su viabilidad real.

Las celdas monocámara han alcanzado un nivel de desarrollo suficiente para salir de la escala de laboratorio para una escala mayor, donde sean construidas pilas con mayor capacidad de generación, y en las cuales el problema de la baja conversión del combustible sea superado.

Las celdas sin cámara presentan valores para el desempeño electroquímico de aproximadamente el 50% comparados con los valores de los otros tipos de celdas, pero con un diseño bastante simplificado, y con estudios que son preliminares, los cuales deben ser mejorados con estudios más elaborados.

El modelo propuesto de la celda de combustible acoplada al medio poroso se puede clasificar en la categoría de las celdas sin cámara, con la posibilidad de controlar las características de la llama como forma, tamaño, temperatura, y composición dos gases. El principal desafío es conseguir un aprovechamiento adecuado en la celda del gas de síntesis generado en el medio poroso, y que la fracción de combustible a quemar sea la suficiente para mantener la temperatura de operación en la celda.

Las celdas sin cámara, y el modelo propuesto con medios porosos deben ser estudiados de forma integral para evaluar la eficiencia global del proceso, en comparación con los diseños tradicionales. Su uso ya se está proyectando en generación combinada de potencia y calor. Por la simplicidad en su operación podría representar una ventaja para determinadas aplicaciones, como su uso en pruebas cualitativas en ensayos de laboratorio, o en diseños de fácil operación por personal con poca preparación en sitios lejanos o zonas no interconectadas.

4. AGRADECIMIENTOS

Al Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico, CNPq, por el apoyo financiero.

5. REFERENCIAS

[1]. Atkins P, De Paula J. Atkins' Physical Chemistry. 9ª Ed. Nueva York (EE. UU.): Oxford University Press; 2009.

[2]. EG&G Technical Services I. Fuel Cell Handbook. 7 ª Ed. Morgantown (EE. UU.): U.S. Department of Energy; 2004.

[3]. Singhal S, Kendall K. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Kidlington (Reino Unido): Elsevier Science; 2003.

[4]. Sun C and Stimming U. J. Power Sources. 2007; 171 (2): 247-260.

[5]. Baur E, Preis H. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 1937; 43 (9): 727-732.

[6]. Kim J-W, Virkar AV, Fung K-Z, Mehta K, Singhal SC. J. Electrochem. Soc. 1999; 146 (1): 69-78.

[7]. Virkar AV, Jiang Y, Armstrong TJ, Zhao F, Tikekar N, Shinde S. "Research on SOFC Electrodes."En: SECA Workshop 18-19 de Junio de 2002; Pittsburgh (EE.UU).

[8]. Liu J, Barnett SA. J Am Ceram Soc. 2002; 85 (12): 3096-3098.

[9]. Zizelman J. "Development update on Delphi´s SOFC System". En: 4th SECA meeting; 15-16 de Abril de 2003; Seattle (EE.UU.).

[10]. Shao Z, Haile SM. Nature. 2004; 431: 170-173.

[11]. Fang X, Zhu G, Xia C, Liu X, Meng G. Solid State Ionics. 2004. 168 (1–2): 31-36.

[12]. Leng YJ, Chan SH, Jiang SP, Khor KA. Solid State Ionics. 2004. 170 (1–2): 9-15.

[13]. Zhan Z, Liu J, Barnett SA. Appl. Catal., A. 2004. 262 (2): 255-259.

[14]. Tomita A, Teranishi S, Nagao M, Hibino T, Sano M. J. Electrochem. Soc. 2006; 153 (6): A956-A960.

[15]. Fuel Cell Materials Inc. Anode Supported Cells and Anode-Electrolyte Bilayers. http://fuelcellmaterials.com/pdf/ASCs%2007-2008.pdf. 2008; [actualizado Julio de 2008; citado Abril de 2012].

[16]. Cui DA, Yang CH, Huang K, Chen FL. Int J Hydrogen Energy. 2010; 35 (19): 10495-10504.

[17]. Fu C., Chan S. H., Liu Q., Ge X. and Pasciak G. Int. J. Hydrogen Energy. 2010. 35 (1): 301-307.

[18]. Mukhopadhyay M, Mukhopadhyay J, Sharma DA, Basu RN. Int. J. Hydrogen Energy. 2011; 36 (13): 7677-7682.

[19]. Research Center Jülich GmbH. Institute for Materials and Processes in Energy Systems. 52425 Jülich, Alemania.

[20]. Delphi Co. Delphi SOFC Development Center. Troy, MI 48098, EE.UU.

[21]. Versa Power Systems Inc. Littleton, CO 80127-4298, EE.UU.

[22]. Callux. Practical Tests for Fuel Cells in a Domestic Setting. http://wwwcalluxnet/homeEnglish.html. 2012; [citado 1 de Abril de 2012].

[23]. Riess I. J Power Sources. 2008; 175 (1): 325-337.

[24]. Yano M, Tomita A, Sano M, Hibino T. Solid State Ionics. 2007; 177 (39–40): 3351-3359.

[25]. Priestnall MA, Kotzeva VP, Fish DJ, Nilsson EM. J. Power Sources. 2002; 106 (1–2): 21-30.

[26]. Kuhn M, Napporn T. Energies. 2010; 3 (1): 57-134.

[27]. Jacques-Bédard X, Napporn TW, Roberge R, Meunier M. J. Power Sources. 2006; 153 (1): 108-113.

[28]. Napporn TW, Jacques-Bedard X, Morin F, Meunier M. J. Electrochem. Soc. 2004; 151 (12): A2088-A2094.

[29]. Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V, Anderson HU, Dogan F. J. Electrochem. Soc. 2005; 152 (3): A527-A531.

[30]. Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V, Anderson HU, Dogan F. J. Electrochem. Soc. 2004; 151 (9): A1473-A1476.

[31]. Hibino T, Hashimoto A, Yano M, Suzuki M, Yoshida S-I, Sano M. J. Electrochem. Soc. 2002; 149 (2): A133-A136.

[32]. Buergler B. Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells, Tesis Ph.D. Zürich (Suiza): Swiss Federal Institute of Technology; 2006.

[33]. Wang K, Ran R, Hao Y, Shao Z, Jin W, Xu N. J. Power Sources. 2008; 177 (1): 33-39.

[34]. Hibino T, Wang S, Kakimoto S, Sano M. Solid State Ionics. 2000; 127 (1–2): 89-98.

[35]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno J-I, Yoshida S-I, Sano M. J. Electrochem. Soc. 2000; 147 (8): 2888-2892.

[36]. Asano K, Hibino T, Iwahara H. J. Electrochem. Soc. 1995; 142 (10): 3241-3245.

[37]. Hibino T, Iwahara H. Chem. Lett. 1993; 22 (7): 1131-1134.

[38]. Hibino T, Asano K, Iwahara H. Chem. Lett. 1994; 23 (3): 485-488.

©2013 Universidad Simón Bolívar

[39]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno JI, Yoshida SI, Sano M. Science. 2000; 288 (5473): 2031-2033.

[40]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno JI, Yoshida SI, Sano M. J. Electrochem. Soc. 2001; 148 (6): A544-A549.

[41]. Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Yano M, Yoshida SI, Sano M. J. Electrochem.Soc. 2002; 149 (2): A195-A200.

[42]. Hibino T, Wang S, Kakimoto S, Sano M. Electrochem. Solid-State Lett. 1999; 2 (7): 317-319.

[43]. Tomita A, Hirabayashi D, Hibino T, Nagao M, Sano M. Electrochem. Solid-State Lett. 2005; 8 (1): A63-A65.

[44]. Shao Z, Haile SM, Ahn J, Ronney PD, Zhan Z, Barnett SA. Nature. 2005. 435 (7043): 795-798.

[45]. Ahn J, Shao Z, Ronney PD, Haile SM. "A thermally self-sustaining miniature solid oxide fuel cell". En: Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition; November, 2007; Seattle (EE.UU).

[46]. Zhan Z, Liu J, Barnett SA. Appl Catal, A. 2004; 262 (2): 255-259.

[47]. Shao Z, Mederos J, Chueh WC, Haile SM. J. Power Sources. 2006; 162 (1): 589-596.

[48]. Hao Y, Shao Z, Mederos J, Lai W, Goodwin DG, Haile SM. Solid State Ionics. 2006; 177 (19–25): 2013-2021.

[49]. Yoon SP, Kim HJ, Park BT, Nam SW, Han J, Lim TH, Hong SA. J. Fuel Cell Sci. and Tech. 2006; 3 (1): 83-86.

[50]. Morel B, Roberge R, Savoie S, Napporn TW, Meunier M. Appl. Catal, A. 2007; 323: 181-187.

[51]. Liu M, Lu Z, Wei B, Zhu R, Huang X, Chen K, Ai G, Su W. J. Electrochem. Soc. 2007; 154(6): B588-B592.

[52]. Piñol S, Morales M, Espiell FJ. Power Sources. 2007. 169 (1): 2-8.

[53]. Zhang C, Zheng Y, Ran R, Shao Z, Jin W, Xu N, Ahn J. J. Power Sources. 2008; 179 (2): 640-648.

[54]. Morales M, Piñol S, Segarra MJ. Power Sources. 2009. 194 (2): 961-966.

[55]. Zhang CM, Lin Y, Ran R, Shao ZP. Int. J. Hydrogen Energy. 2010. 35 (15): 8171-8176.

[56]. Wang Z, Lü Z, Wei B, Chen K, Huang X, Pan W, Su W. Electrochim. Acta. 2011; 56 (19): 6688-6695.

[57]. Morales M, Roa JJ, Capdevila XG, Segarra M, Piñol S. Fuel Cells. 2011; 11 (1): 108-115.

[58]. Akhtar N, Kendall K. Int. J. Hydrogen Energy. 2011; 36 (20): 13083-13088.

[59]. Tian Y, Lü Z, Zhang Y, Wei B, Liu M, Huang X, Su W . Fuel Cells. 2012; 12(1): 4-10.

[60]. Morales M, Roa JJ, Tartaj J, Segarra M.J. Power Sources. 2012. 216: 417-424.

[61]. Zheng Y, Ran R, Qiao SZ, Shao Z. Int. J. Hydrogen Energy. 2012; 37 (5): 4328-4338.

[62]. Savoie S, Napporn TW, Morel B, Meunier M, Roberge R. J. Power Sources. 2011; 196 (8): 3713-3721.

[63]. Horiuchi M, Suganuma S, Watanabe M. J. Electrochem. Soc. 2004; 151 (9): A1402-A1405.

[64]. Kronemayer H, Barzan D, Horiuchi M, Suganuma S, Tokutake Y, Schulz C, Bessler W. J. Power Sources. 2007; 166 (1): 120-126.

[65]. Yoshiike J, Suganuma S, Katagiri F, Tokutake Y."Cell Structure of Direct-Flame Fuel Cell". Patent Application Number US 2008/0145734. 19 de Junio de 2008.

[66]. Horiuchi M, Katagiri F, Yoshiike J, Suganuma S, Tokutake Y, Kronemayer H, Bessler W. J. Power Sources. 2009; 189 (2): 950-957.

[67]. Zhu X, Lu Z, Wei B, Huang X, Wang Z, Su W. J. Electrochem. Soc. 2010; 157 (12): B1838-B1843.

[68]. Sun LL, Hao Y, Zhang CM, Ran R, Shao ZP. Int. J. Hydrogen Energy. 2010; 35 (15): 7971-7981.

[69]. Wang K, Zeng P, Ahn J. Proceedings of the Combustion Institute. 2011; 33 (2): 3431-3437.

[70]. Zhu X, Wei B, Lü Z, Yang L, Huang X, Zhang Y, Liu M. Int. J. Hydrogen Energy. 2012; 37 (10): 8621-8629.

[71]. Scheffler M, Colombo P. Cellular Ceramics. Structure, Manufacturing, Properties and Applications. Mörlenbach (Alemania). Wiley-VCH; 2005.

[72]. Hardesty DR, Weinberg FJ. Combustion Sci. and Tech. 1973; 8 (5-6): 201-214.

[73]. Al-Hamamre Z, Al-Zoubi A. Int J Hydrogen Energy. 2010; 35 (5): 1971-1986.

[74]. Moser, RH. Estudo da combustão de gás natural, butano e etanol em meio poroso para produção de gás de síntese, Disertación de Maestría. Florianópolis (Brasil): Universidad Federal de Santa Catarina; 2011.

[75]. Aguilar-Arias JL, Ansart F, Hotza D, Lenormand P, Oliveira AM. "Intermediate temperature no-chamber solid oxide fuel cells based on porous burners. Cell development." En: Reunión Plenaria de GDR Piles A Combustible Systèmes PACS; 8 de Junio de 2011; Nantes (Francia).

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

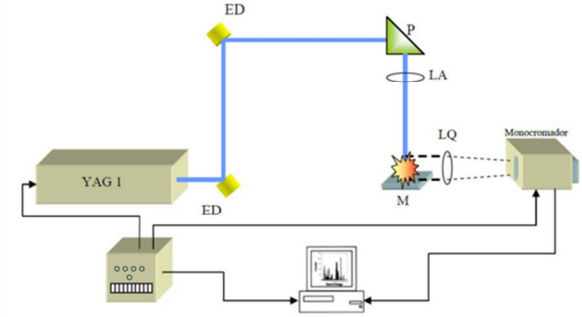
www.rlmm.org

DETERMINACION DEL NARANJA DE MOLIBDENO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE RUPTURA INDUCIDA POR LASER

Lorenzo Echevarria[1*], *Briccyle Cova*[1], *Alberto Fernandez*[2]

1: Dpto. de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela
2: Escuela de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

** e-mail: lorenzoer@usb.ve*



RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre los espectros de emisión generados por Ablación Láser de una muestra de naranja de molibdeno, el cual es empleado en la industria como colorante. Adicionalmente, se implementó una metodología que permitió evaluar los efectos tanto del soporte como del número de pulsos sobre la emisión del plasma generado.

Palabras Claves: LIBS, Naranja de molibdeno, Pigmentos.

DETERMINATION OF MOLYBDENUM ORANGE THROUGH LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

ABSTRACT

In this paper we conducted a study on the emission spectra generated by laser ablation of a sample of molybdenum orange, which is used in industry as a colorant. Additionally, we implemented a methodology that allowed us to evaluate the effects of both media type and the number of pulses on the plasma emission generated.

Keywords: LIBS, Molybdenum orange, Pigments.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas espectroscópicas basadas en el fenómeno de ablación láser se han constituido en una importante herramienta de análisis químico en tiempo real, con poco o ningún tratamiento, para materiales sólidos, líquidos, gaseosos y en aerosol [1]. La mayoría de estas técnicas son de carácter micro destructivo, selectivas y de elevada sensibilidad de detección. Dentro de estas técnicas se encuentra la "Espectroscopia de Ruptura o Plasma inducido por Láser" (LIBS), cuyo uso se remonta a la década de los sesenta con la invención del Láser de ruby [2], teniendo un mayor desarrollo y aplicación a mediados de los noventa, debido a que empezó a ser utilizada como técnica analítica en Arte, Arqueología, Geoquímica y Análisis Ambiental [3].

Una de las grandes ventajas de la técnica LIBS es la posibilidad de ser aplicada in-situ sin requerir preparación previa de la muestra y con un consumo mínimo de material (inclusive por debajo de los ng [4]). Esta característica ha sido de vital importancia en su aplicación para el análisis de objetos de valor patrimonial tales como; una pintura, un manuscrito o una reliquia arqueológica [5]. En este sentido se han desarrollado múltiples trabajos de investigación enfocados al análisis de pigmentos, siendo estos los principales materiales que se encuentran en este tipo de objetos. La información sobre los pigmentos presentes en una determinada obra de arte puede orientar sobre las estrategias de conservación y/o restauración, así como sobre la datación y autenticidad de la misma.

La información analítica en los experimentos de LIBS se deriva de la resolución espectral y temporal de la radiación emitida por átomos e iones excitados, producidos dentro de un micro-plasma transitorio (espectro), el cual es formado como resultado del enfoque de un intenso pulso láser del orden de los nanosegundos, sobre la superficie del material u objeto que es analizado [6]. El conocimiento de los espectros LIBS generados por pigmentos inorgánicos puros, los cuales tienen principalmente líneas de emisión de átomos metálicos, permite obtener patrones o "huellas digitales" que por comparación sirven para la posterior identificación de los mismos en una muestra real.

La mayoría de los pigmentos usados en manifestaciones de arte pictóricas desde la antigüedad, son compuestos inorgánicos (contienen átomos metálicos, en su mayoría), aunque también se pueden encontrar algunos compuestos orgánicos [7]. En el presente trabajo se realizó un estudio sobre los espectros de emisión generados por Ablación Láser de una muestra de naranja de molibdeno, el cual es utilizado en la industria como colorante. Siendo un pigmento bastante moderno ha tenido poco uso en el arte, teniendo un mayor empleo en el ámbito industrial. Según la literatura el naranja de molibdeno se usa como colorante de plásticos y tinta de imprenta [8]. Su uso es frecuente en la industria de pinturas en general según la fuente industrial consultada. Dentro de las aplicaciones más recientes de la técnica LIBS en el área de diagnóstico de objetos con valor artístico, se encuentra la identificación de tintas en grabados modernos [9], con lo que se obtienen datos sobre la fecha y autenticidad de una determinada reproducción, y para lo cual podría tener utilidad la correcta identificación de este pigmento.

Se implementó una metodología que permitió evaluar los efectos tanto del tipo de soporte como del número de pulsos sobre la emisión del plasma generado. Para ello se colocaron las muestras sobre un soporte de vidrio, y se generaron espectros variando el número de pulsos del láser. Para establecer la factibilidad en la identificación del pigmento, se determinó la relación señal/ruido (S/R), para evaluar la metodología antes descrita. Adicionalmente se evaluó el daño generado por la remoción de material debido a la ablación, con la intención de confirmar el carácter micro-destructivo del análisis. Para esto se determinó un valor aproximado del diámetro del daño superficial o cráter, como parámetro indicativo del tamaño del mismo y para evaluar las variaciones respecto al número de pulsos en un mismo tipo de muestra (ver referencia 7). Esta investigación marca el inicio para la futura aplicación de la técnica en la caracterización de obras de arte reales, lo cual sería de gran ayuda para el conocimiento sistemático del patrimonio cultural y para mejorar las estrategias de conservación de los mismos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se trabajó con la técnica de "Espectroscopia de Ruptura o Plasma inducido por Láser" (LIBS). En términos generales, el sistema para aplicar la técnica consistió en un láser pulsado del orden de los

©2013 Universidad Simón Bolívar

nanosegundos, un montaje óptico para enfocar la energía del láser sobre la muestra, y para recoger la emisión del plasma hacia el detector (óptica de cuarzo), un monocromador para la resolución del espectro, un detector de carga acoplada (CCD), y por último una computadora para el control, procesamiento y análisis de los datos. A continuación se describen los equipos empleados, así como las características y condiciones específicas del montaje experimental (ver figura 1):

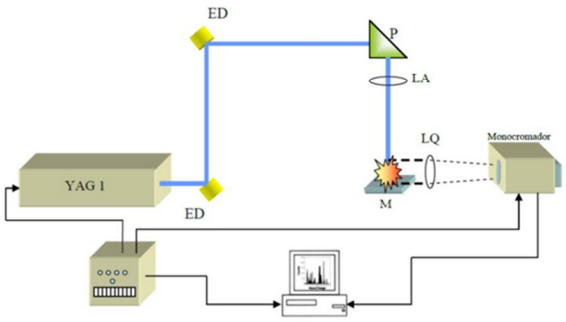


Figura 1. Montaje experimental.

Se empleó un láser Nd-YAG Surelite I Continuum (YAG I) de 520 mJ a 1064 nm con cristales duplicadores de la frecuencia para generar 532 nm, pulsos de 8 ns y frecuencia de 10 Hz. La energía del pulso láser estuvo dentro del intervalo de 20,9 a 23,4 mJ. La óptica de cuarzo consistente en: dos espejos dicroicos (ED) de 45º (con 99 % de reflexión a 532 nm), un prisma (P) de 90º y una lente acromática (LA) para el enfoque perpendicular de la radiación láser sobre la muestra (distancia focal de 200 mm). El punto focal se colocó a 1 mm por debajo de la superficie de la muestra para evitar la ablación sobre el aire. Se colocó una combinación de lentes: cilíndrica y esférica (LQ) para enfocar la mayor cantidad de radiación del plasma sobre la rendija de entrada del monocromador. La configuración óptica se realizó de forma que las muestras pudiesen ser colocadas de forma horizontal a la mesa de trabajo óptico, para facilitar el intercambio y alineación del sistema de monocromación y detección. También se utilizó un porta muestra soportado en un trasladador XYZ, que permite la movilidad en los tres ejes con precisión micrométrica. El monocromador es un Czerny-Turner (Spex 500 M) equipado con una red holográfica de 3600 líneas/mm. El detector de carga acoplada CCD (Charge Coupled Device) es un Hamamatsu C7041 de 512x122 pixels. Todo el sistema de detección (conjunto del monocromador y la cámara CCD) tiene un poder de resolución de 0,2 nm. La configuración permite la observación simultánea de una ventana máxima de 50 nm.

El pigmento estudiado fue el Naranja de Molibdeno (Red Pigment 104), el cual es un cristal mixto del sistema sulfocromato molibdato de plomo (7 $PbCrO_4$•$2PbSO_4$•$PbMoO_4$). Este fue obtenido en PROSEQUIM, C.A. El pigmento fue mezclado con Resina epóxica como aglomerante, y fue dispuesto de forma homogénea sobre un soporte de vidrio teniendo un secado rápido. El evaluar el uso del pigmento sobre un soporte permitió comprobar sus efectos sobre la emisión del plasma, así como también simular las condiciones esperadas en una obra de arte real.

Los espectros fueron registrados al bombardear las muestras en diferentes puntos con un número de pulsos de 1, 3, 5 y 10, y los valores de intensidad fueron promediados. Se empleó la información obtenida de Lámparas de cátodo hueco para el molibdeno como referencia para la calibración. La asignación de los valores de longitudes de onda para las diferentes señales obtenidas se tomó de los datos reportados en la literatura (*National Institute of Standard and Technology-NIST* [10]). Se determinó la relación señal/ruido (*S/R*) para todos los espectros presentados. También fue empleado un patrón de oxido de molibdeno MoO_3, para verificar la información obtenida. La intención al generar espectros variando el número de pulsos del láser fue optimizar este parámetro y comprobar si era posible obtener información con un solo pulso. El promedio de las intensidades permitió mejorar la relación *S/R*, cuyos valores se emplearon como indicativo de los efectos del número de pulsos y del soporte sobre la emisión generada por el plasma (Intensidad).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se presentan los espectros comparados del pigmento Naranja de molibdeno y de un patrón de MoO_3 en el intervalo de 355 a 405 nm, obtenidos del promedio de 10 pulsos consecutivos. Se tiene que ambas muestras exhiben un espectro sencillo con pocas líneas. La señal de mayor intensidad observada se corresponde a la línea atómica del Mo (λ= 379,83 nm). La otra línea reconocible en el espectro del pigmento se identifica como una impureza de Fe (presenta una línea atómica de elevada intensidad en λ= 385,64 nm).

©2013 Universidad Simón Bolívar

No se observan líneas del elemento plomo dentro del intervalo. Según la revisión bibliográfica llevada a cabo, no se tienen antecedentes del análisis de este pigmento empleando la técnica de LIBS.

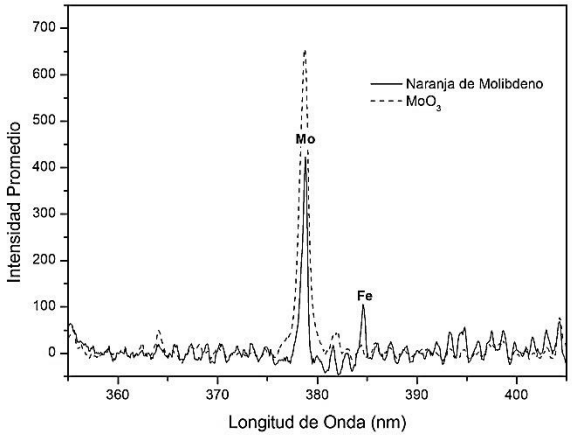


Figura 2. Espectros de emisión comparados para el Naranja de Molibdeno y el patrón de MoO_3 (10 pulsos).

En la Figura 3, 4 y 5 se presentan los espectros obtenidos para este pigmento al variar el número de pulsos. Todos los espectros son similares exhibiendo las mismas señales de emisión y difiriendo solamente en la magnitud del ruido. Los valores determinados para la relación Señal/Ruido (*S/R*) son los siguientes: 82 (para 10 pulsos), 72 (para 5 pulsos), 50 (para 3 pulsos) y 39 (para 1 pulso), con lo que se logra una adecuada identificación de la línea atómica del Mo, inclusive para el caso de tener un solo pulso.

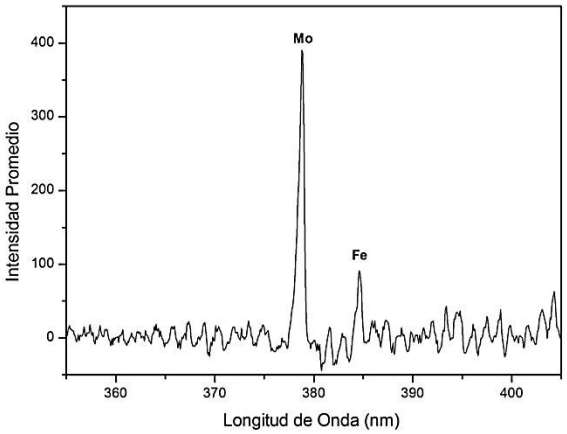


Figura 3. Espectros de emisión para el Naranja de Molibdeno (Resina/Vidrio) (5 pulsos)

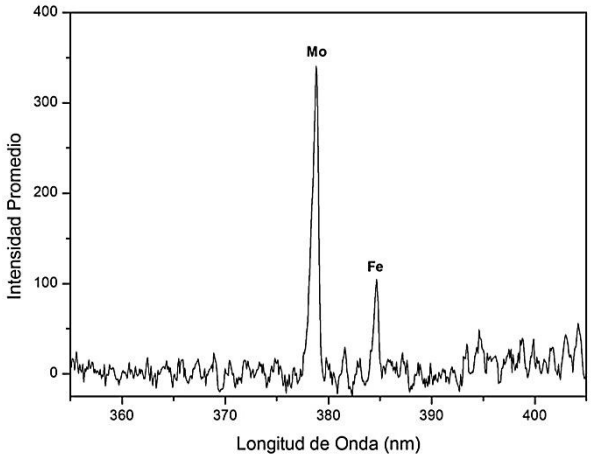


Figura 4. Espectros de emisión para el Naranja de Molibdeno (Resina/Vidrio) (3 pulsos).

En todo caso como es esperando, se observa que la relación *S/R* mejora al aumentar el número de pulsos y obtener valores de intensidad promediados de un mayor número de señales.

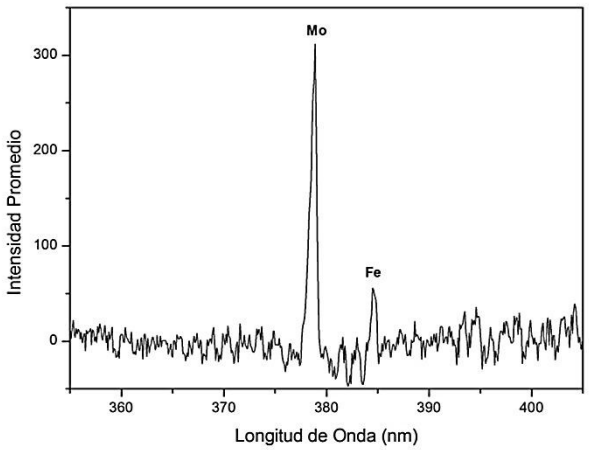


Figura 5. Espectros de emisión para el Naranja de Molibdeno (Resina/Vidrio) (1 pulso)

La figura 6 contiene la imagen microscópica del daño superficial con un aumento de 40x (40 veces el tamaño original) para la mayoría de los casos. Para ello se empleó un Microscopio de óptico marca MEIJI, acoplado con una cámara CCD. Se determinaron los diámetros asociados al daño de forma indirecta, para lo que se empleó como referencia la imagen microscópica de una escala de 2mm con un error de ± 10 µm. Estas medidas dan sólo información aproximada del cambio generado en la superficie, carecen de información para estudiar la profundidad de los cráteres debido a las limitaciones experimentales, sin embargo ilustran

©2013 Universidad Simón Bolívar

los efectos de la ablación en cada caso. El diámetro es un parámetro indicativo del tamaño del daño y permitió evaluar si existían variaciones respecto al número de pulsos en un mismo tipo de muestra. En la micro-fotografía se observa además de la formación del cráter un efecto de decoloración del pigmento alrededor del mismo. El diámetro observado tiene valores cercanos a los 800 µm. Se observa un aumento del tamaño del cráter a medida que se aumenta el número de pulsos: 790 µm (1 pulso), 810 µm (3 y 5 pulsos) y 850 µm (10 pulsos). El aumento del diámetro del cráter no es significativo en los tres primeros espectros, considerando el error asociado a esta medida (± 10 µm). Para el caso de 10 pulsos consecutivos la remoción de material se hace más notoria y se observa cualitativamente un cráter de mayor tamaño. El efecto de la decoloración como consecuencia del uso de radiación láser ha sido reportado para algunos tipos de pigmentos [11]. Se ha evaluado como efecto negativo cuando se emplea un láser para la limpieza de objetos de valor patrimonial. Este efecto ha sido muy poco estudiado y se ha definido como una alteración físico-química compleja de la superficie.

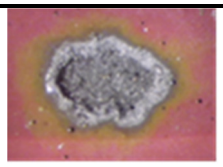
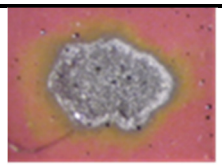
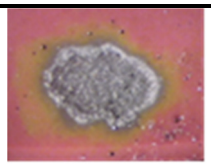
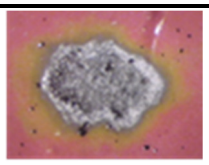
Área de impacto				
Diámetro aproximado en µm	850	805	805	785
Nro. de Pulsos	10	5	3	1

Figura 6. Cráter producto de la ablación laser (diámetro aproximado de 850 nm).

4. CONCLUSIONES

Se determinaron los valores de la relación *S/R*, como medida cuantitativa de los efectos tanto del número de pulsos como de los diferentes soportes, sobre la emisión generada por el plasma. En general se observó que esta relación aumenta a medida que se promedia la información de un mayor número de pulsos. Aun cuando los resultados obtenidos con un solo pulso presentan la menor relación *S/R*, es posible efectuar el reconocimiento del pigmento con un solo pulso, ya que la señal se encuentra bien diferenciada del ruido. Para el pigmento Naranja de Molibdeno no se encontraron referencias en la literatura que indicaran la obtención previa del espectro LIBS. En este sentido, los resultados presentados en este trabajo sobre este pigmento no han sido reportados previamente. La aplicación futura de la técnica para el análisis de muestras de valor patrimonial implicaría lograr la identificación confiable de los elementos presentes, con un mínimo daño sobre la superficie. Ambas condiciones fueron alcanzadas en el análisis espectroscópico reportado en este trabajo de investigación.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (FONACYT G97000593) y el proyecto de grupo DID-G13 de la Universidad Simón Bolívar.

6. REFERENCIAS

[1]. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Cremers, D.; Radziemski, L. Ed.; John Wiley & Sons, Ltd. 2006, pp 1-22.

[2]. Radziemski, L.J.. Spectrochim. Acta Part B. 2002 **57**: 1109-1114

[3]. Amoruso, S; Bruzzese, R.; Spinelli, N.; Velotta, R. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999 **32**: R131-R172

[4]. Russo, R. Appl. Spect.. 1995 **49** (9): 14A-28A.

[5]. Surface and Thin Film analysis: Principles, Instrumentation, Applications. Bubert, H.; Jenett, H. (eds.) Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002

[6]. Ciucci, A. ; Corsi, M.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E. Appl. Spect. 1999 **53**: 960-964

[7]. Anglos, D. Appl. Spect. 2001 **55** (6): 186A-205A

[8]. La química en la Restauración: Los materiales del Arte Pictórico. Matteini, M.; Moles, A. Ed. NEREA. 2001, pp 25-91

©2013 Universidad Simón Bolívar

[9]. Oujja, M.; Vila, A.; Rebollar, E.; García, J. F.; Castillejo, M. Spectrochimica Acta Part B. 2005 **60**: 1140-1148

[10]. http://www.nist.gov

[11]. V. Zafiropulos; C. Balas; A. Manousaki; Y. Marakis; P. Maravelaki-Kalaitzaki; K. Melesanaki; P. Pouli; T. Stratoudaki; S. Klein; J. Hildenhagen; K. Dickmann; B. Luk'Yanchuk; C. Mujat; A. Dogariu; J. of Cultural Heritage. 2003: **4**, 249-256

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

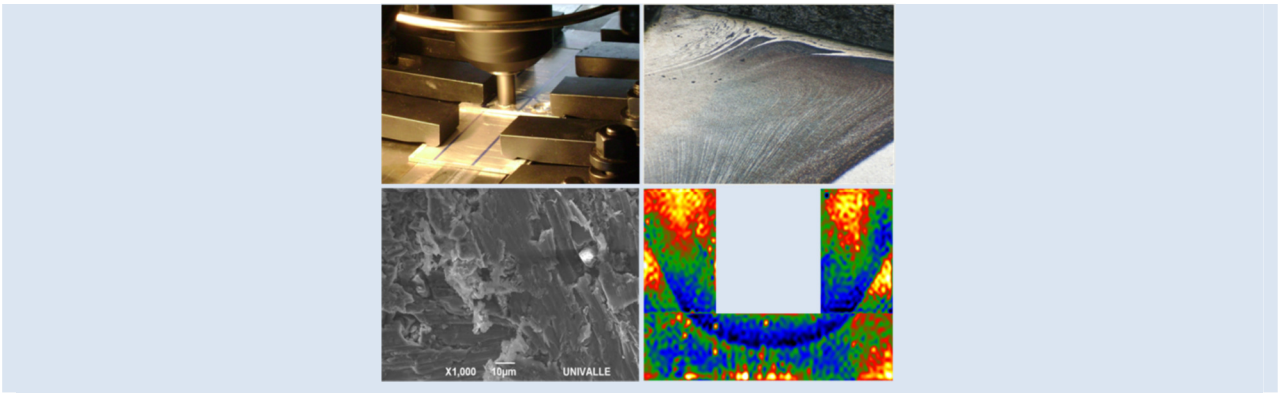
www.rlmm.org

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE SOLDADURAS DE PUNTO POR FRICCIÓN-AGITACIÓN DE LA ALEACION DE ALUMINIO 6063-T5

Karen J. Quintana[1,2] Rolando Falla[2], Fernando Franco[1,3], Nelly A. de Sánchez[2], Johnnatan Rodriguez[4]*

1: Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia.
2: Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales, GCIM, Universidad Autónoma de Occidente. Santiago de Cali, Colombia.
3: Grupo de Materiales Compuestos, Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia.
4: Laboratorio Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – CNPEM/ABTLUS. Campinas, Brasil

** e-mail: kjquintanac@gmail.com*



RESUMEN

Este artículo estudia el comportamiento mecánico de soldaduras por fricción-agitación de punto, SFAP, en láminas de aluminio AA6063-T5, realizadas en una fresadora universal y en una máquina para esta técnica de soldadura. El análisis de la microestructura de las uniones soldadas, permitió correlacionar los cambios microestructurales, ocasionados por el efecto térmico y de la deformación plástica del proceso de soldadura, con las propiedades mecánicas encontradas en las soldaduras. Adicionalmente se realizó la comparación del comportamiento a carga estática de las juntas por SFAP con uniones por remaches. Los resultados mostraron que las uniones soldadas superan en un 100 % el comportamiento a tensión/cortante de las juntas remachadas, presentando tipo de falla de fractura interfacial. Los valores de microdureza en la zona agitada son comparables con los del metal base y se evidencia una reducción drástica en la zona termo-mecánicamente afectada que facilita la falla en condición de carga estática. El análisis microestructural muestra un refinamiento de grano del 90 % en la zona agitada respecto del metal base, que explica los valores más altos de microdureza en esta zona. Se encontró una ligera superioridad en el comportamiento mecánico de las soldaduras realizadas en la máquina estándar frente a las realizadas en la fresadora universal atribuida al control de parámetros en el proceso.

Palabras Claves: Soldadura por fricción-agitación de punto, aleación de aluminio 6063-T5, análisis microestructural, comportamiento mecánico.

MECHANICAL BEHAVIOR OF FRICTION STIR SPOT WELDING OF ALUMINUM ALLOY 6063-T5

ABSTRACT

This article studies the mechanical behavior of Friction Stir Spot Welds, FSSW, in AA6063-T5 aluminum sheets, conducted on a universal milling machine and in a special machine for this welding technique. The microstructure analysis of the welded joints, allowed the correlation between the micro structural changes, caused by the thermal effects and the plastic deformation of the welding process, with the mechanical properties found in the welds. Additionally, the static behavior of the FSSW joints together with rivets was compared. The results showed that the tensile behavior of the welded joints exceeds in 100 % that of the riveted joints, showing an interfacial fracture type of failure. The values of microhardness in the heat affected zone are comparable with those of the base metal and show a drastic reduction in the thermo-mechanically affected zone that facilitates the fault condition under static load. Micro structural analysis shows a grain refinement of 90 % in the stirred zone related to the base metal, explaining the higher microhardness values in this zone. It was found a small increase in the mechanical behavior of welds made in the standard machine compared to those in the universal milling machine assigned to the better control of process parameters.

Keywords: Friction Stir Spot Welding, 6063-T5 Aluminum alloys, Micro structural analysis, Mechanical behavior.

Recibido: 14-03-2012 ; **Revisado:** 14-04-2012
Aceptado: 10-05-2012 ; **Publicado:** 29-05-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 192-199

1. INTRODUCCIÓN

El uso por parte de la industria de transporte, de las aleaciones de baja densidad, como las aleaciones de magnesio y aluminio, es una tendencia que crece a nivel mundial. Sin embargo, las juntas soldadas por fusión de estas aleaciones tienden a presentar inconvenientes de soldabilidad, debido a la necesidad de remoción de la capas de óxido de la superficie y a la susceptibilidad de generar defectos como poros. Un fenómeno crítico en la soldadura de las aleaciones de magnesio y aluminio es la fisuración de solidificación, durante el enfriamiento desde la fase líquida, en soldaduras sin material de aporte ó autógenas; y como consecuencia de esto se obtienen procesos de alto costo y baja calidad en las uniones soldadas. [1]

La soldadura por fricción-agitación de punto, SFAP, es una variación de la técnica de soldadura por fricción-agitación, SFA, desarrollada en 1991 por el Instituto Tecnológico de Soldadura, ITS, de Cambridge, Inglaterra; este proceso de soldadura ofrece ventajas frente a las técnicas convencionales, como la obtención de juntas soldadas sanas con buenas propiedades mecánicas, con menores esfuerzos residuales y distorsiones. [2-4]. Razones como las mencionadas anteriormente y un bajo costo de producción han favorecido la incursión de los procesos de SFA en la industria automotriz, para la unión de partes fabricadas en aleaciones de aluminio estructural; por ejemplo, en compañías como Mazda Motor Corporation y Kawasaki Heavy Industries, entre otras. [5-6].

En el proceso de soldadura por fricción-agitación de punto en laminas metálicas, una herramienta giratoria desciende penetrando la lámina superior y parte de la lámina inferior, manteniendo la fuerza descendente aplicada y la velocidad de rotación por un tiempo adecuado, hasta cuando el material adyacente a la herramienta, calentado por la fricción y ablandado es deformado plásticamente, y en estado sólido se adhieren las láminas superior e inferior, finalmente se retira la herramienta dejando las láminas soldadas [5, 7]. La Figura 1, muestra esquemáticamente, el proceso de SFAP.

Debido a la ausencia de máquinas estándar para realizar este tipo de soldadura en algunas partes del mundo, algunos autores [7-12] han realizado diferentes investigaciones en esta técnica de soldadura utilizando para el proceso una fresadora universal para producir las juntas a analizar. En este contexto surge la importancia de evaluar el comportamiento mecánico de las uniones soldadas mediante la técnica de fricción-agitación de punto, realizadas en una fresadora universal, comparadas con uniones similares realizadas en una máquina estándar para realizar la SFA.



Figura 1. Esquema del proceso de SFAP

2. PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de este proyecto comprende en su fase experimental, la elaboración de juntas a traslapo, de láminas de aluminio AA6063-T5 mediante la técnica SFAP, empleando una máquina RM-1 *Transformation Tecnhnologies Inc.*, con capacidad de carga de 0 - 70 KN, velocidades de rotación de 0 - 3600 rpm y una precisión de 0,01 mm; y una fresadora universal Nangton, con velocidades del husillo de 35 a 1600 RPM, una potencia de 5 HP, velocidades de avance de 0,5 a 30 mm/min y avances automáticos en los ejes x, y, z. La caracterización de las juntas se realizó mediante análisis microestructural, ensayos de micro-dureza, tensión/cortante y análisis del tipo de falla mediante microscopia electrónica de barrido.

2.1 Procedimiento de soldadura.

Para el desarrollo de este estudio se emplearon láminas de aluminio AA6063-T5 de 2,8 mm de espesor, con anodizado superficial de un espesor entre 10 y 15 µm; obtenidas a partir de perfiles extruidos con forma de tubo rectangular; la composición química y las propiedades del material base, de acuerdo a lo establecido por el *Handbook* de Aluminio [13], se presentan en la Tabla 1. Las láminas se soldaron a traslapo, de acuerdo a lo establecido por la sociedad americana de soldadura, como se muestra en el esquema de la Figura 2, empleando una herramienta cilíndrica fabricada en acero AISI H13 con tratamiento térmico de temple y revenido, para una dureza mínima de 55HRC. La herramienta tiene hombro plano de 12 mm de

©2013 Universidad Simón Bolívar

diámetro y un extremo (*pin*) con rosca ordinaria de 4 mm de diámetro y 4,1 mm de longitud. De acuerdo con los resultados de ensayos preliminares, se seleccionó una velocidad de giro de la herramienta de 1600 rpm en sentido anti-horario, un tiempo de sostenimiento de 5 segundos y una profundidad de penetración del 75 % de los espesores combinados.
La Figura 3 muestra el montaje empleado en la fresadora universal Nangton para realizar las soldaduras de punto y el montaje en la máquina para esta técnica de soldadura.

Tabla 1. Composición química y propiedades mecánicas de la aleación AA6063-T5

Composición química									
Componente	*Si*	*Fe*	*Cu*	*Mn*	*Mg*	*Cr*	*Zn*	*Ti*	*Otros*
% en peso	0,60	0,35	0,10	0,10	0,90	0,10	0,10	0,10	0,15

Propiedades mecánicas					
	A tensión			*Esfuerzo*	*Dureza*
Esfuerzo ultimo (MPa)	*Esfuerzo de fluencia (MPa)*	*Elongación a ruptura (%)*	*Módulo de elasticidad (MPa)*	*de fatiga (MPa)*	*(Hv)*
186	145	12	69	69	70

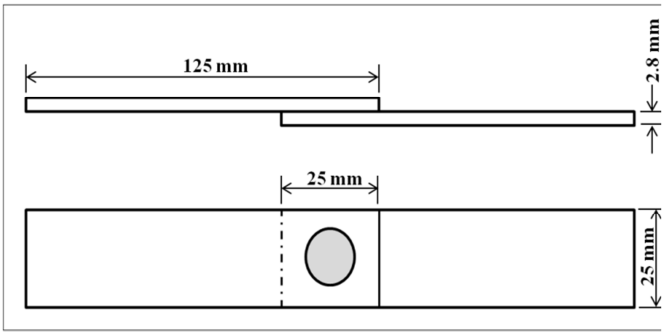


Figura 2. Esquema de las probetas soldadas a traslapo de láminas de aluminio AA6063-T5 mediante SFAP.

Con el objetivo de comparar la resistencia a tensión/cortante de la SFAP con una técnica de unión convencional para este tipo de aleaciones de aluminio, se realizaron uniones por remaches, manteniendo la configuración propuesta en la Figura 2. Para tal fin, se empleó una máquina remachadora Bellota SC 702 y un remache tipo *pop* referencia SNAD5140BS de 5 mm de diámetro por 15 mm de longitud.

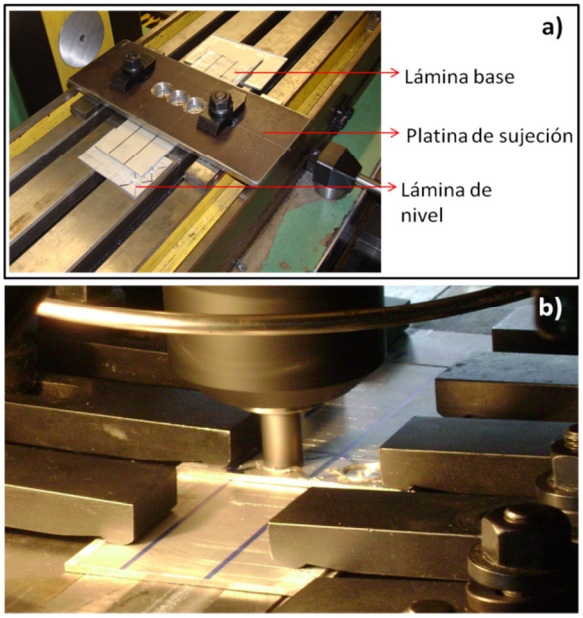


Figura 3. Montaje de la SFAP en, a) Fresadora Universal y b) Máquina para SFA.

2.2 Caracterización de las juntas soldadas.

Las uniones soldadas fueron caracterizadas mediante los ensayos mecánicos de tensión/cortante, dureza y análisis metalográfico para determinar el tamaño de grano y los cambios microestructurales causados por el efecto de la soldadura.

Muestras de la sección transversal del punto de soldadura, se cortaron y se montaron en baquelita, se realizó un desbaste inicial de la superficie con papel lija de SiC hasta la granulometría 2200 y posteriormente se pulieron utilizando paños con alúmina de hasta 0,05 µm de tamaño de grano, para dar un acabado tipo espejo, y finalmente las muestras se atacaron con un reactivo, compuesto por 50 ml de reactivo Poulton, 25 ml de HNO_3 y 40 ml de una solución de 3 g de ácido crómico por 50 ml de H_2O, para revelar la microestructura, [13]. El análisis metalográfico se realizó en un microscopio óptico marca Olympus PMEU. La medición de tamaño de grano se realizó bajo la norma ASTM E112 usando el método de intercepción.

Se realizaron mapas de microdureza en un Microdurómetro Automatizado AMH43 Leco en la sección transversal de las juntas, sobre las diferentes zonas de la soldadura, aplicando una carga de 100 g y un tiempo de sostenimiento de 15 s.

El ensayo de tensión/cortante se realizó en una máquina Instron 3366 a una velocidad de 1 mm/min

©2013 Universidad Simón Bolívar

y con la carga aplicada en la dirección del sentido de flujo de los granos en la extrusión de la lámina de aluminio AA6063-T5. Las probetas empleadas en el ensayo de tensión/cortante, para las SFAP y las uniones remachadas, corresponden al esquema mostrado en la Figura 2; se utilizaron láminas suplementarias para sujetar correctamente las probetas con las mordazas, y garantizar la correcta disposición de estás durante el ensayo.

El análisis de las superficies de fractura se efectuó en el microscopio electrónico de barrido, MEB, JEOL JSM 6490LV, acoplado con una EDS para análisis de composición química de las partículas no metálicas en las uniones soldadas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis metalográfico.

La Figura 4a corresponde a una macrografía de la sección transversal del punto de soldadura, en la que se aprecian las zonas características de la soldadura por fricción-agitación; el metal base MB, la zona afectada térmicamente ZAT, la zona afectada termo-mecánicamente ZATM y la zona agitada ZA. Adicionalmente se encontró una grieta ascendente que se inicia en la línea de mezcla, o interface, de las láminas superior e inferior, y algunos problemas de adhesión de las láminas ocasionados por defectos en el corte previo a la realización de la soldadura.

En la Figura 4b, se muestra en detalle la dirección del flujo del material en la zona A, indicada en la Figura 4a en la que se identifica un sentido ascendente del material arrastrado por los hilos de la rosca del *pin*, hasta la parte superior del punto, en esta zona por la acción del hombro de la herramienta, el material es dirigido nuevamente hacia el interior de la zona agitada; esta orientación coincide con la dirección de propagación de la línea de mezcla de las láminas. El color claro en la superficie y la zona adyacente al *pin* de la herramienta, se atribuye a la capa superficial anodizada del material base, que por efectos del proceso es fracturada y arrastrada hacia el interior de la ZA.

En la micrografía mostrada en la Figura 4c se puede apreciar la microestructura típica del metal base, caracterizada por granos grandes equiaxiales y homogéneos, con un tamaño de grano variable entre 70 y 110 µm, resultante del proceso de extrusión y posterior tratamiento térmico de envejecimiento artificial.

La microestructura mostrada en la Figura 4d, revela la zona de transición entre la ZATM y la ZA; en la ZATM se encontraron granos alargados y orientados en la dirección del flujo del material y en la ZA granos finos. La Figura 4e muestra en detalle la ZA de la Figura 4d, en la cual se observan granos finos, equiaxiales y homogéneos característicos de la microestructura en la ZA.

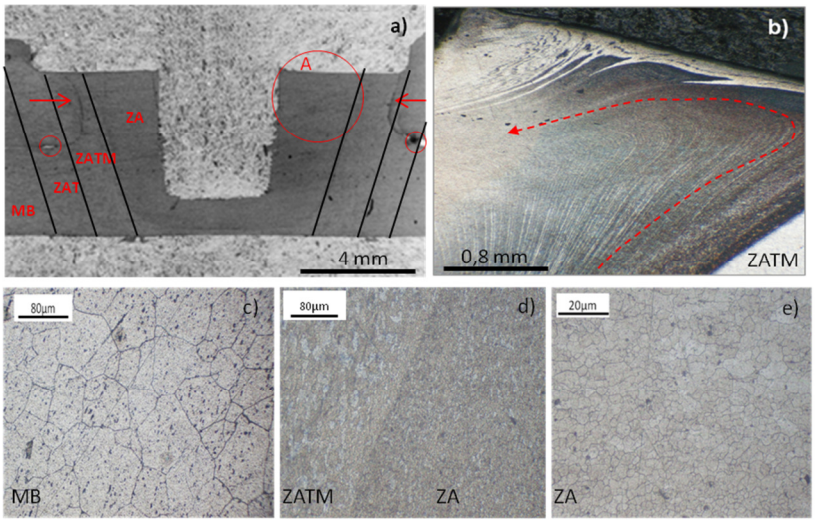


Figura 4. Macro y micrografías de la sección transversal del punto de soldadura, a) Macrografía, b) Detalle A de la Macrografía ligeramente inclinado, c) Metal base a 200x, d) Zona de transición entre la ZATM y la ZA a 200x, e) Zona agitada a 300x.

Es posible notar con claridad la tendencia al refinamiento del tamaño de grano, a medida que se avanza desde el metal base hasta la ZA, en la cual se encontró un tamaño de grano de 7,7 µm y/o ASTM 10,8 en las soldaduras realizadas en la fresadora universal y un tamaño de grano de 7,3 µm y/o ASTM 10,9 para las soldaduras realizadas en la máquina estándar, obteniendo una reducción media del 90 %. Sato *et al* [14] encontraron tamaños de grano similares en la ZA para la aleación de aluminio AA6063. Este comportamiento ha sido atribuido por diferentes autores [14-16] a la agitación y recristalización dinámica del material a causa de este tipo de soldadura. Las diferencias de los tamaños de grano entre las soldaduras realizadas en la fresadora y en la máquina para FSA son atribuidas al mejor control de parámetros que se tiene en la máquina estandarizada.

Por otra parte, diferentes autores [17-18] afirman que la secuencia de precipitación se ve alterada por efecto del calor de soldadura, de tal manera que en función de la distancia desde la ZA hacia el interior del material existirán variaciones en la secuencia de precipitación. Sato *et al.* [18] reportaron que para juntas realizadas mediante SFA en la aleación AA6063, en la ZA los precipitados son completamente disueltos en la matriz, ocasionando un efecto de sobre-envejecimiento que tiende a disminuir la micro-dureza del material en esta zona.

Las imágenes presentadas en el análisis metalográfico, corresponden a las soldaduras realizadas en la fresadora; no se encontraron diferencias significativas respecto de las soldaduras obtenidas en la máquina RM-1 de T.T. Inc,

3.2 Mapas de microdureza.

La Figura 5a muestra el mapa de dureza correspondiente a las soldaduras realizadas en la máquina para SFA. En este mapa se puede apreciar el incremento de la dureza en la ZA alcanzando valores entre 70 y 75 HV, y una caída drástica en la ZATM, con valores entre 50 y 60 HV.

Este comportamiento ha sido reportado por varios autores que han realizado perfiles de dureza a soldaduras por fricción-agitación en aleaciones de aluminio de la serie 6XXX [15, 19]. Los valores de dureza obtenidos en la zona agitada son comparables con los del metal base, el cual presenta una dureza promedio de 66 HV. De acuerdo a las mediciones de tamaño de grano realizadas en la ZA, se esperaría que esta zona presentara valores de micro-dureza superiores al metal base; sin embargo, este fenómeno puede ser contrarrestado por la eliminación del tratamiento de envejecimiento artificial del material base producto del proceso de soldadura, de acuerdo a lo mencionado anteriormente.

La Figura 5b corresponde al mapa de micro-durezas de las soldaduras realizadas en la fresadora universal; debido a la simetría de los puntos de soldadura se evaluó únicamente la sección inferior y lateral izquierda de la soldadura, como se indica en los recuadros de la Figura 5a. Para estas uniones se obtiene un valor máximo de micro-durezas en la ZA entre 60 y 65 HV, y al igual que en las soldaduras realizadas en la máquina estándar se aprecia una disminución drástica en la ZATM alcanzando valores mínimos entre 40 y 50 HV.

La superioridad de 10 HV aproximadamente, correspondiente a un 13 %, de las soldaduras realizadas en el equipo especializado frente a las soldaduras realizadas en la fresadora universal son acordes con los valores de tamaños de grano encontrados en los dos tratamientos, obteniendo mejores propiedades mecánicas para la soldadura con menor tamaño de grano, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Correlación entre los tamaños de grano y los valores de micro-dureza de las SFAP

Equipo empleado para SFAP	*Tamaño de grano en la ZA (µm)*	*Micro-dureza en la ZA (Hv)*	*Micro-dureza en la ZATM (Hv)*
Fresadora Universal	7,7	60-65	40-50
Máquina para SFA	7,3	70-75	50-60

3.3 Ensayo de tensión/cortante.

La Figura 6 muestra resultados semejantes de carga máxima a tensión/cortante obtenidos de las SFAP realizadas en fresadora y en la máquina para SFA, y claramente superiores con los resultados de los remaches. La ligera tendencia de resistencia mecánica superior de las soldaduras realizadas en la máquina estándar, correspondiente a un 7 %, puede atribuirse al mejor control de las variables de soldadura que permite el proceso estandarizado. Varios autores [4,20] han reportado que existe una fuerte influencia del tiempo de sostenimiento en el comportamiento a tensión/cortante de las SFAP.

©2013 Universidad Simón Bolívar

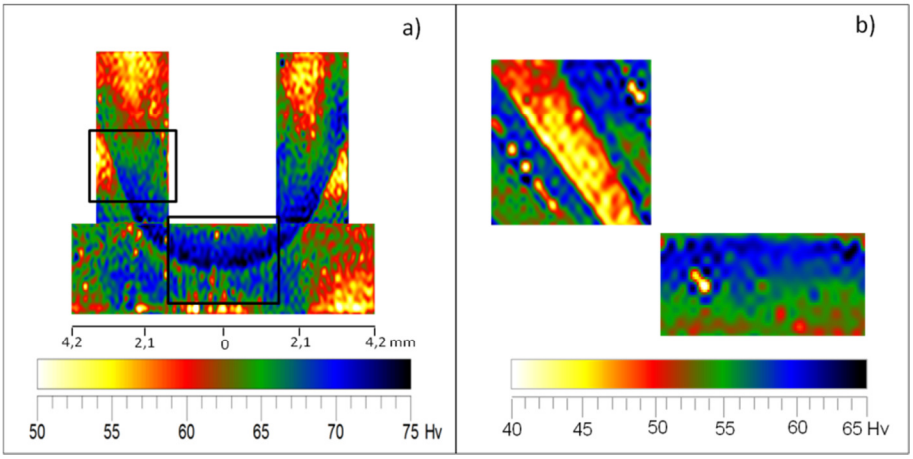


Figura 5. Mapas de micro-dureza de la sección transversal del punto de soldadura, a) soldaduras realizadas en la máquina para SFA, b) soldaduras realizadas en la fresadora universal.

La Figura 6 muestra con claridad la superioridad de resistencia mecánica del 100 % en las SFAP respecto de la técnica de remachado, empleada frecuentemente para realizar las uniones a traslapo en las aleaciones de aluminio. Estos resultados confirman la confiabilidad que esta técnica de soldadura da en aplicaciones estructurales de las uniones soldadas de aleaciones de aluminio, con bajo costo de operación y facilidad en el proceso, frente a las otras técnicas empleadas para realizar este tipo de unión.

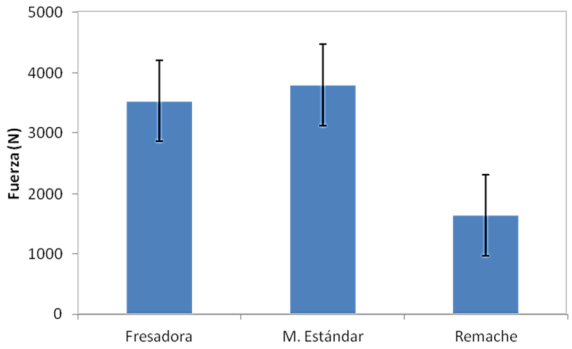


Figura 6. Carga máxima a tensión/cortante para los puntos de soldadura por SFAP y los remaches.

Fu y Mallick [21] estudiaron el comportamiento a tensión/cortante de uniones remachadas de la aleación de aluminio 6111, empleando remachado convencional bajo diferentes valores de presión; y encontraron valores de carga máxima entre 2161,7 y 2668,8 N. Por otra parte, Pereira *et al.* [22] estudiaron el comportamiento mecánico de soldadura de punto por resistencia eléctrica en la aleación de aluminio 6082-T6, y encontraron, que dependiendo de los valores de las variables del proceso la carga máxima a tensión/cortante varía entre 2500 y 3100 N. Da Silva *et al* [23] estudiaron el comportamiento mecánico de juntas de la aleación de aluminio 5754, realizadas mediante SFAP y soldadura de punto por resistencia eléctrica, encontrando que los valores de carga a tensión/cortante fueron de 4800 N para la SFAP y de 2800 N para las uniones por resistencia eléctrica. Estos resultados indican que existe una tendencia a la superioridad de la resistencia mecánica de las SFAP en las aleaciones de aluminio, frente a las técnicas de unión convencionales de remachado y soldadura de punto por resistencia eléctrica.

El tipo de falla a tensión/cortante fue el mismo para ambos tipos de soldaduras SFAP, caracterizado por un comportamiento de fractura interfacial, con desprendimiento total de una porción del botón de soldadura por la ZATM [20, 24]. En la Figura 7a se aprecia la fractura en la lámina superior, en la cual queda adherido parte del botón de soldadura, permitiendo identificar esta zona como la ZATM. La Figura 7b corresponde a la vista posterior de la lámina superior. En la Figura 7c se muestra la fractura en la lámina inferior, en la que se aprecia el desprendimiento de una porción del botón de soldadura. La flecha en la Figura 7 indica la dirección de aplicación de la carga.

La falla en el ensayo de tensión/cortante de las SFAP, se atribuye a la propagación de la línea de mezcla de las láminas superior e inferior; de acuerdo a la macrografía mostrada en la Figura 4, el

©2013 Universidad Simón Bolívar

diámetro correspondiente al área de la fractura, además de estar ubicado en la ZATM, coincide con la línea de mezcla de las dos láminas. En este sentido, y de acuerdo a lo observado en el ensayo de tensión/cortante, la grieta se propaga inicialmente de forma transversal hasta alcanzar la superficie del punto de soldadura y posteriormente se propaga de forma circunferencial hasta lograr la ruptura total de la probeta. Los bajos valores de micro-dureza en la ZATM, podrían facilitar la propagación de la grieta hasta la superficie del punto de soldadura.

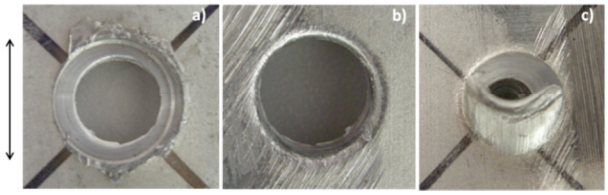


Figura 7. Fractura a tensión/cortante de la SFAP, a) vista superior de la lámina superior, b) vista posterior de la lámina superior, c) vista superior de la lámina inferior.

La imagen de microscopia electrónica de barrido, MEB, de la Figura 8a muestra la superficie de fractura correspondiente a la lámina superior de la junta, en la que se aprecia una considerable deformación, característica del tipo de falla que presentan los materiales dúctiles tales como la AA6063-T5.

La Figura 8b muestra un detalle de la región A, indicada en la Figura 8a. En esta imagen se evidencia el desgarramiento del material producto de la sobrecarga del ensayo de tensión/cortante, y adicionalmente se identificaron partículas no-metálicas dispersas, correspondientes a la película de óxido de aluminio del anodizado, que se encontraba presente en la superficie de las láminas previo al proceso de soldadura, y que fue fracturado, introducido y mezclado con el metal base en el área de adhesión de las láminas, tal como se confirmó con el análisis EDS realizado sobre estas partículas, mostrado en la Figura 8c.

La fractura en las uniones remachadas se presentó por cortante en la sección transversal del remache. La Figura 9a corresponde a la superficie de fractura del remache, la cual es característica de una fractura tipo dúctil, mostrando deformación plástica y fibrosidad en la superficie, la Figura 9b y 9c corresponden a la vista superior de la lámina superior y posterior de la lámina inferior. La flecha en la Figura 9 indica la dirección de aplicación de la carga. Sun *et al.* [25] atribuyen este tipo de falla a la variación en la distribución de esfuerzos en la región circundante del remache.

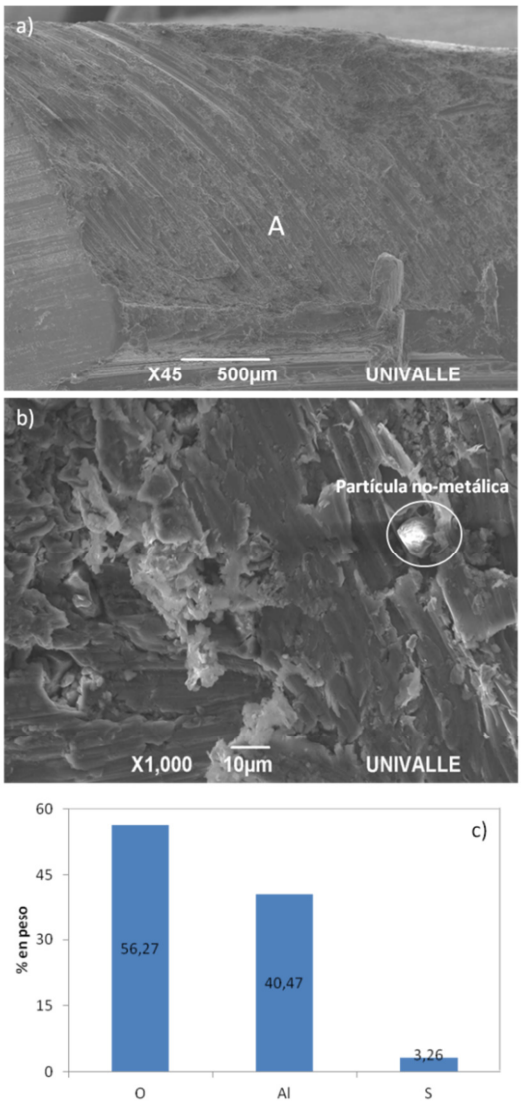


Figura 8. Imágenes MEB de la superficie de fractura a tensión/cortante de las SFAP, a) Superficie de fractura, b) Detalle de la superficie de fractura, c) Composición química de la partícula no metálica mostrada en la figura b.

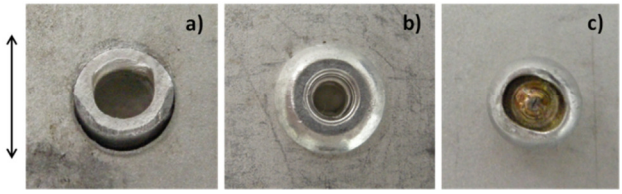


Figura 9. Fractura a tensión/cortante del remache a) Superficie de fractura, b) Vista superior de la lámina superior, c) Vista posterior de la lámina inferior.

©2013 Universidad Simón Bolívar

4. CONCLUSIONES

La SFAP produce un refinamiento del grano en la ZA, debido a la recristalización dinámica sufrida en el proceso, que permite que las propiedades mecánicas de esta zona sean comparables con las del metal base.

La resistencia a tensión/cortante de las uniones por SFAP fue superior en un 100 % frente a las uniones remachadas.

La falla a tensión/cortante de las SFAP se atribuyó a la propagación interfacial de la fractura por la línea de mezcla en la ZATM, favorecida por una caída drástica de los valores de microdureza en la ZATM.

Las pequeñas variaciones de propiedades mecánicas observadas entre las uniones SFAP realizadas con las dos máquinas indican que las uniones obtenidas en la máquina fresadora ofrecen una buena confiabilidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Microscopia Electrónica del Laboratorio Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – CNPEM/ABTLUS, Campinas, Brasil por la realización de las SFAP en la máquina estándar y los mapas de dureza.

6. REFERENCIAS

[1]. Thornton P, Krause A, Davies R. Weld J. 1996; 75: 101-108.

[2]. Uematsu Y, Tokaji K, Tozaki Y, Kurita T, Murata S. Inter. J. Fatig. 2008; 30: 1956-1966

[3]. Uematsu Y, Tokaji K, Tozaky Y, Nakashima Y. Proc. Engin. 2010; 2: 193-201.

[4]. Tozaki Y, Uematsu Y, Tokaji K. J. Mater. Process. Technol. 2010; 210: 844-851.

[5]. Sakano R, Murakami K, Yamashita K, Hyoe T, Fujimoto M, Inuzuka M. Sakano R, Murakami K, Yamashita K, Hyoe T, Fujimoto M, Inuzuka, "Development of spot FSW robot system for automobile body members". En: Proceedings del 3rd International Symposium of Friction Stir Welding 2001. Kobe (Japon), 2001.

[6]. Fujimoto M, Inuzuka M, Koga S, Seta Y. "IIW Doc III". En: Proceedings del IIW Preassembly Meeting at Nagoya 2004. (Japon), 2004.

[7]. Zhang Z, Yang X, Zhang J, Zhou G, Xu X, Zou B. Mater. Des. 2011; 32: 4461-4470.

[8]. Ávila J. Comportamiento a la fatiga de las uniones soldadas por fricción-agitación de la aleación de magnesio AZ31B, Tesis Maestría. Cali (Colombia): Universidad del Valle, 2011.

[9]. Franco F, Sánchez H, Betancourt D, Murillo O. Rev. Latino. Metal. Mater. 2009; S1 (3): 1369-1375.

[10]. Amú M, Franco F. Rev. Latin. Metal. Mater. 2009; S1 (2): 767-772.

[11]. Merzoug M, Mazari M, Berrahal M, Imad A. Mater. Des. 2010; 31: 3023-3028

[12]. Shen J, Min D, Wang D. Mater. Des. 2011; 32: 5033-5037.

[13]. Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy and Processes, Vol. 7: George E, Tot ten G. Totten & Associates , Scott D. MacKenzie, Inc, Editado por Marcel Dekker, Inc, 2003.

[14]. Sato Y, Urata M, Kokawa H. Metall. Mater. Trans. A. 33; 2002: 625-631.

[15]. Wang D, Lee S. Mater. Process. Technol. 186; 2007: 291-297.

[16]. Liu H, Fujii H, Maeda M, Nogi K. *J.* Mater. Process. Technol. 142; 2003: 692-696.

[17]. Mishra R.S, Ma Z.Y. Mater. Scien. Engin. R 50; 2005: 1–78.

[18]. Sato Y.S, Kokawa H, Enmoto M, Jogan S. Metall. Mater. Trans. A 30; 1999: 2429-2435.

[19]. Thoppul S, Gibson R. Mater. Charact. 60; 2009: 1342-1351.

[20]. Lathabai S, Painter M, Cantin G, Tyagi V. Scrip. Material. 55; 2006: 899-902.

[21]. Fu M, Mallick P. Inter. J. Fatig. 25; 2003: 183-189.

[22]. Pereira A. M, Ferreira J. M. Loureiro A, Costa, J. D. M, Bártolo P. J. Mater. Des. 31; 2010: 2454-2463.

[23]. Da silva A. A, Maldonado E, Echeverria A, "Effect of joining parameters on static strength and failure mechanisms of friction stir spot welded automotive aluminium alloys". En: Proceedings Del 8th International Symposium on Friction Stir Welding, Timmendorfer Strand 2010. (Alemania), 2010.

[24]. Mitlin D, Radmilovic V, Pan T, Chen J, Feng Z, Santella M. Mater. Scien. Engin. A. 441; 2006: 79 – 96.

[25]. Sun X, Stephens E, Khaleel M. Inter. J. Fatig. 29; 2007: 370-386.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

DIAGRAMA DE FASES DE LAS ALEACIONES $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ $(0\leq x\leq 0.5)$

Miguel Soto[1], Pedro Grima-Gallardo[1], Miguel Quintero[1], Menjamin Salas[1,4], Marcos Muñoz[1], Sonia Durán[1], Luis Nieves[1], Ekadink Moreno[1], Miguel A. Ramos[2] y José M. Briceño[3]

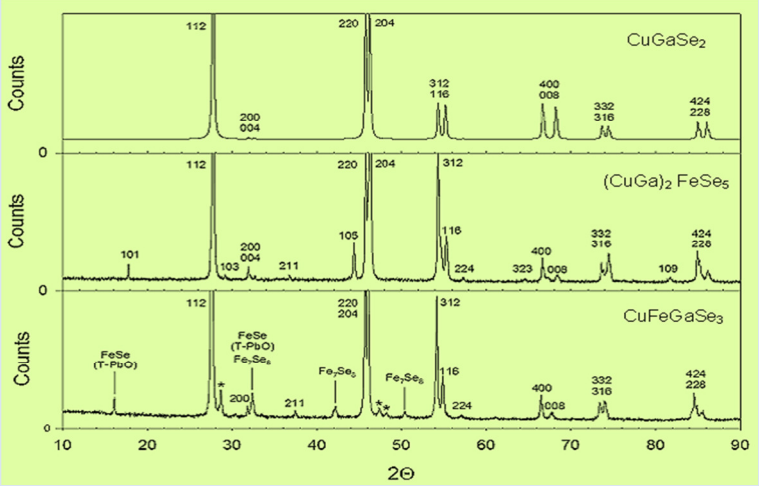
1: Centro de Estudios en Semiconductores (C.E.S.). Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101-Venezuela.

2: Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X. Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), La Cañada de Urdaneta, Estado Zulia, Venezuela.

3: Laboratorio de Análisis Químico y Estructural (LAQUEM), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101-Venezuela.

4: Programa Ciencias de la Educación, Vicerrectorado de Producción Agrícola (VPA), Universidad Nacional Experimental de Los Llanos Occidentales "Ezequiel Zamora" (UNELLEZ), vía Biscucuy, Mesa de Cavacas, Guanare, Estado Portuguesa, Venezuela.

* *e-mail: soto.m@ula.ve*



RESUMEN

Se prepararon muestras policristalinas del sistema de aleaciones $(CuGaSe_2)_{1-x}$ $(FeSe)_x$ en el rango de composiciones $(0\leq x\leq 0{,}5)$ por la técnica de fusión y recocido. Los productos fueron analizados usando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Del análisis de los resultados experimentales se propone un diagrama de fases, T-x, en la región de composiciones cercana al $CuGaSe_2$.

Palabras Claves: $CuGaSe_2$, FeSe, aleaciones, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, diagrama de fase.

PHASE DIAGRAM OF $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ $(0\leq x\leq 0.5)$ ALLOYS

ABSTRACT

Polycrystalline samples of the $(CuGaSe_2)_{1-x}$ $(FeSe)_x$ alloy system in the composition range $(0\leq x\leq 0.5)$ were prepared by the melt and anneal technique. X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) techniques were used to characterize the products. From the analysis of the experimental results a T-x phase diagram is proposed in the $CuGaSe_2$-rich field $(0\leq x\leq 0.5)$.

Keywords: $CuGaSe_2$, FeSe, alloys, X-ray diffraction, differential thermal analysis, phase diagram.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos semiconductores ternarios de la forma A^{I}-B^{III}-C^{VI}_2 (I: Cu, Ag; III: Al, Ga, In y VI: S, Se, Te) constituyen una familia de materiales con aplicaciones en óptica no lineal, dispositivos fotovoltaicos (debido al alto coeficiente de absorción óptica α de algunos de ellos, como el $CuInSe_2$ cuyo valor de a es del orden de 10^4 cm^{-1}) y termoeléctricos, que fueron intensamente estudiados en las últimas décadas del siglo XX [1]. Recientemente, volvieron a ser objeto de estudio al descubrirse que cuando se aleaban con metales de transición, en particular Mn^{+2}, presentaban propiedades ferromagnéticas con temperaturas de Curie, Tc, cercanas a la temperatura ambiente [2].

$CuGaSe_2$ cristaliza en una estructura cristalina tetragonal, tipo calcopirita (grupo de espacio $I\bar{4}2d$, Nº 122), parámetros de red a=5,619 Å y c=11,026 Å (c/a=1,962) [1]. Funde peritécticamente, por lo tanto presenta dos transiciones térmicas, a) sólido → sólido + líquido (α→α+L) a 1303K y b) sólido + líquido → líquido (α+L→L) a 1360K [3]. En analogía con los otros compuestos isomorfos calcopiríticos, debe existir una transición térmica del tipo orden-desorden, de la fase α ordenada a una fase β desordenada, sin embargo su valor calculado de 1324K [4] es muy cercano al de la transición de α→α+L a 1303K y dado que la energía asociada a la transición orden-desorden (α→β) es pequeña (el cambio de volumen es de apenas 1-2%) en relación a la energía asociada a la transición α→(α+L), resulta muy difícil de identificar en los termogramas. En cuanto al FeSe, es un material no-estequiométrico, es decir, la composición 1:1 entre Fe y Se está compuesta por dos fases. Una de ellas exhibe una estructura tetragonal tipo PbO (α-FeSe) y la otra una estructura hexagonal, que es típica del NiAs (β-FeSe); la fase α-FeSe pertenece al grupo espacial P4/nmm con parámetros de celda a=3,77 Å, c=5,52 Å; y la fase β-FeSe, al grupo espacial $P6_3/mmc$ con parámetros de celda a=4,00 Å y c=5,88 Å [5-6]. De acuerdo al diagrama de fase del sistema Fe-Se [7], la composición 1:1 entre Fe y Se presenta (calentado) una transición sólido → sólido (α+β→δ) a 1060K, un punto de fusión peritéctico (δ→δ+L) a 1240K, y una transición sólido + líquido → líquido (δ+L→L) a 1330K. Es importante resaltar que el FeSe durante los últimos años ha sido estudiado con interés, puesto que representa un grupo nuevo de materiales que exhiben propiedades superconductoras. El FeSe presenta una transición superconductora a 8K que se eleva a 27K cuando es sometido a presión de algunos GPa [8-9].

En el presente trabajo se reportan las medidas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial del sistema de aleaciones $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$ y del análisis de los resultados se propone el diagrama de fases T-x, correspondiente a la zona de composiciones cercanas al $CuGaSe_2$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las muestras

El método de preparación de las muestras utilizado fue el de fusión y recocido, el cual se describe a continuación. Se utilizaron elementos puros (99,99%) de Cu, Ga, Fe y Se en cantidades estequiométricas, las cuales se introducen en una cápsula de cuarzo sellada al vacio (10^{-4} Torr). Seguidamente la cápsula se introduce en un horno de perfil plano y se calienta hasta los 220ºC (punto de fusión del Se), dejándola a esta temperatura por 48 horas, agitando constantemente mediante un motor electromecánico. Este procedimiento garantiza la formación de especies binarias a baja temperatura impidiendo que exista gas de Se libre a alta temperatura, lo cual podría producir, o bien explosión de la cápsula, o un lingote deficiente en Se. A continuación se vuelve a subir la temperatura, lentamente (10ºC/h), hasta los 1150ºC, con el agitador mecánico conectado para una mejor mezcla de los componentes. Después de 24 horas, se comienza el proceso de enfriamiento, a la misma tasa de 10ºC/h, hasta la temperatura de recocido (600K), con el agitador térmico desconectado. La cápsula se deja a la temperatura de recocido durante un mes a fin de asegurar el equilibrio térmico de la(s) fase(s) presente(s). Al cabo de un mes se enfrían a temperatura ambiente desconectando la potencia eléctrica del horno.

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para el análisis de rayos X, pequeñas cantidades de las muestras se molieron en un mortero de ágata y se montaron en un soporte plano sin fondo cubierto con una capa delgada de grasa. Se empleó el método del polvo cristalino para analizar los datos de rayos X, los cuales se registraron en un difractómetro tipo Siemens D5005, equipado con un tubo de rayos X (radiación Kα del Cu: λ=1,5418 Å; 40 kV; 30 mA);

©2013 Universidad Simón Bolívar

las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en modo de reflexión θ/θ. Se utilizó una rendija fija y una rendija de divergencia de 1mm, un monocromador de 1 mm de hendidura, y un detector de 0,1 mm de abertura. El rango de medida en 2θ fue de 10°-100° en pasos de 0,02° con un tiempo de exposición de 40 s. La calibración externa se hace con Si en polvo.

2.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Las medidas de ATD se llevaron a cabo en un aparato automático Perkin-Elmer DTA-7 con termocuplas Pt/Pt-Rh. De acuerdo al punto de fusión esperado de la muestra, se usó el Au o Ag como muestra de referencia. Las tasas de calentamiento y enfriamiento se controlaron a 20K/h. Las temperaturas de transición se obtuvieron de forma manual de la gráfica ΔT vs T con el criterio de que la transición ocurre en la intersección de la línea base con la pendiente del pico de transición térmica, como es usual.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las composiciones x=0, x=1/3 y x=1/2. Para x=0; el patrón de difracción fue calculado usando un software convencional (Power Cell). De la figura 1 se observa que la composición x=1/3 es monofásica, con líneas de orden (101, 103, 105, 323, 109) bien definidas, lo que sugiere una estructura ordenada tipo-calcopirita. Los parámetros de red obtenidos son: a = 5,610 Å y c = 10,960 Å (c/a=1,954). Es importante hacer notar, que los picos de orden no son visibles en el $CuGaSe_2$ porque los coeficientes de atenuación de rayos X procedentes de la transición K_α del Cu, tienen valores similares para los cationes Cu y el Ga (52,9 y 67,9 cm^2/g, respectivamente), por lo tanto los cationes Cu y Ga son indistinguibles. Sin embargo, el valor del Fe es 308 cm^2/g, seis y cinco veces superior a los coeficientes de Cu y Ga, respectivamente, por lo que la sustitución de Cu (o Ga) por Fe hace que los cationes se hagan distinguibles. Por esta razón, el hecho de que las líneas de orden sean observables para la composición x=1/3 es una prueba que el Fe está entrando en la red cristalina sustituyendo a los cationes Cu y Ga. Un estudio sistemático de la estructura cristalina por refinamiento Rietveld está siendo adelantado para analizar cuál de los dos sitios (I o III) es más probable de ocupación para el Fe y será objeto de un próximo reporte. Con respecto a la composición x=1/2, se observa una fase principal tipo tetragonal pero con ausencia de las líneas de orden sugiriendo que ya la estructura no es ordenada sino desordenada. En trabajos anteriores se ha reportado que para la composición x=1/2 la estructura cristalina es del tipo $P\bar{4}2c$ N° 112 debido a una reducción de la simetría [10-12]. Para esta composición (x=1/2) son también observables tres fases adicionales: a) FeSe tetragonal tipo PbO, b) Fe_7Se_8 y c) una fase por ahora no indexada señalada con asteriscos. Los parámetros de red obtenidos para esta composición fueron: a = 5,626 Å y c = 11,053 Å (c/a=1,965).

De estas medidas se concluye que la solubilidad del FeSe en la matriz ternaria $CuGaSe_2$ está comprendida entre el 33,33 y el 50% molar.

3.2 Análisis Térmico Diferencial

En la figura 2 se muestran los termogramas experimentales para las composiciones $0 \leq x \leq 0,5$. Para x=0 se observan las dos transiciones, $\alpha \rightarrow (\alpha+L)$ a 1316K y $(\alpha+L) \rightarrow L$ a 1362K, en buena correspondencia con lo ya publicado en la literatura [3]. Para x=0,1 (10% de FeSe) el punto de fusión disminuye en unos 100K y el pico asociado a la transición disminuye su área notablemente indicativo del desorden inducido en la red. Recordemos que el área bajo el pico se corresponde al cambio de entalpía (ΔH) asociada a la transición. El punto de fusión desciende hasta la composición x=0,2 y aumenta a partir de ese valor de composición hasta x=0,5.

La figura 3 muestra las curvas de ATD en el proceso de enfriamiento. Como era de esperarse el comportamiento es similar al calentamiento, con un mínimo relativo en la composición x=0,2.

Una vez obtenidos los termogramas (calentamiento y enfriamiento) para las diferentes composiciones, se propone el diagrama de fase T-x, que se muestra en la figura 4. En este diagrama se observa que el máximo campo de existencia de la fase calcopirita (α) está comprendida, a 600K entre x=0 y x=0,3, aproximadamente. A medida que aumenta la temperatura su campo de existencia va disminuyendo hasta que se hace cero en las coordenadas x=0 y T=1362K. El triángulo negro a 600K, señala el valor obtenido por difracción de

©2013 Universidad Simón Bolívar

rayos X para la composición x=1/3, para la cual no se observa presencia de una segunda fase. Los puntos de coordenadas (x=0,3; T=610K) y (x=0,2; T=990K) se obtuvieron del ATD pero no se incluyen en las figuras 2 y 3 porque los picos correspondientes no serían apreciables en la escala de esas figuras.

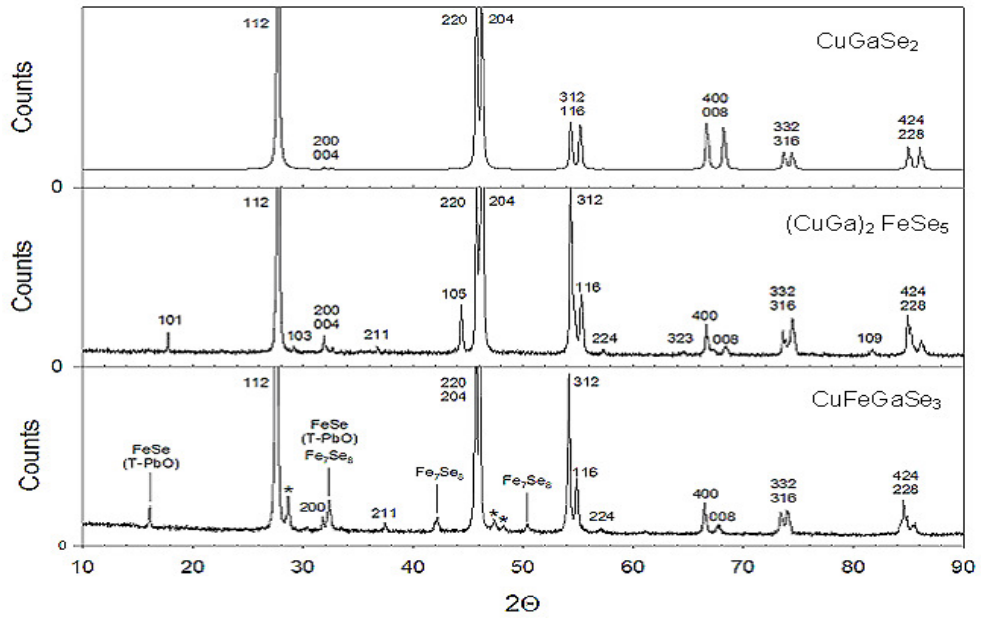


Figura 1. Patrones de difracción para las composiciones x=0 (calculado), x=1/3 y x= 1/2. Se indican los índices de Miller de la fase calcopirita y la presencia de fases adicionales: α-FeSe, Fe_7Se_8 y una fase por ahora no indexada señalada con asteriscos.

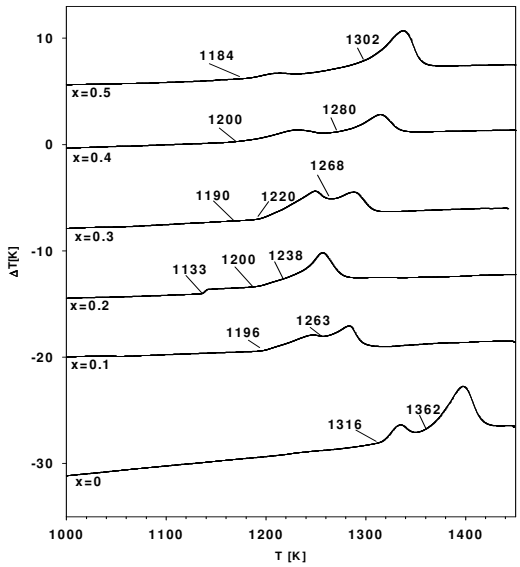


Figura 2. Curvas de ATD (calentamiento) del sistema $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$

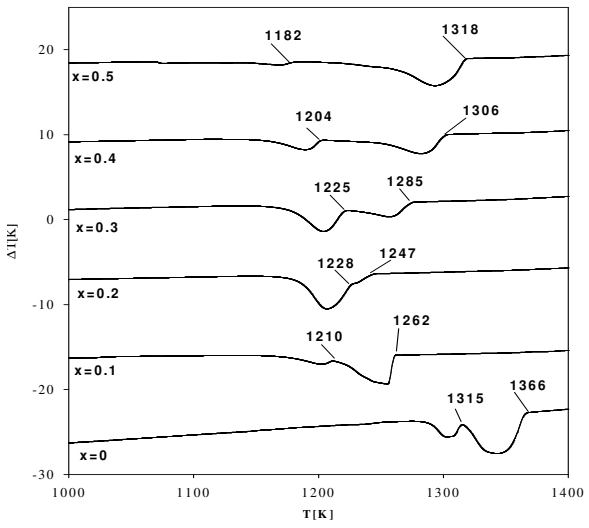


Figura 3. Curvas de ATD (enfriamiento) del sistema $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$.

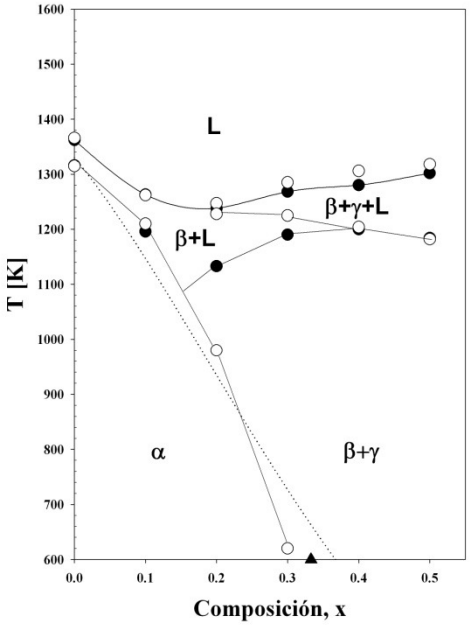


Figura 4. Diagrama de fases del sistema de aleaciones $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$.

La línea punteada ha sido calculada usando el modelo de Rincón [4] para los materiales calcopiríticos, ampliado por Grima-Gallardo [13] para las aleaciones. En estos modelos, la temperatura de transición orden-desorden, T_c, viene dada por la expresión:

$$T_c = (\beta \Delta E_g + T_0^{0.5})^2 \quad (1)$$

Donde β=43,941 $K^{0,5}eV^{-1}$ y T_0=132,64 K son constantes; mientras que ΔE_g es la variación de la brecha de energía entre las fases ordenada y desordenada, y viene dada por:

$$\Delta Eg = \alpha_{AB} C^2 / A_0 \quad (2)$$

Siendo $A_0 \approx 1$ eV, el parámetro efectivo del ancho de banda, α_{AB} es un factor de corrección que depende de los cationes involucrados (para Cu y Ga es igual a 0,029) y C se define como:

$$C = 1,5e^2 (Z_B / r_B - Z_A / r_A) \exp(-kR) \quad (3)$$

A y B denotan los cationes constituyentes del ternario ABC_2, *e* es la carga del electrón, Z representa la valencia de los cationes, *r* los radios covalentes, $k=(4,045x\ 10^4/a^{0,5})cm^{-1}$ es el número de onda del potencial de apantallamiento relacionado con el parámetro de la red, *a* y $R=(r_A+r_B+2r_C)/4$ es el promedio aritmético de los radios covalentes de los átomos A, B y C. La dependencia con la composición *x*, se obtiene utilizando:

$$r_A(x) = r_A(1-x) + r_D(x) \quad (4)$$

$$r_B(x) = r_B(1-x) + r_D(x) \quad (5)$$

$$\alpha_{AB}(x) = \alpha_{AB}(1 + x - x^2) \quad (6)$$

En donde, el subíndice D se refiere al catión que sustituye a los cationes A y B en la aleación. En el presente cálculo se utilizaron los radios covalentes r_A=1,17 Å, r_B=1,25 Å, r_C=1,17 Å y r_D=1,165 Å [14] y el valor *a* = 5,619 Å para el parámetro de la red del $CuGaSe_2$ [1]. Se observa que el cálculo obtenido es muy cercano a la línea experimental, corroborando que el límite de solubilidad del FeSe en el $CuGaSe_2$ a 600K se encuentra en el intervalo 0,3<x<0,4.

Para el $CuGaSe_2$ (x=0) las transiciones α→ (α+β) → β → (β+L) se encuentran solapadas, tal como se explicó anteriormente y en el diagrama solo se muestran las fases inicial (α) y final (β+L). Para evitar confusiones con la fase α que proviene de la calcopirita, la fase proveniente del FeSe ha sido denominada γ. Así, para valores de composición mayores a x=0,3 se encuentra la región β+γ, la cual tiene un campo de existencia mínimo a 600K y aumenta gradualmente con la temperatura hasta aproximadamente los 1100K (x=0,2). Estrictamente, se debería observar la secuencia α→ (α+β) → β → (β+γ), sin embargo, la región (α+β) es por lo general una región muy delgada y muchas veces se omite [15]. La región β debe ser asimismo muy delgada y no se ha podido observar. Para ello deberían prepararse muchas muestras de composición muy cercana lo cual está fuera del objetivo del presente trabajo, así que en el diagrama solo se muestran las regiones α y (β+γ). Por encima de las regiones α y (β+γ) se extienden las regiones (β+L) y (β+γ+L).

4. CONCLUSIONES

La combinación de resultados experimentales (DRX y ATD) además del cálculo teórico para la transición orden-desorden nos permiten concluir que la solubilidad del FeSe en la matriz ternaria $CuGaSe_2$ es del 30-40% molar a 600K, un poco menor que la estimada por el análisis de DRX. Esto sucede porque una fase, para ser detectada por DRX, debe estar presente en proporciones del 5%

©2013 Universidad Simón Bolívar

aproximadamente. Por otro lado, tal como se explicó al final de la sección anterior, en este tipo de aleaciones la transición desde la fase totalmente ordenada (α) a la fase totalmente desordenada (β) es bastante difusa. Por encima del 30-40%, el sistema es multifásico. La línea de transición orden-desorden calculada coincide con los valores obtenidos experimentalmente demostrando la validez del modelo utilizado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDCHT-ULA por el financiamiento del presente proyecto, código C-1630-09-05-B.

6. REFERENCIAS

[1]. Shay J.L. and Wernick J.H., Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Propierties, and Applications (Pergamon Press, New York, 1975).

[2]. Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T., Hayata K., Hasewaga Y., and Sato K., Jpn. J. Appl. Phys. 39, L949 (2000).

[3]. Mikkelsen J.C., Journal of Electronic Materials,Volume 10, Number 3, 541-558 (1981).

[4]. Rincon, C., Phys. Rev. B45, 12716-12719 (1992).

[5]. Hägg G. and Kindström A. L., Z., Phys. Chem., Abt. B, 22, 453-464 (1933).

[6]. Srivastava M.M., Srivastava O. N., Acta Crystallogr. A, 31, S28b (1975).

[7]. Okamoto, H., J. Phase Equilibria. Vol. 12, No 3, 383-389 (1991).

[8]. Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Philip M Wu, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu, PNAS, Nº 38, vol 105, 14262-14264 (2008).

[9]. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, Appl. Phys. Lett. 93 152505 (2008).

[10]. Mora A.J., Delgado G.E. and Grima-Gallardo P., Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 2, 547–554 (2007).

[11]. P. Grima-Gallardo, M. Muñoz, S. Durán, G.E. Delgado, M. Quintero and J. Ruiz., Materials Research Bulletin 42, 2067–2071 (2007).

[12]. Delgado G. E., Mora A. J., Contreras J. E., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M., and Quintero M., Cryst. Res. Technol., 1-5 (2009).

[13]. Grima-Gallardo, P. Phys. Stat. Sol. (a), 134, 119-125 (1992).

[14]. Valenzuela-Calahorro, C. "Introducción a la Química Orgánica", Ed. McGraw-Hill, Madrid, 1999).

[15]. Quintero M., Guerrero E., Tovar R. and Sánchez-Pérez G. J. Solid State Chem. 5, 456 (1990).

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

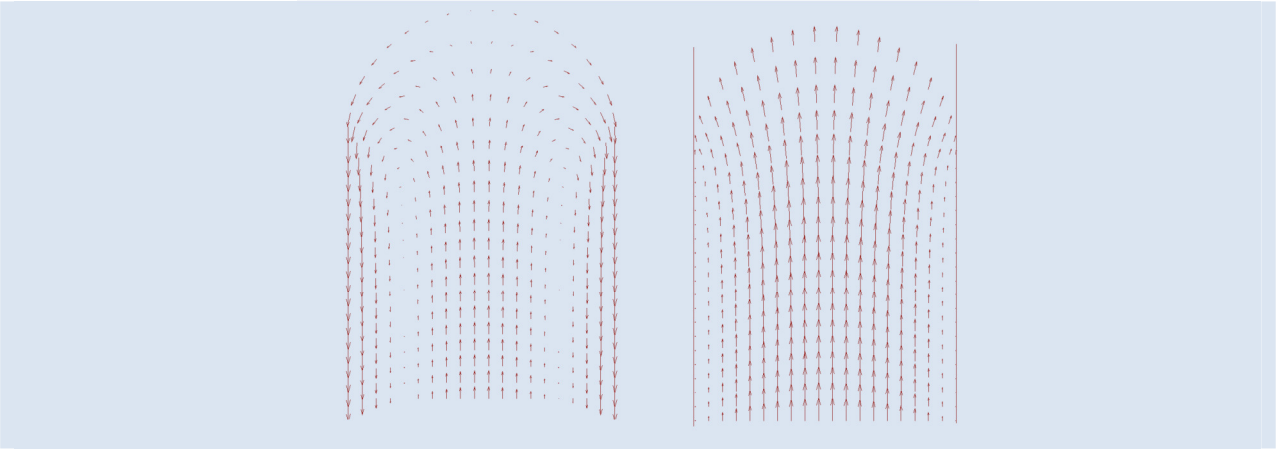
SIMULACIÓN DEL EFECTO DE FLUJO FUENTE USANDO UN MÉTODO LIBRE DE MALLA

Daniel Ramírez[1], Omar Estrada[2], Iván López[2], Tim A. Osswald[1]*

1: Polymer Engineering Center, University of Wisconsin-Madison. 1513 University Avenue, Madison, WI 53706, Estados Unidos

2: ICIPC. Carrera 49 # 5Sur 190, Bloque 37, Medellín-Colombia.

** e-mail: ilopez@icipc.org*



RESUMEN

El efecto de flujo fuente tiene importantes implicaciones en la calidad de partes inyectadas y moldeadas por compresión, debido a que afecta la orientación de las macromoléculas del polímero y por lo tanto, las propiedades mecánicas y ópticas de la parte final [1]. Cuando se utilizan materiales reforzados, los efectos del flujo fuente se hacen más críticos, ya que se afectan las orientaciones y distribuciones de las fibras. El efecto de flujo fuente es modelado usando un método sin malla, el método de funciones radiales (MFR). Se consideró una ranura plana en estado estacionario con un modelo de ley de potencias y el flujo de un fluido Newtoniano en un tubo vertical considerando efectos gravitacionales. Se encontró una buena correspondencia de los resultados con datos reportados en la literatura.

Palabras Claves: Inyección de polímeros, flujo fuente, método libre de malla, funciones de base radial.

SIMULATION OF THE FOUNTAIN FLOW EFFECT USING MESHLESS METHODS

ABSTRACT

The fountain flow effect affects the macromolecular orientation and therefore, the mechanical and optical properties of injection and compression molded parts [1]. The impact of the fountain flow effect is even higher in fiber reinforced materials, because the distribution and orientation of fibers is affected. The fountain flow effect is modeled using a meshless technique, the radial function method (RFM). Two cases are considered: a slit flow of a power law fluid and a vertical tube flow of a Newtonian fluid considering gravitational effects. A good agreement between the numerical prediction and results reported in literature was found.

Keywords: Fountain flow effect, polymer injection moulding, meshless method, radial basis functions.

1. INTRODUCCIÓN

El efecto de flujo fuente se genera por las condiciones de no deslizamiento en las paredes del molde, lo que hace que el material tenga que fluir del centro de la cavidad hacia las paredes. Debido a este efecto, se afectan la orientación de las macromoléculas del polímero y la distribución y orientaciones de fibras en materiales reforzados y por lo tanto, las propiedades mecánicas y ópticas de la parte moldeada [1]. Por otro lado, el estudio del efecto de flujo fuente es importante para el entendimiento de la micromorfología de las regiones de las líneas de unión, producidas por el encuentro de dos frentes de flujo durante el llenado de la cavidad del molde. Adicionalmente, el flujo fuente hace que el material con la mayor temperatura sea transportado hacia las paredes frías del molde, cambiando el desarrollo térmico de la pieza, lo que a su vez afecta a diversas variables del proceso, como el tiempo de ciclo y la aparición de efectos relacionados con la historia térmica del material, como son el encogimiento o contracción y la distorsión o alabeo de las piezas plásticas. A pesar de la importancia del efecto del flujo fuente, los programas comerciales de simulación de moldeo por inyección no lo reproduce adecuadamente, ya sea porque se utilizan aproximaciones de Hele-Shaw que desprecian las velocidades en la dirección del espesor, o porque las aproximaciones tridimensionales no alcanzan a detallar lo suficientemente bien el problema para describir la cinemática del frente de flujo.

Las primeras simulaciones del efecto de flujo fuente se desarrollaron en la década de los ochenta [2; 3; 4; 5; 6; 7]. Mavridis et al. [4] fueron los primeros en predecir la posición del frente de flujo para fluidos Newtonianos y pseudoplásticos usando los modelos de Carreau y de ley de potencias, con un método numérico que combina elementos finitos con un esquema iterativo para encontrar la forma del frente. En el trabajo de Mavridis, se mostró que la cinemática es básicamente la misma para estos fluidos, obteniendo líneas de flujo muy similares. Adicionalmente, encontró que para un fluido de ley de potencias con un n = 0.5, la forma del frente de flujo es muy cercana a la de un semicírculo.

En 1987, Coyle *et al.* [3] elaboraron un experimento para estudiar el efecto de flujo fuente. Dicho experimento consistía de un ducto rectangular que se movía a una velocidad constante y un émbolo que permanecía estacionario. La cinemática del flujo fuente se estudiaba usando trazadores. Simularon el problema utilizando un esquema de Galerkin de elementos finitos, obteniendo una buena congruencia entre los resultados numéricos y experimentales. Debido a la forma en que se dispuso el experimento, los efectos gravitacionales debían incluirse en el análisis. Como resultado, se predijo un frente de flujo con tendencia a aplanarse.

Mavridis *et al.* [5], en 1988, analizaron el efecto de flujo fuente considerando efectos viscoelásticos, obteniendo una buena correspondencia entre los resultados numéricos y patrones de birrefringencia obtenidos experimentalmente. En 1990, Vroonhoven [8] desarrolló una solución analítica para el caso Newtoniano resolviendo el problema de Hilbert usando un mapeo conforme en un plano complejo. En 2005, Gramberg [9] estudió el problema de inestabilidades térmicas inducidas, obteniendo un modelo analítico para este fenómeno.

Otro autor con contribuciones importantes en la simulación del efecto de flujo fuente es Mitsoulis, quien desarrolló soluciones para fluidos pseudoplásticos, viscoplásticos [10] y viscoelásticos [11] . Usando el método de elementos finitos, Mitsoulis simuló el efecto de flujo fuente para fluidos de ley de potencias con un índice de 0.26, demostrando que la suposición de tener un frente semicircular no es válida para bajos valores de n.

La simulación del efecto de flujo fuente representa un desafío por dos razones: la existencia de una singularidad en el campo de presión en el punto de contacto entre la pared y el frente de flujo, y la existencia de una superficie libre, en donde la forma del frente de flujo se desconoce requiriéndose métodos iterativos para su definición.

Para solucionar un problema de frontera libre con métodos basados en malla, se usan métodos Euleariano, Lagrangianos y Lagrangianos-Euleriano adaptativos. En los métodos Eulerianos, la malla cubre tanto las regiones del líquido como del aire y permanece fija durante el proceso iterativo, y la superficie libre se ubica dentro de dicha malla, permitiendo resolver el problema sin la necesidad de recalcular la malla. Con este método se pierde precisión a la hora de determinar la forma final de la superficie [12]. En los métodos Lagrangianos, la malla se mueve con las partículas del fluido, lo que permite definir con precisión la forma de la superficie libre, haciendo más simple la imposición

©2013 Universidad Simón Bolívar

de las condiciones de frontera. Sin embargo, estos métodos requieren la incorporación de algoritmos de re-enmallado cuando existen grandes deformaciones de la superficie, lo que hace que el método sea costoso desde el punto de vista computacional y complicado de implementar en geometrías tridimensionales [13]. La idea de los métodos Lagrangianos-Euleriano adaptativos es combinar las ventajas de los métodos Lagrangianos y Eulerianos. La implementación de estos algoritmos puede llegar a ser de alta dificultad y requerir de variaciones dependiendo del caso estudiado [13].

Las superficies libres son un reto numérico debido a que la geometría del dominio no se conoce a la hora de formular el problema, llevando a la necesidad de calcular constantemente la forma del dominio y por lo tanto la discretización del mismo. La simulación de este tipo de problemas utilizando métodos convencionales basados en mallas presenta dificultades relacionadas con la deformación y el recalculo de la malla, perdiendo precisión por la alta deformación de los elementos, tanto cuando se usa el método de elementos finitos [11] como el de volúmenes finitos [14]. Un método ampliamente utilizado en problemas de superficies libres es el de elementos de frontera. Sin embargo, este método tiene la limitación de no poder involucrar adecuadamente el comportamiento no lineal de los polímeros [15]. Los avances realizados sobre los métodos sin malla, los hace candidatos prometedores para resolver este tipo de problemas [16; 17; 18]

Los métodos sin malla utilizan puntos dispersos en el dominio de solución y la frontera, en donde la solución se aproxima usando la distancia entre puntos. Por lo anterior, no es necesario el recalculo de una malla en problemas con fronteras móviles, sino que es suficiente con la reubicación de puntos, haciéndolos altamente eficientes en estas aplicaciones.

Los métodos sin malla se clasifican en dos grandes familias: métodos de formulación débil [19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27] y métodos de formulación fuerte. La mayoría de los métodos de formulación débil requieren una malla auxiliar para llevar a cabo la integración, perdiendo su atractivo original de ser libres de malla. Los métodos de formulación fuerte son realmente libres de malla e incluyen el método de vórtices [28], el método finito de puntos [29] y las colocaciones con funciones de base radial y sus variaciones [30; 31; 32; 33; 34; 35]. El método de Funciones Radiales (MFR) en el cual se basa el presente trabajo, es un método de colocación, el cual tiene su origen en el trabajo de Kansa [30; 31]. Como lo reporta Zhang [36], el método de funciones radiales tiene la ventaja de ser realmente un método sin malla y de ser independiente a las dimensiones espaciales.

Sólo en los últimos diez años las aplicaciones de técnicas sin malla con funciones radiales se han extendido a la simulación de flujos no Newtonianos. En 2003, Er-Riani *et al.* [37] simularon el flujo Couette entre dos cilindros concéntricos de un fluido Binghman bajo torques impuestos. En 2005, Mai-Duy y Tarmer [38] calcularon flujos isotérmicos bidimensionales usando el método de funciones radiales indirectas. En 2007, Bernal y Kindelan [39] usaron el método de Kansa para modelar flujos isotérmicos usando la aproximación Hele-Shaw para la simulación de la inyección de un fluido de ley de potencias en una cavidad.

López ha presentado varias publicaciones sobre la utilización del método funciones radiales para modelar el flujo de polímeros. Entre estas publicaciones se encuentran la simulación de un reómetro de ranura para altas presiones en 2006 [40; 41], la simulación del proceso de calandrado en 2007 [42; 43], la simulación de llenado y predicción de temperatura en sistemas de colada caliente en 2008 y 2009 [44; 18] , y la predicción de flujos secundarios en ductos no rectangulares por efectos viscoelásticos [18].

El presente trabajo, representa el primer esfuerzo de simular un problema de superficies libres en polímeros utilizando un método de colocación. En particular, se estudia el efecto de flujo fuente, el cual es de gran interés dentro de los análisis de flujo en los procesos de moldeo, y en la predicción de la calidad final de las partes moldeadas.

2. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA

Para modelar el efecto de flujo fuente, se consideran las ecuaciones de continuidad y cantidad de movimiento. En la formulación, se asume que el material es incompresible y que los efectos inerciales pueden ser despreciados debido a la alta viscosidad de los materiales poliméricos. Después de simplificar, las ecuaciones se pueden escribir como:

©2013 Universidad Simón Bolívar

$$(\nabla \cdot \boldsymbol{u}) = 0 \quad (1)$$

$$[\mathbf{0} = -\nabla \mathbf{p} - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \boldsymbol{\rho g}] \quad (2)$$

En el caso del moldeo por inyección, las fuerzas de cuerpo también pueden ser omitidas. Para la modelación del problema, se consideran las condiciones de frontera ilustradas en la Figura 1. Se consideran condiciones de no deslizamiento en las paredes. Para la condición de entrada de flujo ($y = 0$), se considera un perfil parabólico de velocidad. Las condiciones de frontera en el frente de flujo están dadas por [10],

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{n}] \cdot \boldsymbol{n} = 0 \quad (3)$$

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{n}] \cdot \boldsymbol{t} = 0 \quad (4)$$

donde t y n son los vectores tangencial y normal a la superficie y σ, es el tensor total de esfuerzos, el cual incluye a la presión y al tensor de esfuerzos viscosos. Adicionalmente, si se considera un sistema de referencia que se mueve a la velocidad promedio del flujo, se debe tener en cuenta la siguiente condición:

$$(\boldsymbol{u}' \cdot \boldsymbol{n}) = 0 \quad (5)$$

donde u' es el vector velocidad correspondiente a cada uno de los puntos del frente de flujo. Esta condición cinemática no se impone como condición de frontera dentro del modelo numérico, sino que debe asegurarse por medio de un proceso iterativo que da como resultado la forma final del frente de flujo. En este caso particular, se usa el mismo procedimiento utilizado por Mitsoulis [10], en el cual se comienza asumiendo una forma del frente de flujo completamente circular, se soluciona el campo de velocidades, y se corrige la forma del frente de flujo usando la siguiente expresión,

$$y_{new} = y_w + \int_{B/3}^{x} \frac{u_y - U_s}{u_x} dx \quad (6)$$

En donde y_{new} es la nueva posición del frente de flujo, B es el ancho de la ranura, y_w es la coordenada y del punto de contacto entre el frente de flujo y la pared, y U_s es la velocidad promedio del flujo. Con la nueva geometría, se soluciona nuevamente el campo de velocidades. El procedimiento se repite hasta que se logra garantizar la condición cinemática de la ecuación (5).

La implementación numérica para obtener la solución del campo de velocidades y presiones se basa en el Método de Funciones Radiales (MFR). Dicho método permite la aproximación de una variable, $\boldsymbol{f}(x_i, y_i)$, en un medio continuo, por medio de una combinación lineal de coeficientes de interpolación, α_j, y funciones de base radial (FBR), $\phi(r_{ij})$,

$$\boldsymbol{f}(x_i, y_i) \approx \sum_{j=1}^{N} \phi(r_{ij})\, \alpha_j \quad (7)$$

donde r_{ij} representa la distancia entre los nodos i y j, y N es el número de puntos de colocación. Se puede aproximar el resultado de aplicar un operador diferencial, $\mathcal{L}$, sobre dicha variable de la siguiente forma:

$$\mathcal{L}[f(x_i, y_i)] \approx \sum_{j=1}^{N} \mathcal{L}\big[\phi(r_{ij})\big]\, \alpha_j \quad (8)$$

Lo anterior permite la representación de ecuaciones diferenciales parciales usando un método de colocación. El procedimiento detallado para la solución de las ecuaciones de cantidad de movimiento y continuidad se encuentra en [18].

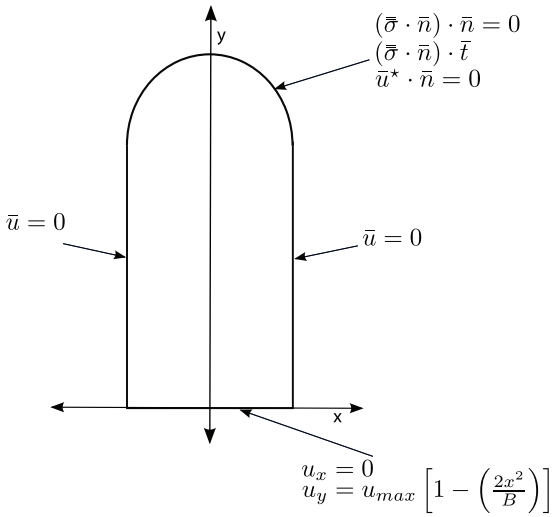


Figura 1. Geometría y condiciones de frontera

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de flujo fuente en una ranura con un fluido no Newtoniano modelado con la ley de potencias.

Muchos flujos de inyección pueden aproximarse a una ranura plana, debido a que las partes inyectadas normalmente presentan una gran relación de aspecto entre el ancho de la pieza y su espesor, permitiendo que el análisis se reduzca a una geometría bidimensional. Se consideró una ranura de espesor (B) de 2 mm, con una velocidad media a la entrada ($\bar{u}$) de 0.666 m/s.

La dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalladura se describe con el modelo de ley de potencias dado por:

$$\eta = k|\dot{\gamma}|^{n-1} \qquad (9)$$

Para la simulación del efecto de flujo fuente, no se consideró un material polimérico en particular. Se impuso un rango de propiedades que cubre un importante espectro de materiales. Se asume una parámetro de consistencia, *k*, de 1000 Pa.s^n, e índices de ley de potencias, *n*, entre 1.1 y 0.6. Se impone como condición de entrada de flujo, la solución analítica de un flujo de presión a través de una ranura. En la Figura 2, se presenta la predicción del campo de velocidades resultante para un fluido Newtoniano usando el MFR. En dicha figura, se presenta la misma solución de velocidades usando dos sistemas de referencia distintos: uno que se mueve a la velocidad promedio del flujo (el observador "viaja" con el fluido) y uno fijo (el observador permanece estático). En la Figura 3, se comparan las líneas de flujo obtenidas con el MFR para un fluido Newtoniano con los resultados obtenidos por Huigol [45] usando el método de elementos finitos.

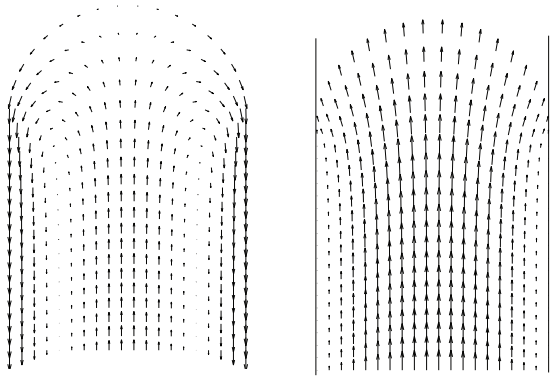


Figura 2. Predicción del campo de velocidades usando MFR con un sistema de referencia que se mueve a la velocidad promedio de flujo (a) y un sistema de referencia fijo (b).

Mavridis [13] encontró que para $1.0 \geq n \geq 0.5$, la cinemática del flujo es muy similar a la del caso Newtoniano. Adicionalmente, encontró que en la medida en que *n* disminuye, el frente de flujo tiende a moverse hacia adelante, y es casi semicircular cuando $n = 0.5$. Esta misma tendencia se observa en los resultados del presente trabajo. En la literatura, es común definir una ubicación adimensional de la línea de centro en el frente de flujo como,

$$\chi = \frac{\Delta y_{cl}}{B/2} \qquad (10)$$

donde Δy_{cl} es la diferencia en la coordenada *y* del punto ubicado en el frente de flujo en la línea de centro, y el punto en contacto con la pared, y *B* es el espesor de la ranura. En el presente trabajo, se obtuvo para el caso Newtoniano un valor de $\chi = 0.91$. En la literatura, dicho valor oscila entre 0.90 – 0.94 (Tabla 1). En la Figura 4, se muestra la posición adimensional de la línea de centro del frente de flujo como función del índice de ley de potencia. Los resultados obtenidos son congruentes con el trabajo de Mitsoulis [10] .

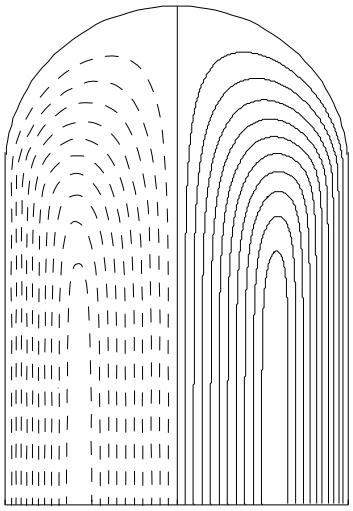


Figura 3. Comparación de las líneas de flujo obtenidas por Huigol usando FEM [45] (izquierda) y las obtenidas en el presente trabajo usando MFR (derecha) para un fluido Newtoniano.

Tabla 1. Predicción adimensional de la línea de centro en el frente de flujo para un fluido Newtoniano según lo reportado por Mitsoulis [11] para diferentes autores.

Investigator	*Sistema de referencia*	*X*
Mavridis et al.	En movimiento	0.90
Coyle et al.	En movimiento	0.93
Behrens et al.	En movimiento	0.94
Behrens et al.	Fijo	0.91
Bogaerds	En movimiento	0.92
Mitsoulis	En movimiento	0.90
Presente trabajo	En movimiento	0.91

©2013 Universidad Simón Bolívar

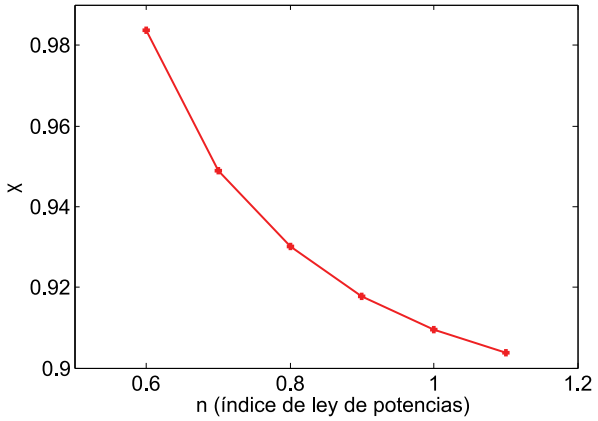


Figura 4. Posición adimensional del frente de flujo en función del índice de ley de potencias predicha utilizando el método de funciones radiales

3.2 Efecto de flujo fuente en tubo vertical para un fluido Newtoniano considerando fuerzas gravitacionales

La simulación del efecto de flujo fuente en un tubo vertical para un fluido Newtoniano se desarrolló para modelar el montaje experimental propuesto por Osswald y Al-Zain [46]. Dicho dispositivo consta de un cilindro transparente relleno de aceite de silicona y un émbolo estacionario (Figura 5). En la medida en que el cilindro se mueve hacia abajo, el efecto de flujo fuente se desarrolla en la superficie libre. En este experimento, la existencia de fuerzas de cuerpo derivadas de la gravedad no puede ser ignorada debido a que la viscosidad del fluido es relativamente baja y a la disposición vertical del montaje.

En este experimento, la altura de la columna de silicona es tres veces el diámetro del cilindro, en donde el diámetro es de 95.25 mm. El cilindro se mueve a una velocidad de 0.05 m/s y la viscosidad del aceite es de 3Pa-s. Para el proceso iterativo, se asumió que el frente de flujo era completamente plano, y se comenzó a iterar la forma hasta cumplir con la condición de frontera cinemática. El campo de velocidades resultante se presenta en la Figura 6.

Mitsoulis [10] predice un valor de $\chi = 0.84$ para un flujo a través de un tubo circular de un fluido Newtoniano, cuando se desprecian los efectos gravitacionales. En el presente trabajo, al incluir la gravedad, se obtuvo un valor de 0.64. Del resultado anterior, se concluye que la gravedad afecta considerablemente la forma del frente de flujo en sistemas donde los esfuerzos viscosos son bajos. Como resultado de considerar las fuerzas gravitacionales, se aplana el frente de flujo, efecto que ha sido reportado por otros investigadores [3].

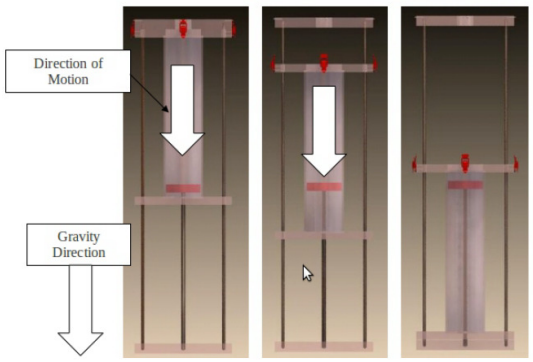


Figura 5. Montaje experimental desarrollado para estudiar el efecto de flujo fuente [46].

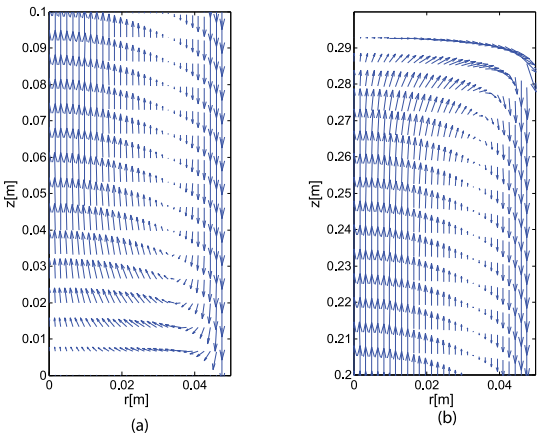


Figura 6. Campo de velocidad del flujo fuente predicho usando MFR en un cilindro vertical para un fluido Newtoniano considerando fuerzas gravitacionales. Se presentan los resultados en la zona inferior del cilindro (a) y en el frente de flujo (b).

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo computacional para simular el efecto de flujo fuente en una ranura plana usando un método libre de malla, el método de funciones radiales, considerando índices de ley de potencias que varían entre $1.1 \geq n \geq 0.6$. Los resultados obtenidos están en concordancia con valores obtenidos en la literatura usando el método de elementos finitos. En la actualidad, estos resultados están siendo utilizados para predecir el comportamiento de la orientación de fibras en sistemas reforzados, y para estimar el efecto del flujo fuente en la historia térmica de la parte inyectada. Adicionalmente, se consideró el caso Newtoniano en una geometría tubular considerando

©2013 Universidad Simón Bolívar

efectos gravitacionales. De esta simulación se concluye que la gravedad genera que la forma del frente de flujo tienda a aplanarse en flujos verticales ascendentes donde las fuerzas viscosas son relativamente bajas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad EAFIT por los recursos suministrados para facilitar la presente investigación.

6. REFERENCIAS

[1]. Osswald, T. y G., Menges. Materials science of polymers for engineers. Munich : Hanser, 2003.

[2]. Behrens, R. A., et al. Transient free-surface flows: motion of a fluid advancing in a tube. AIChe Journal. 1987, Vol. 33 (7), pp. 1178-1186.

[3]. Coyle, D. J., Blake, J. W. y Macosko, C. W. The kinematics of fountain flow in mold filling. AIChe Journal. 1987, Vol. 33(7), pp. 1168-1177.

[4]. Mavridis, H., Hrymak, A. y Vlachopoulos, J. Deformation and orientation of fluid elements behind an advancing front. Journal of Rheology. 1986, Vol. 30(6), pp. 555-563.

[5]. Mavridis, H., Hrymak, A. y Vlachopoulos, J. The effect of fountain flow on molecular orientation in injection molding. Journal of Rheology. 1988, Vol. 32, pp. 639-663.

[6]. Mavridis, H., Hrymak, A. y Vlachopoulos, J. Finite element simulation of fountain flow in injection molding. Polymer Engineering and Science. 1986, Vol. 26 (7), pp. 449-454.

[7]. Mavridis, H., Hrymak, A. y Vlachopoulos, J. Transient free-surface flow in injection molding. AIChE Journal. 1988, Vol. 34 (3), pp. 403-410.

[8]. vanVroonhoven, J.C.W. y Kuijpers, W.J.J. A free boundary problem for viscous fluid flow in injection molding. Journal of Engineering Mathematics. 1990, Vol. 24 (2), pp. 151-165.

[9]. Gramberg, J. Flow Front Instabilities in a Injection Moulding Process. PhD Dissertation. Technische Universiteit Eindhoven. 2005.

[10]. Mitsoulis, E. Fountain flow of pseudoplastic and viscoplastic fluids. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2010, Vol. 165, pp. 45-55.

[11]. Mitsoulis, E.Effect of viscoelasticity in fountain flow of polyethylene melts. International Polymer Processing. 2009, Vol. 5, pp. 439-451.

[12]. Li, X., et al. Adaptive coupled arbitrary lagrangian-eulerian finite element and meshfree method for injection molding process. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2008, Vol. 73 (8), pp. 1153-1180.

[13]. Khayat, R.E. y Genouvrier, D. An adaptive lagrangian boundary element approach for three-dimensional transient free-surface stokes flow as applied to extrusion, thermoforming, and rheometry. International Journal for Numerical Methods in Fluids. 2001, Vol. 36(1), pp. 1–33.

[14]. Emdadi, A., et al. Stable PDE solution methods for large multiquadric shape parameters. Computer Modeling In Engineering & Sciences. 25(1):23 – 41, 2008.

[15]. Osswald, T., et al. chapter 11: Radial Function Method. Polymer Processing Modeling and Simulation. s.l. : Hanser, 2006.

[16]. Liu, G. R. y Gu, G. U. An introduction to meshfree methods and their programming. s.l. : Sringer, 2005.

[17]. López, I. D., Estrada, O. y Osswald, T. Modeling and simulation of polymer processing using the radial functions method. Wak Zeitschrift Kunststofftechnik. 2007.

[18]. López, I.D. Modeling of polymer processing using the radial function method (RFM). PhD thesis, University of Wisconsin Madison. 2009.

[19]. Nayroles, B., Touzot, G. y Villon., P. Generalizing the finite element method: Diffuse approximation and diffuse elements. Computational Mechanics. 10(5):307 – 318, 1992.

[20]. Belytschko, T., Lu, Y.Y. y Gu., L. Element-free Galerkin methods. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 37(2):229 – 256, 1994.

[21]. Wang, J. G. y Liu., G. R. A point interpolation meshless method based on radial basis functions. International Journal For Numerical Methods In Engineering. 54(N 0029-5981):1623 – 1648, 2002.

[22]. Liu, Wing Kam y Jun, Sukky. Multiple-scale reproducing kernel particle methods for large deformation problems. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 41(7):1339 – 1362, 1998.

[23]. Atluri, S.N. y Zhu, T. New meshless local Petrov-Galerkin (MLPG) approach in computational mechanics. Computational Mechanics. 22(2):117 – 127, 1998.

[24]. Chati, Mandar K., Mukherjee, Subrata y Mukherjee, Yu X. Boundary node method for three-dimensional linear elasticity. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 46(8):1163 – 1184, 1999.

[25]. Gu, Y.T. y Liu., G.R. A boundary point interpolation method for stress analysis of solids. Computational Mechanics. 28(1):47 – 54, 2001.

©2013 Universidad Simón Bolívar

[26]. Liszka, T.J., Duarte, C.A.M. y Tworzydlo., W.W. hp-meshless cloud method. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 139(1-4):263 – 288, 1996.

[27]. Babuska, I. y Melenk, J. M. Partition of unity method. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 40(4):727 – 758, 1997.

[28]. Chorin., A. J. Numerical study of slightly viscous flow. Journal of Fluid Mechanics . 57(4):785–796, 1973.

[29]. Onate, E., et al. A finite point method in computational mechanics. applications to convective transport and fluid flow. . International Journal for Numerical Methods in Engineering. 39(22):3839 – 66, 1996.

[30]. Kansa, E. J. Multiquadrics - a scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics .1. Computers & Mathematics With Applications. 19(8-9):127 – 145, 1990.

[31]. Kansa, E. J. Multiquadrics - a scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics .2. solutions to parabolic, hyperbolic and elliptic partial-differential equations. . Computers & Mathematics With Applications. 19(8-9):147, 1990.

[32]. Fasshauer, G. E. Solving partial differential equation by collocation with radial basis functions. In Proceeding of Chamonix. 1997.

[33]. Mai-Duy, N. y Tran-Cong, T. Indirect RBFN method with thin plate splines for numerical solution of differential equations. Cmes-Computer Modeling In Engineering & Sciences. 4(1):85 – 102, 2003.

[34]. Fedoseyev, A. L., Friedman, M. J. y Kansa., E. J. Improved multiquadric method for elliptic partial differential equations via PDE collocation on the boundary. Computers & Mathematics With Applications. 43(3-5):439 – 455, 2002.

[35]. Sarler, B., Tran-Cong, T. y Chen., C. S. Meshfree direct and indirect local radial basis function collocation formulations for transport phenomena. 2005.

[36]. Zhang, X., et al. Meshless methods based on collocation with radial basis functions. Computational Mechanics. 26(4):333 – 343, 2000.

[37]. Er-Riani, M., et al. Multiquadrics method for Couette flow of a yield-stress fluid under imposed torques. International Workshop on MeshFree Methods Proceedings. 2003.

[38]. Mai-Duy, N. y Tarmer, R. I. Computing non-Newtonian fluid flow with radial basis function networks. International Journal For Numerical Methods In Fluids. 48(N 0271-2091):1309 – 1336, 2005.

[39]. Bernal, F. y Kindelan., M. RBF meshless modeling of non-Newtonian Hele-Shaw flow. Engineering Analysis With Boundary Elements. 31(0955-7997):863 – 874, 2007.

[40]. Klaiber, F., et al. Development of a high-pressure slit rheometer. ANTEC, Annual Technical Conference Proceedings. 2006.

[41]. López, I. D., Klaiber, F. y Osswald, T. Analysis of viscous heating effect in a pressure slit rheomether using the radial functions method (RFM). ANTEC, Annual Technical Conference Proceedings. 2006.

[42]. López, I. D. y Osswald, T. Modeling and simulation of polymer processing using the radial functions method. The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Proceedings. 2007.

[43]. López, I. D., Estrada, O. y Osswald, T. Modeling and simulation of polymer processing using the radial functions method. Wak Zeitschrift Kunststofftechnik. 2007.

[44]. López, I. D., et al. Filling simulation and temperature prediction in hot runner systems. ANTEC, Annual Technical Conference Proceedings. 2008.

[45]. Huilgol, R. y You, Z. On the importance of the pressure dependence of viscosity in steady non-isothermal shearing flows of compressible and incompressible fluids and in the isothermal fountain flow. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2006, Vol. 136, pp. 106-117.

[46]. Al-Zain, H. Effect of Fountain Flow on Fiber-Matrix Separation in Fiber Reinforced Injection Molded Parts. PhD thesis, University of Wisconsin Madison. 2010.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

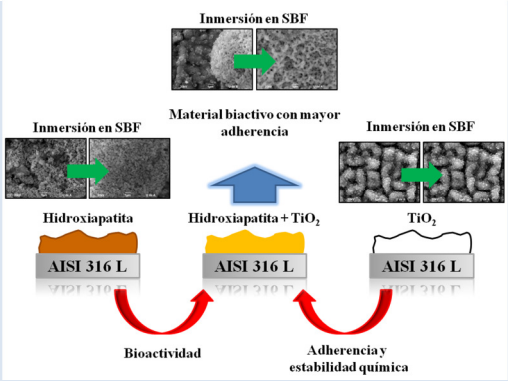
www.rlmm.org

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HIDROXIAPATITA/TiO_2 PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Diana C. Cárdenas-Guerrero, Próspero Acevedo-Peña, Elcy M. Córdoba-Tuta[*]

Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales. Universidad Industrial de Santander. Calle 9 Cra. 27, Código Postal 678. Bucaramanga (Santander). Colombia.

** e-mail: ecordoba@uis.edu.co*



RESUMEN

Se prepararon recubrimientos de hidroxiapatita (HA) reforzados con TiO_2 sobre acero AISI 316L mediante el proceso sol gel/dip coating. El espesor de los recubrimientos se determinó por microscopia óptica confocal, mientras que la fuerza de adherencia se evaluó con un medidor de adhesión pull-off. Después de seleccionar las mejores condiciones, para la formación de una película con propiedades mecánicas adecuadas, se evaluó la bioactividad in vitro del recubrimiento durante dos semanas, y se comparó con la de los recubrimientos de HA y TiO_2. La formación de apatitas se corroboró con ayuda de la técnica de SEM EDX. Finalmente, se evaluó la velocidad de corrosión del acero, para estudiar la estabilidad de los recubrimientos. Los resultados mostraron que la formación de películas de HA/TiO_2 llevó a la obtención de un material bioactivo, con mayor adherencia que la obtenida para las películas de HA y el TiO_2. Sin embargo, la presencia de HA afectó la protección contra corrosión promovida por la presencia de TiO_2.

Palabras Claves: Acero AISI 316L, Biorecubrimientos, Hidroxiapatita, TiO_2, Bioactividad, Resistencia a la corrosión..

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE/TiO_2 COMPOSITES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) reinforced with TiO_2 coatings were prepared by sol/gel dip coating on AISI 316L stainless steel. The thickness of the coatings was determined by confocal optical microscopy and the adhesion strength was evaluated by means of a pull-off tester. After selecting the optimal conditions for the formation of a film with good mechanical properties; the in vitro bioactivity of the coating was evaluated for two weeks, and then compared with those of HA and TiO_2 coatings. The growth of apatite was confirmed by SEM EDX characterization. Finally, the corrosion rate of the steel substrate was also evaluated, in order to analyze the stability of the coatings. The results showed that the formation of HA/TiO_2 films produced a bio-active material with a higher adherence, when compared to that obtained for films of HA and TiO_2. Nevertheless, the presence of HA affected the corrosion resistance of the film, as promoted by the presence of TiO_2.

Keywords: AISI 316L steel, Biofilms, Hydroxyapatite, TiO_2, Bioactivity, Corrosion resistance.

Recibido: 19-03-2012 ; **Revisado:** 22-05-2012

Aceptado: 25-06-2012 ; **Publicado:** 08-08-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 214-224

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable AISI 316L es un material comúnmente empleado en implantes temporales, o permanentes, principalmente en países en desarrollo. Sin embargo, este material, en fluidos corporales, sufre corrosión localizada, llegando a liberar considerables cantidades de iones de hierro, provocando respuestas adversas en los tejidos ubicados alrededor del implante [1].

Una forma de reducir la toxicidad del implante de dicho acero, es con el uso de recubrimientos en su superficie, los cuales al impedir el contacto directo de la aleación con los fluidos y tejidos corporales, disminuyen la liberación de los iones tóxicos. Además, estos recubrimientos deben ser capaces de resistir los mismos esfuerzos que la aleación, y contener fases bioactivas que promuevan la fijación natural a los tejidos duros y blandos [2-3].

El empleo de películas de fases cristalinas de fosfato de calcio (incluyendo la hidroxiapatita) sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, mejora la oseointegración del implante, dada su similitud química con los tejidos duros [4]. No obstante, los recubrimientos de HA generalmente presentan una débil adhesión a los sustratos metálicos. Para mejorar su comportamiento como recubrimiento, se pueden emplear recubrimientos compuestos de HA, con otro material biocompatible y que ofrezca una buena resistencia contra la corrosión, como por ejemplo el TiO_2.

En este sentido, la combinación TiO_2/HA podría tener una alta efectividad, dado que el dióxido de titanio, además de proporcionar mayor resistencia mecánica, es capaz de mejorar la adhesión de los osteoblastos (células responsables de la formación de los huesos) e inducir el crecimiento celular [5].

Por ello, esta investigación se basó en el desarrollo de películas de TiO_2/HA sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L por el método sol-gel/dip-coating; buscando evaluar su influencia sobre la adhesión del recubrimiento, su bioactividad en una solución fisiológica simulada (SBF), y en la protección contra la corrosión del sustrato metálico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del sol de TiO_2

Para la preparación del sol de TiO_2 se empleó como precursor tetraisopropóxido de titanio IV, TITP (Aldrich), como estabilizador acetilacetona, AcAc (Aldrich), como solvente isopropanol (Merk), agua destilada para promover los procesos de hidrólisis que se requieren en el método sol-gel y NH_4OH (Merck) para ajustar el pH. La obtención del sol se logró mezclando Isopropanol con acetilacetona bajo agitación vigorosa y se adicionó el tetraisopropóxido de titanio y agua destilada; por último, se ajustó a un pH de 10, agregando NH_4OH. La agitación se mantuvo hasta obtener un sol estable de color naranja. Las relaciones molares entre tales reactivos fueron: TITP:H_2O:Alcohol:AcAc = 1:8: 2,5: 1,5.

2.2 Preparación de polvos de HA

Se preparó una solución acuosa de nitrato de calcio (Merck) a la cual se le adicionó etilendiamina (Merck) para ajustar el pH a 12. Aparte se preparó una solución de fosfato de amonio, mezclando diamonio hidrógeno fosfato (Merk) con agua destilada bajo agitación vigorosa, ajustando el pH a un valor de 10, agregando etilendiamina. Una vez obtenidas las soluciones estables de nitrato de calcio y de fosfato de amonio, se mezclaron en las cantidades adecuadas, de tal forma que la razón molar calcio/fósforo correspondiera a la de la hidroxiapatita, es decir, 1,67. De la anterior mezcla de soluciones se obtuvo un precipitado, el cual se filtró y sinterizó a 900°C para obtener los polvos de HA cristalina.

2.3 Preparación de la suspensión de HA en el sol de TiO2

En primer lugar, los polvos de HA se suspendieron en etanol (Merk) para obtener una suspensión de hidroxiapatita con relación másica de 1/2. Por su parte, la suspensión HA/TiO_2 se obtuvo mezclando volúmenes iguales del sol de TiO_2 y de la suspensión de HA, a dicha suspensión se le adicionó etilendiamina como dispersante, y se dejó añejar durante doce horas antes de proceder con los recubrimientos.

2.4 Conformado de las películas sobre el sustrato metálico

Las probetas metálicas (acero AISI 316L), con tamaño de 25×15×3 mm, fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio (80 a 600). Posteriormente se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonido durante media hora, y finalmente se secaron con flujo de aire a temperatura ambiente. Una vez

©2013 Universidad Simón Bolívar

preparados los sustratos y los soles, se procedió a desarrollar los recubrimientos de HA, TiO_2 y HA/TiO_2 mediante la técnica dip-coating, usando un equipo inmersor con velocidad variable. En esta etapa las variables estudiadas fueron velocidad de inmersión-extracción y el número de capas. Posteriormente, las películas obtenidas, se secaron al ambiente durante una hora, para luego sinterizarlas a 900°C durante dos horas.

2.5 Evaluación de la bioactividad de las películas en solución fisiológica simulada (SBF)

El estudio de bioactividad en SBF de las películas elaboradas, se realizó con el fin de determinar el crecimiento o no de apatitas sobre los recubrimientos. Para lo cual se utilizó la solución fisiológica simulada propuesta por Kokubo *et al.* [6].

Las probetas de acero AISI 316L recubiertas con HA, TiO_2 o HA/TiO_2 se sumergieron en 100 mL de solución SBF, dentro de recipientes plásticos. Manteniéndose a 37°C en un baño termostatado de agua recirculante, por un período de 2 semanas. Pasado dicho tiempo, las muestras se sacaron, se lavaron con agua destilada y finalmente se secaron con una corriente de aire a temperatura ambiente.

Los ensayos con diferentes recubrimientos se llevaron a cabo simultáneamente, utilizando el mismo fluido fisiológico, la misma relación superficie/volumen y las mismas condiciones ambientales, de tal manera que cualquier diferencia en el comportamiento de los biorecubrimientos durante su inmersión en SBF fuera debido sólo a las diferencias en la composición de las películas, y no a variaciones en el protocolo usado para el estudio de su bioactividad *in vitro* [7].

2.6 Caracterización de las películas.

La medición del espesor de las películas se hizo por perfilometría en las interfases recubrimiento-sustrato y con ayuda de reconstrucciones 3D, obtenidas con un microscopio óptico confocal Hirox 3D KH-7700. La adherencia de los recubrimientos al sustrato metálico, fue determinada según la norma ASTM D 4541-02 [8] con ayuda de un medidor de adherencia hidráulico HATE.

Los cambios morfológicos, y la variación en la composición química, por la deposición de apatitas durante las pruebas de bioactividad de las películas, se determinaron mediante la toma de imágenes SEM y microanálisis EDX.

El estudio de la estabilidad de las películas, en la solución de SBF, se realizó empleando las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y curvas de Tafel. Para tal fin se utilizó un potenciostato/Galvanostato Gamry 600.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS: Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el potencial de circuito abierto del electrodo, aplicando una perturbación sinusoidal de potencial de ± 10mV, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 200 kHz y 20 mHz. Los espectros de impedancia, se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente, con ayuda del programa Boukamp.

Resistencia a la Polarización Lineal: La resistencia a la polarización lineal se midió barriendo el potencial, a una velocidad de 0.1 mV/s, en el intervalo de potenciales entre OCP ± 5 mV.

Curvas de Tafel: Se trazaron curvas de polarización de Tafel barriendo el potencial del electrodo a una velocidad de 0.1 mV/s, en el intervalo de potencial comprendido entre OCP ± 250 mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización física de las películas

3.1.1 Efecto de las variables de procesamiento.

Como etapa inicial, y para la selección de las condiciones más adecuadas para la síntesis de las películas de HA/TiO_2, se realizó un estudio del efecto de las variables de procesamiento, número de capas (o inmersiones) y velocidad de inmersión, sobre el espesor y la adherencia de las películas.

EFECTO SOBRE EL ESPESOR

Los valores de espesores, en función de la velocidad de inmersión y el número de capas (o inmersiones) de las películas de HA/TiO_2, se presentan en la Figura 1. Los altos valores de espesor de los recubrimientos de HA/TiO_2 (4 a 10 µm) son debidos a que fueron obtenidos a partir de suspensiones y no de soluciones estables.

El espesor de las películas obtenidas mostró ser directamente proporcional a la velocidad de inmersión-extracción, y al número de capas, o inmersiones. Cabe señalar, que la dependencia del espesor con la velocidad de inmersión, se mantuvo con la modificación del número de capas; sólo

©2013 Universidad Simón Bolívar

provocando mayores variaciones, conforme se incrementó el número de capas. De igual manera, al incrementar la velocidad de inmersión, la dependencia del espesor con el número de capas, se hizo cada vez mayor, obteniéndose películas cada vez más gruesas [9].

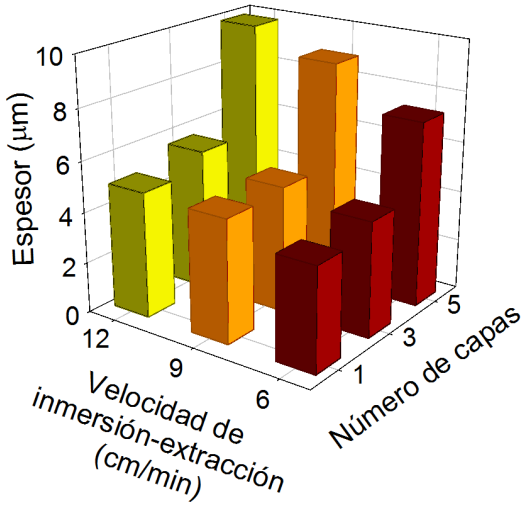


Figura 1. Efecto de la velocidad de inmersión-extracción, y el número de capas, sobre el espesor de las películas de HA/TiO_2.

EFECTO SOBRE LA ADHERENCIA

La fuerza de adherencia de las películas, que refleja una medida de su resistencia mecánica, se muestra en la Figura 2, para las películas de HA/TiO_2 obtenidas a diferentes velocidades de inmersión-extracción y diferentes número de capas (o inmersiones).

Las películas preparadas bajo las condiciones más suaves, menor velocidad de inmersión-extracción y menor número de capas, presentaron las mejores propiedades mecánicas; mostrando que a medida que se incrementa el espesor de las películas obtenidas por sol-gel, se compromete la adherencia de la película al sustrato. Adicionalmente, con la ayuda del analizador de imágenes del microscopio confocal Hirox, se determinó la naturaleza de la falla de los recubrimientos, micrografías no presentadas aquí, mostrando que las películas con bajos espesores presentaban una falla adhesiva, mientras que el incremento del espesor, provocó que la naturaleza de la falla cambiara a cohesiva. Esta variación puede estar relacionada con la falta de unión entre las capas del recubrimiento y, en general, con la heterogeneidad en el interior del recubrimiento.

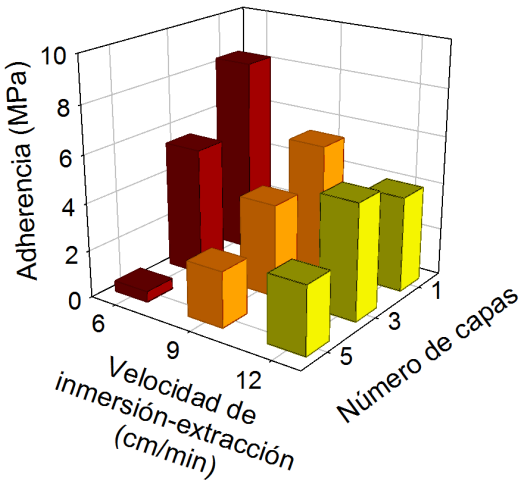


Figura 2. Efecto de la velocidad de inmersión extracción, y el número de capas, sobre la adherencia de las películas de HA/TiO_2.

Por estas razones se seleccionaron las condiciones: 1 capa y velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, para la fabricación de las películas para las pruebas de bioactividad, y la caracterización electroquímica. Adicionalmente, para entender el comportamiento de la película HA/TiO_2, también se desarrollaron películas de HA y TiO_2. En la Tabla 1 se presentan los valores promedio de adherencia y espesor, junto con sus respectivas desviaciones estándar, obtenidos para los tres tipos de películas desarrolladas. El espesor de la película de HA/TiO_2 mostró un valor intermedio al obtenido para cada uno de los materiales puros. Sin embargo, la adherencia mostró un efecto sinérgico entre el TiO_2 y la HA, ya que la película de HA/TiO_2 presentó una mayor adherencia a la obtenida con los materiales puros. Lo que comprueba que el TiO_2 actúa de manera efectiva como refuerzo de la hidroxiapatita.

3.2 Pruebas de bioactividad in vitro

Para determinar el carácter bioactivo de las películas formadas, se llevaron a cabo las pruebas de bioactividad en una solución SBF durante 2 semanas. Para estudiar la formación de apatitas sobre los recubrimientos se observaron los cambios morfológicos por medio de tomas de imágenes de SEM (Figura 3), y un análisis semi-cuantitativo de los cambios en la composición química de los recubrimientos, por medio de la técnica de microanálisis EDX.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Tabla 1. Comparación del espesor y la adherencia de las películas conformadas por los materiales base (HA y TiO_2) y el compuesto (HA/TiO_2).

Muestra	*Espesor (μm)*	*Adherencia (MPa)*
HA	8,413 ± 0,866	2,919 ± 0,211
HA/TiO_2	4,081 ± 0,662	8,276 ± 0,113
TiO_2	1,787 ± 0,214	5,379 ± 0,209

Las micrografías de los recubrimientos antes de su inmersión en la solución de SBF muestran diferencias en su morfología: La película de HA (Figura 3(a)) presenta una superficie compuesta de aglomerados de hidroxiapatita, acompañados de afloraciones dispersas sobre la superficie, que presentan una textura más porosa. Tal estructura de los cristales de hidroxiapatita, ha sido previamente informada por otros autores, siendo denominada como de "coliflor" [10]. Por su parte, la película de TiO_2 (Figura 3(b)) muestra una superficie homogénea, compuesta de aglomerados ubicados de tal manera, que permiten ver la dirección del escurrimiento del sol, durante la fabricación de la película. En cuanto al recubrimiento mixto (HA/TiO_2), Figura 3(c), éste está compuesto por una matriz principalmente de TiO_2, acompañada, en menor cantidad, de partículas de hidroxiapatita. Esta matriz parece ser menos porosa que la del recubrimiento de TiO_2; lo que es debido al mejor empaquetamiento de los gránulos de TiO_2 por la presencia de HA. De igual manera que para el caso de la HA, se observa la presencia de afloramientos porosos dispersos en la superficie de la película.

Después de 2 semanas de inmersión, las películas de HA (Figura 3(d)) y TiO_2 (Figura 3(e)) no presentan modificaciones considerables ni en su morfología ni en su composición. En el caso de la película de HA, los depósitos formados presentan la misma composición, es decir están compuestos de fosfatos de calcio de la misma manera que la HA original. Siendo las relaciones molares Ca/P de 1,53 y 1,52 para la película antes y después de su inmersión en SBF, respectivamente. Para el caso del TiO_2, la ausencia de modificaciones es debida a que la fase rutilo, formada durante la sinterización de las películas a elevadas temperaturas [11], no es bioactiva, hecho que ha sido previamente informado en la literatura [5].

Por su parte, para el recubrimiento de HA/TiO_2 (Figura 3(f)) sí se presentan cambios morfológicos y composicionales importantes, siendo evidente la formación de depósitos porosos sobre la superficie de la película; esta morfología, es típica de las apatitas crecidas en ensayos in vitro en SBF [12 13]. Antes de la inmersión, la matriz de la película está compuesta principalmente por TiO_2, mostrando relaciones de Ca/Ti y P/Ti prácticamente nulas (Figura 3(c)), dada la muy baja concentración de P y Ca en la matriz de la película. No obstante, en las afloraciones sobre la película, la relación Ca/P es de aproximadamente 1,34. Después de dos semanas de inmersión, las relaciones Ca/Ti y P/Ti aumentaron a 2,54 y 1,92, respectivamente (Figura 3(f)), lo cual evidencia la formación de depósitos sobre la película. Por su parte, el valor de la relación Ca/P disminuyó ligeramente, de 1,34 a 1,32. Esta relación es mucho menor que la de la hidroxiapatita (1.67), lo que indica la formación de fosfatos de calcio diferentes a la HA, algo comúnmente encontrado en este tipo de ensayos [12 14]. Estos bajos valores de la relación Ca/P también pueden estar relacionados con la amorficidad de las apatitas formadas [15].

La variación en la morfología de la película, y los cambios de composición, evidencian la formación de apatitas sobre la superficie de la película de HA/TiO_2. Este comportamiento permite proponer las películas mixtas de HA/TiO_2 como potenciales biorecubrimientos de implantes metálicos, obteniendo con ellos mayor adherencia que con las películas de HA, y manteniendo su carácter bioactivo.

3.3 Caracterización electroquímica

La caracterización mediante técnicas electroquímicas de las películas, en la solución de SBF, ofrece información, de manera in situ, sobre las interfaces involucradas, permitiendo evaluar la estabilidad de la película, las modificaciones debidas a la formación de depósitos, y la corrosión del substrato metálico. Por estas razones, a continuación se presenta la caracterización electroquímica de las películas de HA, HA/TiO_2 y TiO_2; empleando las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal, y curvas de polarización.

3.3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS

La caracterización mediante EIS se llevó a cabo en el potencial de circuito abierto de la película,

imponiendo una perturbación de ± 10 mV, dentro de un intervalo de frecuencias de 200 kHz hasta 20 mHz. Los espectros obtenidos para cada una de las películas, antes y después de la inmersión por dos semanas en la solución de SBF, se muestran en la Figura 4.

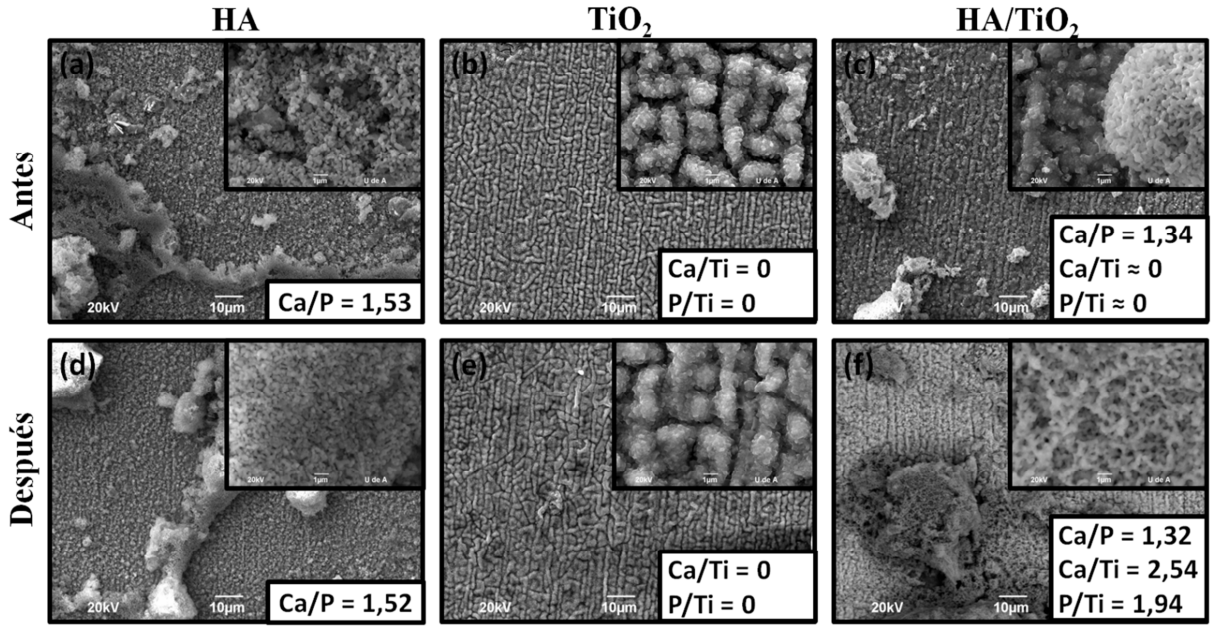


Figura 3. Imágenes de SEM obtenidas (a, b y c) antes (0 semanas) y (d, e y f) después (2 semanas), de la prueba de bioactividad de las películas de: (a y d) HA (H), (b y e) TiO_2 (T) y, (c y f) HA/TiO_2 (HT).

Los espectros de impedancia, para el ángulo de fase, ver Figura 4, muestran que para todas las películas, se presentan dos constantes de tiempo dentro del intervalo de frecuencias estudiado. Estas constantes de tiempo mostraron ser dependientes de la composición de las películas, y del tiempo de exposición en la solución de SBF. Para el caso de la película de HA, las dos constantes de tiempo se encuentran claramente separadas, poniendo de manifiesto la presencia de dos máximos. Para el caso de la constante de tiempo presente a altas frecuencias, la formación del máximo no mostró dependencia con la composición; por otra parte, para la constante de tiempo presente a bajas frecuencias, el máximo se desplazó hacia frecuencias cada vez mayores con la presencia de TiO_2 en la película.

Los valores para el ángulo de fase, fueron modificados con la exposición de la película en SBF durante dos semanas, y la manera con la que éstos cambiaron mostró ser dependiente de la composición de la misma. Para el caso de la constante de tiempo presente en altas frecuencias, ocurrió una disminución en los valores del ángulo de fase, y un desplazamiento del máximo hacia menores valores de frecuencia, con la presencia de TiO_2 en la película. Para el caso de la constante de tiempo presente a bajas frecuencias, el comportamiento es un poco más complejo; para la película de HA se presentó una disminución en el valor de los ángulos de fase, pero la presencia de TiO_2 llevó a un ligero incremento en los ángulos de fase, y a un desplazamiento del máximo, hacia mayores valores de frecuencia.

Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, se pueden emplear los circuitos eléctricos equivalentes; con los cuales, en una forma eficiente y sencilla, se ajustan los espectros experimentales a un circuito, permitiendo asociar sus componentes eléctricos, a parámetros físicos del electrodo en estudio.

3.3.2 Circuito eléctrico equivalente, cee

Existen diversos tipos de *cee* informados en la literatura, para el ajuste de los espectros de impedancia [16-20], en los que normalmente se presentan dos constantes de tiempo. El *cee* que mostró un mejor ajuste a los espectros de impedancias experimentalmente obtenidos

($\chi^2 \leq 10^{-4}$), se muestra en la Figura 5.

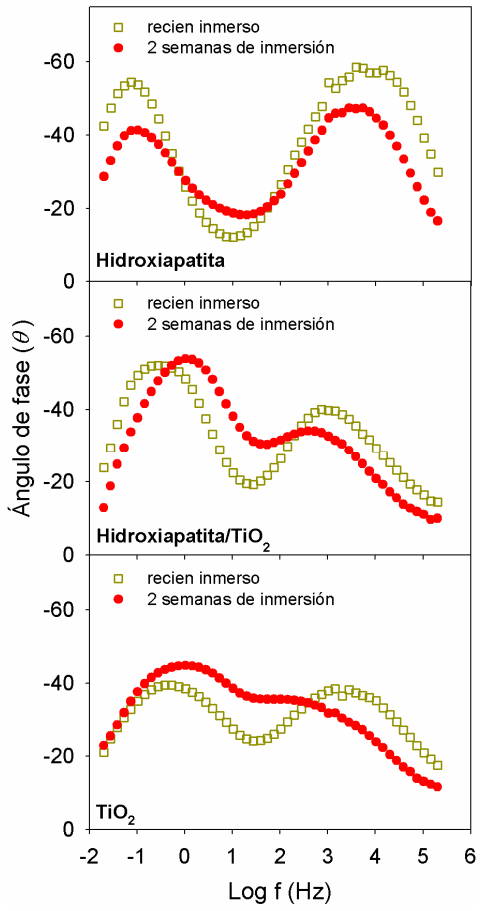


Figura 4. Diagramas de Bode para los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente, para las tres películas, antes (0 semanas) y después (2 semanas) de la prueba de bioactividad.

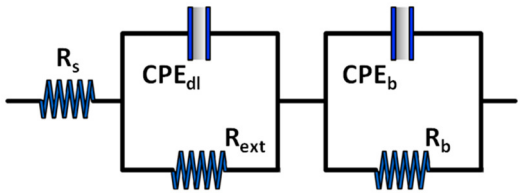


Figura 5. Circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente [17, 20].

El *cee* de la Figura 5 consiste de la resistencia del electrolito, R_S, un elemento de fase constante CPE_{dl} que representa la capacitancia de la doble capa eléctrica, la resistencia del electrolito en los poros de la parte más externa de la película, R_{ext}, y la resistencia R_b, y la capacitancia CPE_b, de la película formada sobre el substrato metálico. Los ajustes se realizaron con elementos de fase constante *CPE*, y no con capacitores, debido a la porosidad de las películas depositadas sobre el sustrato metálico, y los bajos ángulos de fase medidos. La impedancia del *CPE* está definida como: $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^n Q]$, donde n es una constante para compensar la no homogeneidad del sistema y, Q representa la capacitancia.

Los valores de los componentes del circuito eléctrico equivalente, Figura 5, obtenidos del ajuste a los espectros obtenidos experimentalmente, para las tres películas formadas, se encuentran tabulados en la Tabla 2.

Los valores de Q_{dl} presentaron un incremento con el tiempo de inmersión, debido probablemente al incremento de la cantidad de iones en la interface película/SBF. La mayor variación se presentó en la película de TiO_2, que es la única película que no mostró formación de depósitos de apatita. Los valores de n_{dl} muestran que el comportamiento del elemento de fase constante está más cercano al de un elemento de difusión, que al de un capacitor, debido a la alta porosidad de las películas. Por su parte, R_{ext} presentó una pequeña disminución con el incremento del tiempo de exposición, se podría pensar que es debido a la formación de una estructura más porosa sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, el TiO_2, la única película que no mostró bioactividad, también presentó este comportamiento; por lo que, sería más conveniente atribuir la disminución del valor de R_{ext} al incremento en la concentración de iones en la interfase del electrodo.

El elemento Q_b, atribuido a la capacitancia de la película, puede relacionarse con las transformaciones de la película observadas mediante SEM, Figura 3. Para el caso de la película de TiO_2, Q_b se mantuvo constante durante las dos semanas de exposición, lo que está de acuerdo con la ausencia de bioactividad previamente observada. Por otra parte, las películas de HA y HA/TiO_2, mostraron un incremento en el valor de Q_b. Adicionalmente, los valores de n_b también se mantuvieron constantes para el caso del TiO_2, pero para las otras dos películas disminuyó, debido al incremento de heterogeneidades, por la disolución/precipitación de la película sobre la superficie del electrodo. Este comportamiento puede interpretarse como una

©2013 Universidad Simón Bolívar

disminución en el espesor de la película compacta originalmente depositada sobre el substrato metálico, debido a la disolución (en etapas iniciales) y precipitación de los fosfatos de calcio.

Tabla 2. Valores de los componentes del circuito eléctrico equivalente, Figura 5, obtenidos del ajuste a los espectros obtenidos experimentalmente.

Muestra	*Tiempo de inmersión (semanas)*	*Elementos del circuito eléctrico equivalente*					
		$Q_{dl}\times10^6$ $(F/cm^2)^{n-1}$	n_{dl}	R_{ext} $(k\Omega cm^2)$	$Q_b\times10^6$ $(F/cm^2)^{n-1}$	n_b	R_b $(k\Omega cm^2)$
HA	0	0,73	0,73	8,38	42,82	0,82	220,01
	2	2,13	0,68	3,65	70,28	0,62	92,68
HA/TiO_2	0	4,52	0,63	3,13	34,07	0,80	97,75
	2	26,60	0,56	1,09	41,84	0,73	47,08
TiO_2	0	9,04	0,57	2,23	50,24	0,64	53,20
	2	60,10	0,47	1,481	48,83	0,65	55,41

El elemento R_b, que normalmente es atribuido a la resistencia de la película formada sobre el substrato metálico, también incluye la resistencia a la transferencia de carga por la oxidación (corrosión) del substrato; por ello, R_b da información sobre la protección a la corrosión que brinda la película, al substrato metálico. La película de TiO_2 mostró el menor valor de R_b, pero a diferencia de las otras dos películas, después de dos semanas de exposición, esta resistencia permanece constante, mostrando que aunque la película de TiO_2 no presenta bioactividad, si provee una adecuada protección contra la corrosión. Las películas de HA y HA/TiO_2 presentaron, inicialmente, altos valores de R_b, pero su disminución con el tiempo de exposición mostró que la protección contra la corrosión, está siendo comprometida.

3.3.3 Resistencia a la polarización lineal

La medición de la resistencia a la polarización de los electrodos (R_p), Figura 6, bajo las mismas condiciones en las que se midieron los espectros de impedancia, confirma lo observado con la variación de R_b, Tabla 2. En etapas iniciales de inmersión, las películas con HA presentan mayores valores de resistencia a la polarización, que la película compuesta únicamente de TiO_2. Sin embargo, después de dos semanas de exposición, sólo la película de TiO_2 mostró ser estable, protegiendo al substrato metálico de la corrosión, ya que las otras dos películas mostraron una disminución considerable en el valor de la resistencia a la polarización.

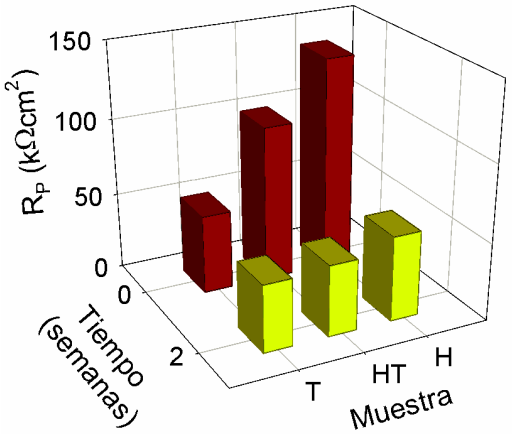


Figura 6. Variación de la resistencia a la polarización, R_P, para cada una de las películas formadas, antes (0 semanas) y después (2 semanas) de la prueba de bioactividad. T = TiO_2, HT = HA/TiO_2 y, H = HA.

3.3.4 Curvas de polarización de Tafel

Para evaluar la velocidad de corrosión del substrato metálico, se trazaron curvas de polarización, para las tres películas, una vez inmersas en la solución, y después de dos semanas de exposición. Los resultados se encuentran en la Figura 7. Los parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización en la Figura 7, se resumen en la Tabla 3.

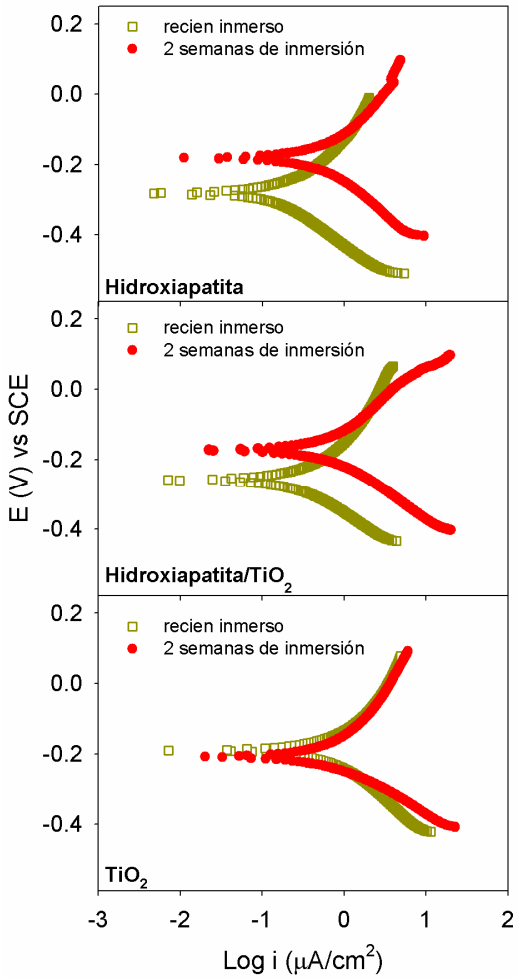


Figura 7. Curvas de polarización de Tafel, para cada una de las películas formadas, antes (0 semanas) y después (2 semanas) de la prueba de bioactividad.

Las densidades de corriente, una vez inmersas las películas en la solución de SBF, muestran que la película de HA es la más protectora, registrando los menores valores de densidad de corriente. Con la presencia de TiO_2 estos valores se incrementaron, de tal manera que la película TiO_2 presentó los mayores valores de densidad de corriente, y la de HA/TiO_2 valores intermedios. Después de dos semanas de exposición, se mantuvo el mismo orden, pero a diferencia de las películas HA y HA/TiO_2, las corrientes registradas para la película de TiO_2 se mantuvieron constantes. Adicionalmente, para las películas de HA y HA/TiO_2 se presentó un incremento en el potencial de corrosión, comportamiento que es comúnmente informado para la formación de productos de corrosión; pero para este caso particular, según lo observado en la Figura 3, esta variación puede ser producto de la formación de las apatitas sobre la superficie del electrodo.

Las pendientes de Tafel (anódica β_a, y catódica β_c) en la Tabla 3, muestran que en todos los casos se presentó una despolarización de la reacción anódica, aunque en menor proporción para el caso del TiO_2. Por otra parte, el incremento en el valor de β_c en las películas de H y HT, indica la polarización en la reacción de reducción de oxígeno, que puede estar asociada a la precipitación de los fosfatos de calcio hidratados, que consumen del oxígeno presente en la interfase.

Debido a que el proceso de la formación de apatitas sobre la película, es un proceso químico, y no electroquímico; el incremento de corriente observado, sólo puede ser atribuido al incremento en la velocidad del substrato metálico. Este comportamiento está de acuerdo con lo observado en las pruebas de impedancia (Tabla 2), y resistencia a la polarización lineal (Figura 6).

©2013 Universidad Simón Bolívar

Tabla 3. Variación de parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización en la Figura 7, con el tiempo de inmersión, para cada una de las muestras evaluadas.

Muestra	*Tiempo de inmersión (semanas)*	*OCP (mV vs SCE)*	β_a *(mV)*	β_c *(mV)*	i_{corr} *($\mu A/cm^2$)*
HA	0	-283	280	-170	0,20
	2	-181	265	-198	0,56
HA/TiO_2	0	-260	357	-154	0,43
	2	-175	214	-162	0,61
TiO_2	0	-190	396	-201	0,92
	2	-208	385	-132	0,87

4. CONCLUSIONES

El composite HA/TiO_2 presentó mayor adherencia que las películas de TiO_2 y HA; mostrando un efecto sinérgico entre estos dos materiales.

Las pruebas de bioactividad in vitro, realizadas sobre las tres películas, mostraron que a pesar que el TiO_2 (rutilo) no es bioactivo, sí lo es el composite HA/TiO_2, permitiendo la formación de fosfatos de calcio sobre su superficie al estar en contacto con fluidos fisiológicos. Lo que ocasionó modificaciones morfológicas sobre su superficie (evidenciadas por imágenes de SEM), y cambios en la composición de la película (evidenciadas por EDS).

La caracterización electroquímica mostró que durante la exposición de las películas a SBF se presentó un deterioro de la protección contra la corrosión de las películas bioactivas (HA y HA/TiO_2); que se evidenció como una disminución en la resistencia a la transferencia de carga y a la polarización del electrodo, y a un incremento en la corriente de corrosión. Este comportamiento se atribuyó a la disminución del espesor de la película formada incialmente, debido a la disolución y precipitación de fosfatos de calcio; que llevan a una estructura con mayor porosidad. La película de TiO_2, aunque mostró la menor protección contra la corrosión, presentó mayor estabilidad que las películas que mostraron bioactividad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de esta investigación, a través del proyecto 5437 “Síntesis por sol-gel de recubrimientos compuestos Hidroxiapatita/TiO_2 sobre acero inoxidable quirúrgico 316L para aplicaciones biomédicas”.

6. REFERENCIAS

[1]. López DA, Rosero NC, Ballarre J, Durán A, Aparicio M, Ceré S. Surf. Coat. Technol. 2008; 202 (10): 2194-2201.

[2]. Wen CE, Xu W, Hu WY, Hodgson PD. Acta Biomater. 2007; 3 (1): 403-410.

[3]. Min-Ho H, Dong-Hyun L, Kwang-Mahn K, Yong-Keun L. Thin Solids Films 2011; 519 (1): 7065-7070.

[4]. Zhong-nian Y, Zhao Z, Wen-hua L, Ke L, Jian-qing Z. T. Nonferr. Metal. Soc. 2006; 16 (1): 209-216.

[5]. Balamurugan A, Balossier G, Kannan S, Michel J, Rajeswari S. Mater. Sci. Engin. C 2007; 27 (1): 162-171.

[6]. Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T. J. Biomed. Mater. Res. 1990; 24 (6): 721-734.

[7]. Bohner M, Lemaitre J. Biomater. 2009; 30 (12): 2175- 2179.

[8]. Norma ASTM D 4541-02, Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2002.

[9]. Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego (EEUU): Academic Press, 1989.

[10]. Ming W, Limin Z, Weiming G, Yanqiong L, Junmin Z. Appl. Surf. Sci. 2010; 256 (13): 4226-4230.

[11]. Krishnamurthy P, Pinjari DV, Pandit AB, Mhaske ST. Ultrason. Sonochem. 2010; 17 (2): 409-415

©2013 Universidad Simón Bolívar

[12]. Han JY, Yu ZT, Zhou L. Appl. Surf. Sci. 2008; 255 (2): 455-458.

[13]. Wen M, Zhou L, Guan W, Li Y, Zhang J. Appl. Surf. Sci. 2010; 256 (13): 4226-4230.

[14]. Kwok CT, Wong PK, Cheng FT, Man HC. Appl. Surf. Sci. 2009; 255 (13–14): 6736-6744.

[15]. Xu W, Hu W, Li M, Ma Q, Hodgson P, Wen C. Trans Nonferrous Met. Soc. China 2006; 16 (1): 209-216.

[16]. Narayanan R, Seshadri SK. Mater. Chem. Phys. 2007; 106 (2–3): 406-411.

[17]. Bao Y, Wang W, He B, Wang M, Yin Y, Liang L, Xu L, Xu G. Electrochim. Acta 2008; 54 (2): 611-615.

[18]. Badawy WA, Fathi AM, El-Sherief RM, Fadl-Allah SA. J. Alloys Comp. 2009; 475 (1–2): 911-916.

[19]. Qiu D, Wang A, Yin Y. Appl. Surf. Sci. 2010; 257 (5): 1774-1778.

[20]. Shi X, Xu L, Wang Q. Surf. Coat. Technol. 2010; 205 (6): 1730-1735.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

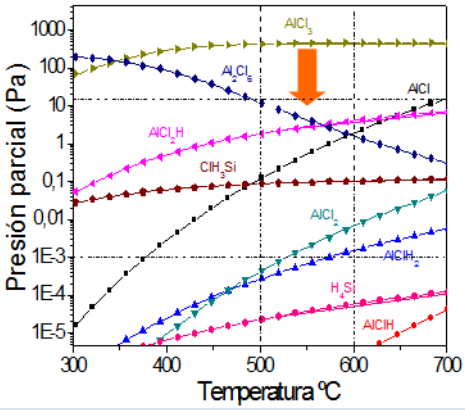
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO CON LA INCORPORACIÓN DE SILICIO SOBRE ACEROS FERRITICOS MARTENSITICOS (HCM-12A) MEDIANTE LA TECNOLOGÍA CVD-FBR

Francisco J. Bolívar[1,2], Laura Sánchez[1], María P. Hierro[1], Francisco J. Pérez[1]

1: Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

2: Grupo de Corrosión y Protección-CIDEMAT Universidad de Antioquia, Colombia.

** e-mail: fbolivar@udea.edu.co, fjperez@quim.ucm.es*



RESUMEN

Los recubrimientos protectores son frecuentemente aplicados para incrementar la resistencia a la corrosión y a la oxidación de aceros ferritico-martensiticos. En este estudio, los recubrimientos de aluminio modificado con Si fueron depositados mediante deposición Química en Fase Vapor en Lecho Fluidizado a presión atmosférica (CVD-FBR) sobre el acero ferritico-martensitico HCM-12A. Los parámetros iniciales del proceso fueron optimizados mediante simulaciones termodinámicas realizadas con el software Thermocalc ®. Luego, estos parámetros fueron usados como una primera aproximación para el proceso experimental para obtener los recubrimientos de Al-Si. Estos recubrimientos fueron obtenidos a temperaturas moderadas a fin de mantener las propiedades mecánicas y microestruturales de los sustratos. El estudio de la microestructura y composición del recubrimiento se llevo a cabo, utilizando Microscopia Electrónica de Barrido con EDS y difracción de rayos X. La evaluación de los recubrimientos fue realizada durante un tiempo de 1000 horas, en una atmosfera de vapor y a una temperatura de 650 ºC. Se obtuvieron recubrimientos de Al con la incorporación de Si sobre estos aceros. Además, estos recubrimientos exhiben un comportamiento a la oxidación en vapor muy superior a las muestras sin recubrimientos.

Palabras Claves: compuestos intermetálicos Fe-Al, recubrimientos de A-Si, CVD-FBR, aceros ferríticos-martensiticos.

OBTENTION AND CHARATERIZATION OF ALUMINIUM COATING WITH INCORPORATION OF SILICON ON FERRITIC –MARTENSITIC STEELS (HCM-12A) THROUGH CVD-FBR TECHNOLOGY

ABSTRACT

Protective coatings are often applied in order to increase the corrosion and oxidation resistance of ferritic-martensitic steels. In this study, Al-Si protective coatings were deposited by Chemical Vapour Deposition in a Fluidized Bed Reactor in atmospheric pressure (CVD-FBR) on HCM-12 ferritic martensitic steels. The initial process parameters were optimized by thermodynamic simulation using Thermocalc ® software. Then, those parameters were used as a first approximation in the experimental procedure to obtain the Al-Si coating. The coating was obtained at moderate temperatures in order to keep unchanged the mechanical properties of the substrate. A study of the microstructure and composition of the coating was carried out, using scanning electron microscopy with EDS and X-ray diffraction (XRD) techniques. Long term oxidation tests were performed during 1000 hours in 100% steam vapour atmosphere at 650 ºC. The Fe–Al intermetallic coatings containing Si were obtained and these coating exhibited an oxidation behaviour far superior compared to the uncoated samples.

Keywords: Iron iron aluminide, coating Al-Si, CVD-FBR, ferritic-martensitic steels.

Recibido: 07-12-2011 ; **Revisado:** 27-02-2012

Aceptado: 06-07-2012 ; **Publicado:** 20-08-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 225-232

1. INTRODUCCIÓN

En las ultimas décadas debido al incremento sostenido de la demanda de electricidad, se ha hecho necesario, el diseño de las nuevas plantas de generación de energía, que sean más eficientes. Para lo cual, se requiere disminuir el consumo de combustibles, con lo que se estaría logrando disminuir así, las emisiones de contaminantes tales como CO_2, SO_2, y NO_x. Para cumplir con estos objetivos, en la actualidad se están realizando numerosas investigaciones en distintas partes del mundo encaminadas, al desarrollo de nuevos aceros y/o de recubrimientos protectores para los aceros que son usados en la actualidad, de manera que permitan lograr aumentar la temperatura de 535ºC a 650ºC y la presión de vapor de 185 a 300 bar [1]. Estos cambios también permitirían aumentar la eficiencia y reducir el consumo de combustibles, y por lo tanto las emisiones de CO_2 en un 25% [1]. En el caso de las aleaciones estos desarrollos están enfocados principalmente a la obtención de nuevos aceros ferríticos-martensiticos con contenidos de Cr de 9-12% para ser usados como materiales de construcción para centrales de generación de energía. Estos aceros se caracterizan por presentar unas propiedades muy interesantes a temperaturas inferiores a los 600 ºC tales como: alta resistencia a la fluencia y a la fatiga térmica, buena soldabilidad, y una alta conductividad térmica [2, 3]. Además, exhiben unas propiedades físicas mucho más favorables comparados con los aceros auténticos, debido a su menor coeficiente de expansión térmica y su alta conductividad térmica [4].

Sin embargo, a temperaturas superiores a 600 ^{0}C y en atmósferas de vapor, la oxidación de estos aceros se incrementa de forma considerable, debido a que la estabilidad de los óxidos protectores como es el caso de los óxidos mixtos de Fe y Cr y de las espinelas mixtas Fe y Cr, se puede ver alterada por su interacción con el vapor de agua, lo que podría ocasionar su ruptura y descomposición [5-7]. Esta descomposición, se podría producir como consecuencia de la formación de especies volátiles de hidróxidos de cromo como: CrO_2OH o el $CrO_2(OH)_2$ que además serian las responsables de ocasionar la ruptura de estas capas de oxido protectoras. Por otro lado, la morfología de las capas de óxido formada sobre estos aceros cuando son expuestos en atmósferas de vapor a temperaturas superiores a los 500 ºC, se caracterizan porque sobre su superficie crece una capa de óxido que se encuentra constituida por dos sub-capas bien diferenciadas: La sub-capa externa se ha determinado que esta formada principalmente por óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4), mientras que la sub-capa interna esta formada por una espinela mixta de hierro-cromo $(Fe,Cr)_3O_4$ y/o por un óxido mixto de hierro-cromo $(Fe,Cr)_2O_3$. La descomposición de esta capa de óxido genera un crecimiento acelerado de la sub-capa de óxidos de hierro, lo que puede ocasionar perdidas de material y además actúan como aislantes térmicos. Adicionalmente, el desprendimiento de dichas capas puede causar daños graves en otros elementos de la turbina tales como: obstrucciones y erosión en otros elementos. [8].

Por lo tanto, los recubrimientos surgen como una excelente alternativa para mejorar la resistencia a la oxidación de los aceros ferrítico martensiticos a temperaturas superiores a 600ºC en atmósferas de vapor. De toda la gran variedad de recubrimientos que se pueden depositar en la actualidad tienen especial interés los recubrimientos de Al que son bien conocidos por exhibir una buena resistencia a la oxidación y la sulfidización a elevadas temperaturas[9-11]. Sin embargo, a pesar del buen comportamiento exhibido por los recubrimientos de aluminio en diferentes ambientes, se esta investigando como incrementar aun más, la resistencia a la oxidación y a la corrosión de dichas capas mediante la adición de elementos que permitan aumentar la estabilidad de las mismas. Una de las alternativas que se está evaluando, para mejorar estos recubrimientos es mediante la co-deposición de Al-Si y hasta el presente se están obteniendo resultados promisorios [12-14].

Por este motivo, en este estudio, se pretende evaluar el efecto de la adición de Si al lecho, en el crecimiento de los recubrimientos de Al depositados mediante la Deposición Química en Fase Vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR) sobre un acero ferrìtico-martensítico (HCM-12A) y determinar la incorporación de este elemento en dichas capas. Esto con el fin de mejorar su comportamiento frente a la oxidación en vapor de estos aceros, debido a que este es un proceso donde se consiguen: altas transferencias de masa y de calor. Además, también

©2013 Universidad Simón Bolívar

tiene la ventaja de poder obtener recubrimientos a bajas temperaturas de deposición, que no afectan la micro estructura de este tipo de aceros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El proceso experimental desarrollado, con el fin de mejorar la resistencia a la oxidación de estos aceros, mediante la obtención de recubrimientos de Al con la incorporación de Si mediante CVD-FBR fue desarrollado en las siguientes etapas que son descriptas a continuación.

2.1 Simulación termodinámica

En el proceso de CVD-FBR, los haluros generados dentro del reactor durante el proceso de deposición son los responsables de llevar los átomos del metal a depositar hasta la superficie de la muestra. Por eso, es importante conocer, previamente, la termodinámica del proceso para obtener la información necesaria de la transformación de estos precursores dentro del sistema y, a partir de estos datos termodinámicos, determinar el rango de condiciones óptimas para la obtención de dichos recubrimientos. En condiciones de equilibrio se pueden realizar cálculos de las actividades y de las presiones parciales de los haluros gaseosos que se van a formar en el equilibrio como producto de la interacción de los polvos metálicos con los gases reactivos HCl/H_2. Esta simulación ha sido realizada con el programa Thermocalc ® en combinación con la bases de datos SSUB3 y SSOL2.

2.2 Material

El sustrato utilizado para la realización de este estudio ha sido el acero ferrítico-martensítico HCM-12A cuya composición química se muestra en la tabla 1. Las muestras de (20x10x2,5)mm se desbastaron con papeles abrasivos de SiC hasta una granulometría de # 600 y posteriormente se desengrasaron en acetona.

Tabla 1. Composición en % peso del acero HCM-12A.

Acero	*Fe*	*Cr*	*W*	*Mo*	*Si*	*C*	*N*
HCM-12A	83	12	1,9	0,4	0,04	0,1	0,05

2.3 Condiciones de obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos de aluminio fueron realizados usando el proceso de Deposición Química en Fase de Vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR) a presión atmosférica. El lecho estaba formado por una mezcla de polvo de aluminio de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula ≤ 400µm, Si de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula ≤ 200µm, y como lecho inerte se uso polvo de Al_2O_3. La mezcla fue fluidizada con Argón como gas inerte (Ar de 99.999 de pureza), como gas reactivo se ha usado el cloruro de hidrogeno (HCl de 99.99 pureza), y como gas reductor el Hidrógeno (H_2 de 99.999%). La relación volumétrica entre el H_2 y el HCl de 24% V/1,5% V.

2.4 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos fue realizada por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), y difracción de rayos X (XRD). Antes de realizar la caracterización de los recubrimientos, se procedió, en primer lugar a darles un recubrimiento de níquel, con el objetivo de proteger la capa de recubrimiento. En segundo lugar las muestras fueron embutidas, en una resina conductora de cobre o de grafito con el propósito de proteger los bordes. Una vez embutidas todas las probetas se procedió a prepararlas metalográficamente, utilizando las técnicas convencionales de desbaste y pulido.

2.5 Evaluación frente a la oxidación en vapor

Esta evaluación fue realizada en un horno tubular, en el cual se introducía un flujo continuo de agua desionizada a una velocidad de 2,4 ml/min. Este flujo de agua fue introducido al horno y cuando éste alcanza la temperatura de 650 °C, el vapor generado en el horno se hace pasar a través de las muestras que se encuentran montadas sobre una plataforma. La temperatura del primero, se mantuvo a 650 °C durante todo el tiempo de ensayo. Posteriormente, este vapor es condensado mediante un sistema de enfriamiento y se hace recircular el agua nuevamente hacia el horno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

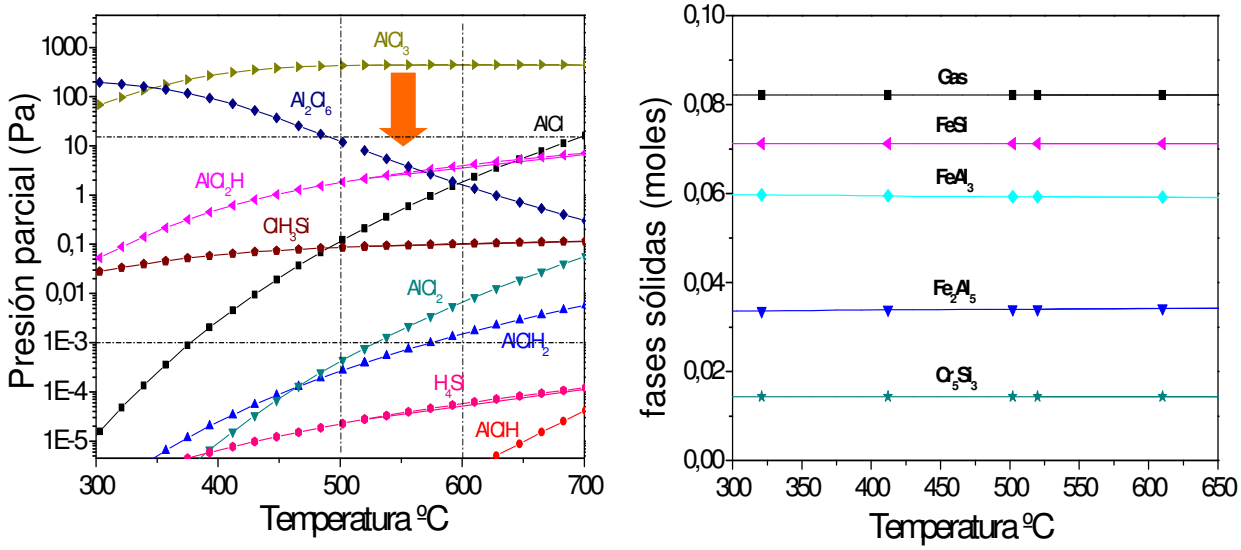
En el siguiente apartado se van a presentar, los principales resultados obtenidos del desarrollo experimental realizado para evaluar el efecto que tiene la incorporación de Si al lecho, en el crecimiento de los recubrimientos de aluminio.

3.1 Simulación termodinámica

Se ha realizado la simulación termodinámica de los

©2013 Universidad Simón Bolívar

principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas de 300 a 700 ^{0}C. En la figura 1, se ha representado las presiones parciales frente a la temperatura para la co-deposición de Al-Si. Los resultados muestran que, para la co-deposición de Al-Si para estas condiciones (Ar 74.5 % vol HCl 1.5% vol y H_2 24 % vol) los principales precursores formados en condiciones de equilibrio son: Al_2Cl_6, $AlCl_3$, AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_2H$, $AlClH_2$, ClH_3Si. Se puede observar que en este sistema aparece el $AlCl_3$ como precursor más estable en todo el rango de temperaturas estudiado. También se aprecia que el Al_2Cl_6 disminuye con el aumento de la temperatura para el rango de temperaturas entre 538 y 568 ºC, la presión parcial de esta especie se reduce a valores inferiores a la de los compuestos $AlCl_2H$ y AlCl. Por otra parte, mediante esta simulación también se estableció que la especie más importante de Si es el ClH_3Si y esta muy posiblemente es la que mayor incidencia tiene en la deposición de Si. En esta figura también, se presenta los resultados obtenidos de la simulación de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura para el proceso de co-deposición de *Al-Si* en sobre este acero. En ella, se puede observar que los compuestos que presentan mayor estabilidad en todo el rango de temperaturas son: FeSi, $FeAl_3$, Fe_2Al_5 y el Cr_5Si_3.



(a) **(b)**

Figura 1. Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al-Si sobre ambos aceros para una mezcla de gases de Ar 74.5 % vol HCl 1.5% vol y H_2 24 % vol. A) fases gaseosas. La flecha indica la región seleccionada de acuerdo a la simulación para la obtención de los recubrimientos. B) fases sólidas

De acuerdo, a los resultados obtenidos de estas simulación se sugiere que de todas las fases gaseosas formadas, las que posiblemente están interviniendo en el proceso de crecimiento del recubrimiento de Al con la incorporación de Si son: AlCl, $AlCl_2H$ y el SiH_3Cl. Estos precursores son los encargados de promover la co-deposición de Al-Si, debido a que estas, tres especies son inestables en el rango de temperaturas de 550ºC-600ºC y se pueden descomponer espontáneamente en Al, Si, H_2 y cloruros volátiles. Esto fue corroborado al estimar el cálculo de la energía libre mediante la simulación termodinámica de las reacciones presentadas en la tabla 2.

3.2 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización morfológica y química de los recubrimientos de Al-Si fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS). A continuación, se presentan los resultados de los análisis realizados mediante estas técnicas, para evaluar, el efecto de la temperatura en el crecimiento de las capas de Al-Si sobre el acero HCM-12A. Estos ensayos han sido realizados a las siguientes temperaturas (520, 550, 580 ºC).

©2013 Universidad Simón Bolívar

Tabla 2. Reacciones más importantes que podrían intervenir en el proceso de crecimiento de los recubrimientos de Al con incorporación de Si. La estimación de la energía libre para estas reacciones fue obtenida mediante simulación termodinámica.

Reacciones Químicas	$\Delta G_{580\,^oC}(kJ)$
$AlCl_{(g)}+AlCl_{2(g)}=Al + AlCl_{3(g)}$	-147.6
$3AlCl_{(g)}=2Al + AlCl_{3(g)}$	-172.7
$2AlCl_{(g)}= AlCl_{2(g)} + Al$	-25.2
$AlClH_{2(g)}+1/2\ H_{2(g)}=Al +HCl+ H_{2(g)}$	-15.9
$SiH_3Cl_{(g)}=Si+HCl_{(g)}+H_{2(g)}$	-35.2

Por difracción de rayos X, se han identificado las fases que forman el recubrimiento de Al-Si sobre el acero HCM-12A. En los recubrimientos depositados sobre ambos aceros para las diferentes temperaturas estudiadas, se han podido identificar los siguientes compuestos: A 520 ºC, se identificaron los principales picos de difracción pertenecientes al sustrato y al compuesto intermetálico Fe_2Al_5 y para 550 y 580 ºC, además de estos dos fases, además fueron encontrados algunos picos de difracción pertenecientes al compuesto intermetálico $FeAl_3$.

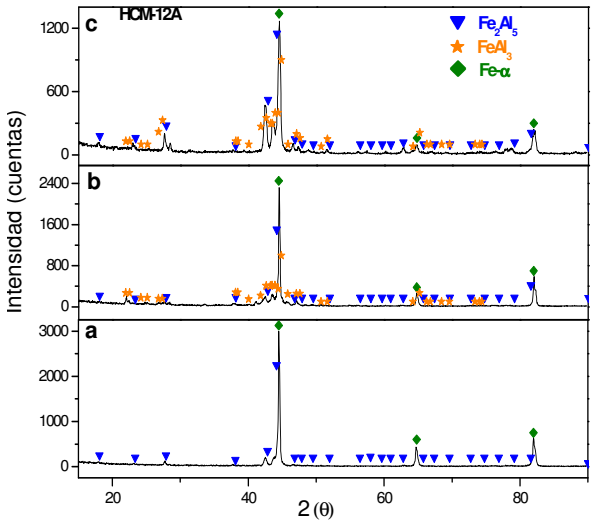


Figura 2. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520ºC, b) 550ºC, c) 580 ºC.

En la figura 3 se presentan las micrografías de las secciones transversales de los recubrimientos de Al-Si, depositados sobre el acero HCM-12A, para las temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 90 minutos. En la tabla 3 se muestra la variación de los espesores de la capa de Al-Si en función de la temperatura de deposición. En la tabla 3, se observa que para los recubrimientos de Al, con el aumento de la temperatura se produce un incremento del espesor [15]. Por otro lado, en los recubrimientos de Al-Si, se determino que el espesor de estas capas es inferior al obtenido para los recubrimientos de Al. En estos recubrimientos también se observa que al incrementar la temperatura desde 520 a 550 °C, se produce un incremento del espesor del recubrimiento. Sin embargo, al aumentar la temperatura de depósito desde 550 a 580 °C la variación del espesor es mínima. Esté comportamiento posiblemente asociado a que la co deposición de Al-Si, permite la formación de los compuestos intermetalicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. En los cuales, el Si esta en solución sólida con estos compuestos y hacen que la estructura sea más compacta y esto ocasiona que se dificulten los procesos de difusión y debido a esto el crecimiento de estas capas el menor que la de los recubrimientos de Al.

Tabla 3. Espesores promedio de la capa de Al-Si depositada sobre el acero HCM-12A en comparación con la capa de Al [15], para diferentes temperaturas y un tiempo de depósito de 90.

	HCM-12 A		
Recubrimiento	*Temperatura ° C*		
	520	550	580
Al	3,5µm	6,4µm	9,5µm
Al-Si	1,1µm	2,5µm	2,4µm

Por otro lado, el análisis puntual y los perfiles en línea representados en estas figuras, se puede ver que el recubrimiento formado sobre la superficie del acero para cada una de las temperaturas estudiadas está formado por: En el recubrimiento obtenido a 520 ºC el contenido de Al es de 62% at, Fe, es de 24 % at, el de Cr es de 4,4% at, y el de Si es de 4,7% at aproximadamente. Por lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX se sugiere que la capa está formada por Fe_2Al_5 con la incorporación de Si y Cr y podría presentar la siguiente estequiometría $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$. En los recubrimientos obtenidos tanto a 550 como a 580 ^{0}C se aprecian dos zonas: una interna formada por el compuesto $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$ y el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})_3$ identificado por DRX como $FeAl_3$.

©2013 Universidad Simón Bolívar

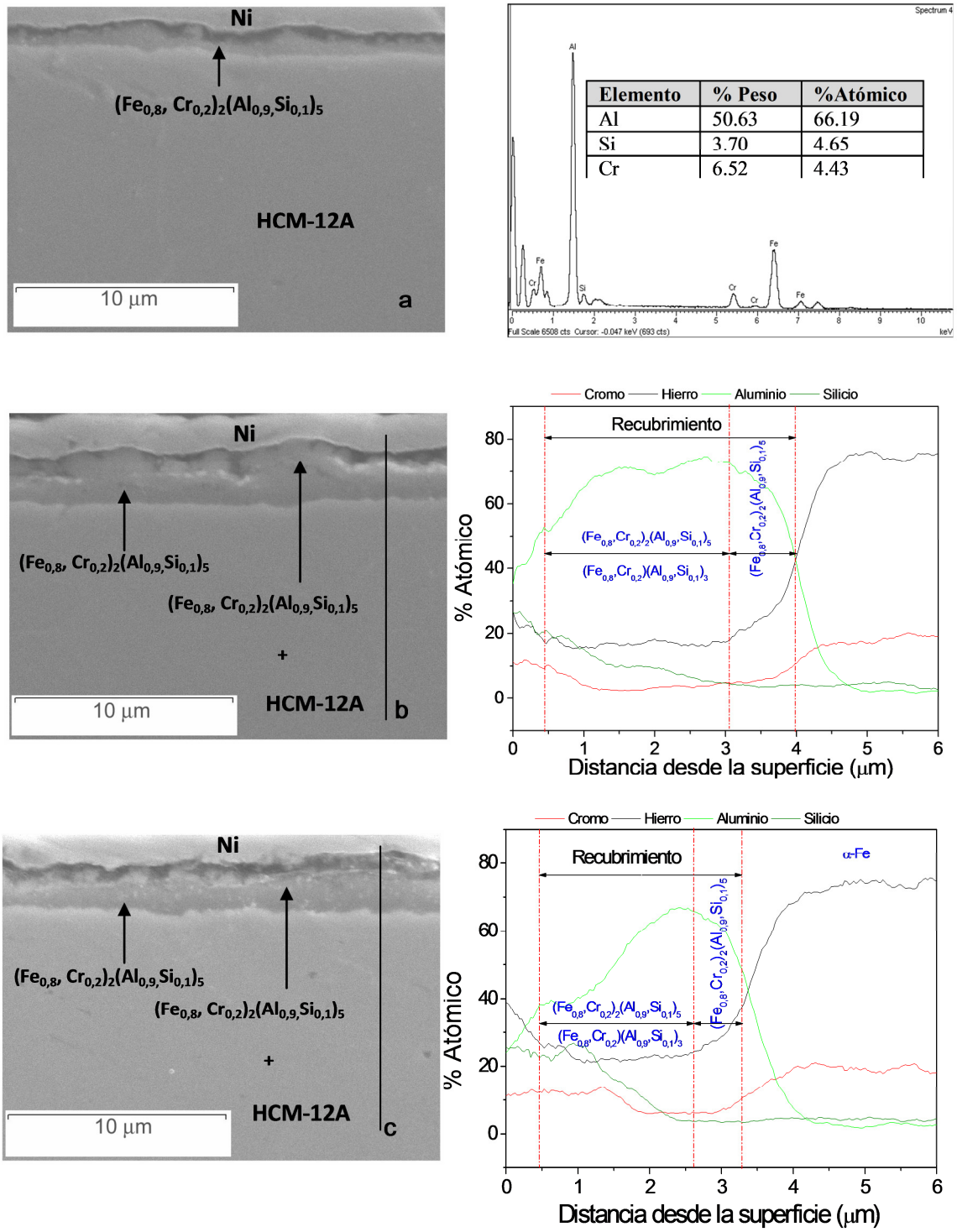


Figura 3. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520 ºC, b) 550 ºC y c) 580 ºC.

En los perfiles también se observa que se ha producido la incorporación de Cr y Si en la estructura cristalina de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. De acuerdo, a los análisis realizados y al compararlos con recubrimientos de Al obtenidos bajos similares condiciones de deposito[15], se sugiere que como consecuencia de la incorporación de estos elementos en la estructura cristalina del Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$ se produce un menor crecimiento de la capa de recubrimiento debido a que se dificulta la difusión de Al a través de la capa de Fe_2Al_5. El Si y el Cr se encuentran en solución sólida dentro de la red cristalina de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ y no afectan sustancialmente su estructura cristalina [16, 17].

Los resultados experimentales permitieron confirmar la formación de fases ricas en Al (Fe_2Al_5 y $FeAl_3$) que habían sido predichas por la simulación. Estas especies presentan una alta probabilidad de formarse bajo estas condiciones de deposición que fueron usadas para la obtención de los recubrimientos de Al-Si. Por el contrario, el FeSi no ha sido determinado experimentalmente, debido a que el Si es soluble en estos compuestos intermetálicos y esta en solución sólida. Por lo que se sugiere que esta es posiblemente una de las principales razones por las que no se ha formado dicho compuesto.

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión de estos materiales, en la figura 4 se presenta un gráfico comparativo de la variación de masa con el tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con Al-Si. En el gráfico, se puede observar que la variación de la masa en función del tiempo de los aceros sin recubierto. En ella se aprecia que el acero sin recubrimiento sufre un fuerte incremento en su masa en las primeras 50 horas de ensayo, luego el acero se estabiliza debido a la formación de una capa de oxido protectora que reduce la tasa de oxidación. Por otro lado, para el caso de las muestras recubiertas, se observa que el incremento de la masa es muy pequeño comparada con las muestras sin recubrir. Esto es debido al efecto benéfico tienen estos recubrimientos, que impide la oxidación del material. Ya que el recubrimiento permite la formación de una capa de óxido protectora que actúa como barrera de difusión retardando de esta forma la oxidación del material.

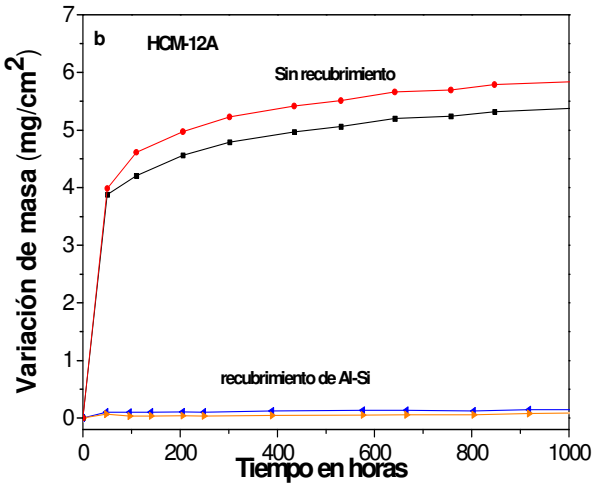


Figura 4. Variación de masa en función del tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con Al-Si

4. CONCLUSIONES

La simulación con el software Thermocalc ® ha permitido ha permitido identificar cuáles son los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas entre 300 a 700 ºC y en las condiciones de simulación usadas los precursores de aluminio son: $AlCl_3$, Al_2Cl_6, AlCl, $AlCl_2H$, $AlClH_2$ y el de Si es: SiH_3Cl.

Los recubrimientos de Al-Si depositados sobre el acero HCM-12A tienen un espesor aproximado de 1.1 µm para una temperatura de 520 ºC, 2.5 µm, para 550 ºC y 2,4 µm. Por lo que, de acuerdo a estos resultados se sugiere que el posible mecanismo de crecimiento de las capas en la etapa inicial del proceso deposición es por reacción difusión. Posteriormente debido a la incorporación de Si y Cr en la red cristalina del Fe_2Al_5, se dificulta la difusión de los átomos de Al a través de la capa de Fe_2Al_5 disminuyendo la velocidad de crecimiento de la misma. Por lo que, esto indica que hay un cambio de mecanismo en el crecimiento de la capa, el cual va estar gobernado por los procesos de difusión de Al a través de las capas de recubrimiento.

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión de estos recubrimientos se puede concluir que los recubrimientos de Al-Si ejercen un efecto positivo en estos aceros, ya que permiten aumentar su resistencia a la oxidación en casi un orden de magnitud en atmósferas con altos contenidos de vapor de agua.

©2013 Universidad Simón Bolívar

5. REFERENCIAS

[1]. Zurek J, Michalik M, Schmitz F, Kern TU, Singheiser L, Quadakkers. Oxid Met 2005; (63): 401-422.

[2]. Ennis PJ, Zielinska-Lipiec A, Wachter O, Czyrska-Filemonowicz A. Acta Mater 1997; (45):4901-4907.

[3]. Rohr V. Developpment de Revestements Pour les Aciers d´echangeurs Thermiques et Amelioration de Leur Resistance a la Corrosion en Enviromennement Simulant les Fumees de Combustion de Charbon, Tesis PhD. Toulouse(Francia): Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.

[4]. Tokei Z, Viefhaus H, Grabke HJ. Appl Surf Sci 2000;(165):23-33.

[5]. Young DJ, Pint BA. Oxid Met 2006;(66):137-153.

[6]. Castañeda SI, Bolívar FJ, Pérez FJ. Oxid Met 2010 74 (1-2): 61-78.

[7]. Pérez FJ, Castaneda SI. Oxid Met 2006; 66(5-6): 231-251.

[8]. Agüero A, Muelas R, Scarlin B, Knoedler R. Coating for Steam Power Plants under Advanced Condictions. En: lecomte / beekers, M Carton, Shubert F, Ennis PJ, editors. 7th Liège Conference for Advanced Power Engineering. Liège belgium: Julich, Ennergy Technology series, 2002.

[9]. Voudouris N, Christoglou C, Angelopoulos GN. Surf Coat Tech 2001; (141):275-282.

[10]. Xiang ZD, Burnell-Gray JS, Datta PK. J Mater Sci 2001;(36):5673-5682.

[11]. Xiang ZD, Zeng D, Zhu CY, Rose SR, Datta PK. Corros Sci 2011;(53):496-502.

[12]. Kim MT, Jung JS. Surf Coat Tech 2002;(161):218-223.

[13]. Luo JH, Zhang Q, Song FB. Comp Mater Sci 2004;(31):220-224.

[14]. Pérez FJ, Hierro MP, Carpintero MC, Bolivar FJ. Surf Coat Tech 2004;(184):361-369.

[15]. Bolívar FJ. Evaluación del Comportamiento a Elevadas Temperaturas de Recubrimientos de Al, Si y de A1 modificado con Si y Hf Depositados mediante CVD-FBR sobre Aceros Ferrítico-Martensíticos (9-12% Cr). Tesis PhD. Madrid(España): Universidad Complutense de Madrid, 2007.

[16]. Sanjurjo A, K Laud, Wood B. Surf Coat Tech 1992;(54/55):219-223.

[17]. Maitra T, Gupta SP. Mater Charact 2002;(49):293-311.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

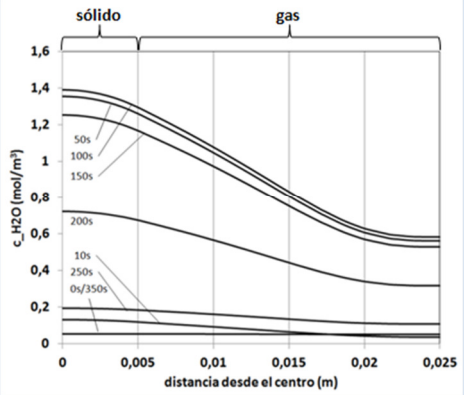
www.rlmm.org

MODELAMIENTO DE LAS REACCIONES DE REDUCCIÓN DURANTE LA SINTERIZACIÓN DE HIERROS PULVIMETALÚRGICOS (PM)

Pablo Ortiz[1*], *Cesar Navarro*[1]

Departamento de Ingeniería Química. Carrera 1E N°19A-40. Edificio Mario Laserna. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.

** e-mail: portiz@uniandes.edu.co*



RESUMEN

Este trabajo estudia las interacciones sólido-gas durante la sinterización de hierros pulvimetalúrgicos integrando balances de momentum, energía y masa en un modelo no-estacionario. La consolidación de un compacto pulvimetalúrgico requiere la eliminación de los óxidos nanométricos que recubren las partículas. Teóricamente, esto se logra mediante el ajuste de la composición de la atmósfera de entrada al reactor, de tal forma que a la temperatura de proceso se asegure la reducción. En el caso de atmósferas basadas en mezclas N_2/H_2, con niveles residuales de H_2O, la capacidad reductora depende del cociente entre las presiones parciales de hidrógeno y agua. Sin embargo, la composición real de la atmósfera en el interior de una pieza porosa es difícil de predecir dado que el agua que se produce durante la reducción incrementa puntualmente la relación pH_2O/pH_2. Este estudio propone una metodología para el desarrollo de modelos que permitan evaluar la degradación local de la atmósfera y calcular el tiempo necesario para que se lleven a cabo las reacciones de reducción en un compacto pulvimetalúrgico. Se desarrolló un caso de estudio para la reducción de wüstita sobre hierro y se evaluó la influencia que la temperatura del sólido y el flujo del gas de entrada tienen en el proceso.

Palabras Claves: modelamiento multifísico, hierros pulvimetalúrgicos, óxidos superficiales, sólido poroso.

MODELING REDUCTION REACTIONS DURING SINTERING OF POWDER METALLURGY IRONS

ABSTRACT

In this study solid-gas interactions during sintering of powder metallurgy (PM) irons are simulated by coupling mass, heat, and momentum phenomena in a non-stationary model. The consolidation of a PM compact requires the elimination of the nanometric oxides covering the particles. Theoretically this is achieved by adjusting the inlet atmosphere composition to guarantee thermodynamically reductive values at the processing temperature. That depends on the quotient of hydrogen and water partial pressures when N_2/H_2 mixtures are employed. However the actual atmosphere composition inside the porous part is not easy to predict because water produced during reaction can locally increases the pH_2O/pH_2 value. This work proposes a methodology to study the effects of local atmosphere degradation on reduction times. The influence of compact temperature and external gas velocities during the processing of the iron/wüstite system was evaluated.

Keywords: multiphysics modeling, powder metallurgy irons, surface oxides, porous solid.

Recibido: 10-04-2012 ; **Revisado:** 31-07-2012
Aceptado: 03-08-2012 ; **Publicado:** 13-08-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 233-243

1. INTRODUCCIÓN

La pulvimetalurgia (PM) es una de las tecnologías más importantes en la fabricación masiva de piezas pequeñas y de geometrías complejas. El proceso consiste en la compactación de una masa de polvos metálicos, con la composición deseada, y el posterior tratamiento de sinterización de la pieza porosa (compacto). Sin embargo, para que los procesos de difusión en estado sólido - necesarios para la formación de cuellos y la consolidación de la pieza - se cumplan, deben eliminarse los óxidos nanométricos que de manera espontánea recubren las partículas metálicas desde el momento mismo de su fabricación [1, 2]. Como una primera aproximación, la composición del gas de proceso es responsable de las reacciones de reducción. Desde un punto de vista termodinámico, la selección de la atmósfera se hace asegurando que, a la temperatura de sinterización, la presión parcial de oxígeno, pO_2, sea inferior al valor establecido por el equilibrio químico entre el óxido más estable y su respectivo metal [3, 4]. Para la producción industrial de piezas de hierro puro (e.g., magnetos), o aleaciones de hierro de alto desempeño (e.g., aceros inoxidables de bajo carbono), las atmósferas de hidrógeno o las mezclas nitrógeno/hidrógeno, con niveles residuales de agua, son muy utilizadas y en este caso la pO_2 está relacionada con el cociente pH_2O/pH_2. Cuando las aleaciones, o las atmósferas de proceso contienen carbono en cantidades significativas el cociente pCO_2/pCO en la atmósfera es también determinante en la eliminación de los óxidos superficiales [4].

Este estudio se centra en sistemas sin carbono y evalúa las consecuencias de la degradación local de la atmósfera en el desarrollo de las reacciones de reducción. Esta degradación es en principio posible debido a la producción de agua y a una lenta eliminación de la misma a través del sólido poroso. De este modo la relación pH_2O/pH_2 se incrementa temporalmente y puede desacelerar o detener los procesos de reducción en el interior de la pieza, aunque en su exterior las condiciones se mantengan favorables gracias a una rápida salida del agua. En el campo de la pulvimetalurgia no existen muchos trabajos que analicen estos fenómenos. La reducción de los óxidos durante la sinterización de hierros y aceros ha sido evaluada experimentalmente de forma global, destacándose en particular los trabajos con espectroscopía de masas de Danninger et al. [5]. Estos estudios analizan la respuesta de todo el compacto y señalan los ciclos de producción y eliminación de agua durante la fase de reducción. Por otra parte, observaciones experimentales de carácter local se hicieron a partir del estudio e identificación de inclusiones/óxidos internos presentes en las partículas de un hierro de bajo cromo [6]. Ese estudio demostró que, cuando las densidades de compactación eran relativamente altas (bajas porosidades y permeabilidades), la pieza presentaba las inclusiones referidas en el centro mientras que el exterior estaba libre de ellas. De este modo los efectos de la degradación de la atmósfera debido a la producción y difícil eliminación del agua se hicieron evidentes de manera cualitativa. Finalmente, como antecedente directo del presente trabajo, se encuentra un estudio teórico que calculó mediante modelamiento estacionario en 2D los perfiles de concentración de agua y las velocidades de reducción a diferentes temperaturas de proceso y flujos de gases [7] encontrando en algunos casos diferencias importantes entre la composición de la atmósfera en el exterior e interior del compacto.

Este trabajo profundiza en el enfoque teórico y extiende por primera vez el análisis de estos fenómenos hacia condiciones no-estacionarias. Se propone aquí una metodología para la articulación de modelos teóricos que permitan evaluar las consecuencias de los gradientes de la composición de la atmósfera durante la fase de reducción. Se evalúa posteriormente un caso de estudio para la reducción de la wüstita en un sólido poroso de hierro modificando algunos parámetros de proceso.

2. ESTRUCTURACIÓN DEL MODELO Y CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1 Caracterización de procesos locales y efectos macroscópicos

El estudio de fenómenos locales durante la reducción de óxidos en un hierro poroso difícilmente puede ser abordado y cuantificado de forma experimental. Dependiendo del proceso de fabricación y la aplicación deseada, las partículas irregulares que forman el compacto de hierro tienen tamaños entre 5 y 100 micrómetros, mientras que los óxidos que las recubren tienen unos pocos nanómetros de espesor [2]. La red de poros es también irregular y el volumen total de poros y la permeabilidad del compacto dependerá

©2013 Universidad Simón Bolívar

principalmente de la presión de compactación de la probeta. El proceso de consolidación se puede simplificar en dos etapas que se ilustran en la Figura 1: en la primera, la atmósfera penetra el compacto e inicia la reducción de los óxidos superficiales, barreras para la difusión; en la segunda, se produce la sinterización en fase sólida y el desarrollo de "cuellos" entre las partículas en contacto [1, 2].

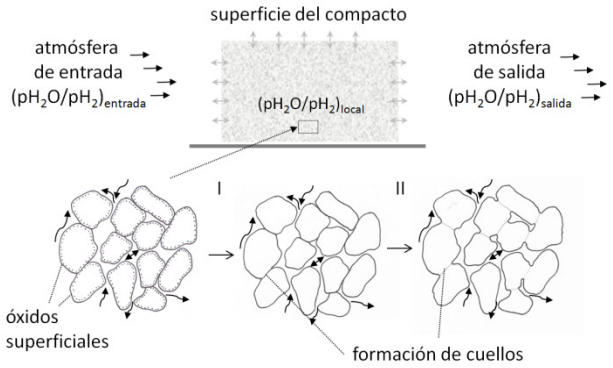


Figura 1. Consolidación de un compacto poroso. Etapa I: reducción. Etapa II: sinterización.

Se espera que estas etapas inicien y finalicen en momentos distintos en función de la posición dentro del compacto. Esto último debido a la modificación puntual del cociente pH_2O/pH_2 por el plausible desbalance entre las velocidades de producción y eliminación del agua. El cociente pH_2O/pH_2 tiene influencia directa en la termodinámica y cinética de la reducción (ver sección siguiente) y por tanto esta se ve favorecida en zonas ubicadas cerca a la superficie del compacto gracias a la relativamente rápida salida del agua, y a la intensa renovación de la atmósfera. Mientras que la respuesta global del compacto se mide fácilmente, a través de los cambios en la composición de la atmósfera a la salida del reactor en función del tiempo, los fenómenos locales no pueden ser monitoreados de forma experimental.

En el intento de estudiar en detalle estos fenómenos, el modelamiento se perfila como una herramienta de interés. Sin embargo, para que puedan obtenerse resultados representativos, la estructuración y alimentación del modelo debe integrar coherentemente diferentes aspectos, los cuales se discuten a continuación y se resumen en la Figura 2. La estructura metodológica establece 3 niveles fundamentales de información: 1) Geometría del sistema sólido-reactor y definición de parámetros de proceso. 2) Selección de ecuaciones constitutivas del modelo. 3) Parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas y de transporte. Si bien el primer nivel se puede definir con cierta facilidad, el segundo tiene como punto crítico la selección de un modelo que describa adecuadamente los procesos de transporte en el interior de un sólido poroso. La ecuación de Darcy y la modificación planteada por Brinkman incluyen los parámetros porosidad y permeabilidad y son alternativas de interés en la medida que no existen modelos específicos para los compactos de hierros pulvimetalúrgicos.

El tercer punto tiene como elemento fundamental la cuantificación de las cinéticas de reducción responsables de la producción de agua. Debido a las características únicas de los óxidos presentes en los materiales PM, la investigación experimental debe desarrollarse sobre los polvos aislados. Dado que se presupone una degradación de la atmósfera de proceso, las cinéticas deben evaluarse en función de la composición de la atmósfera y su contenido residual de agua. El uso de la técnica TPR (temperature programmed reduction) resulta adecuada en la medida en que reduce cantidades pequeñas de polvo suelto bajo flujos fuertes de gases reductores evitando que el agua generada modifique las condiciones de reacción [6, 8].

El trabajo que aquí se presenta analiza un caso de estudio para la reducción de un óxido simple bajo condiciones no-estacionarias. A continuación se describe la estructura del modelo y se detalla la información teórica y experimental que lo soporta.

2.2 Modelo para la reducción de wüstita en un sólido poroso

Los procesos de reducción fueron investigados sobre un sólido poroso situado en el centro de un reactor continuo de sección rectangular. El análisis se desarrolla en 2D lo cuál es válido para geometrías en las que la relación altura/ancho de la sección de entrada del reactor tiene valores elevados, disminuyendo la influencia de los efectos laterales y simplificando la interpretación de los resultados. Esta geometría representa además el caso de muchos de los hornos de cinta típicos en la industria PM [2]. Del mismo modo se estableció una relación longitud/altura elevada permitiendo el desarrollo completo de la dinámica de flujo de gases. Como plataforma de modelamiento se utilizó el software

©2013 Universidad Simón Bolívar

COMSOL Multiphysics 4.2. La sección superior del reactor (simetría longitudinal), las parámetros geométricos y de mallado, y la definición de las fronteras se resumen en la Figura 3 y en la Tabla 1.

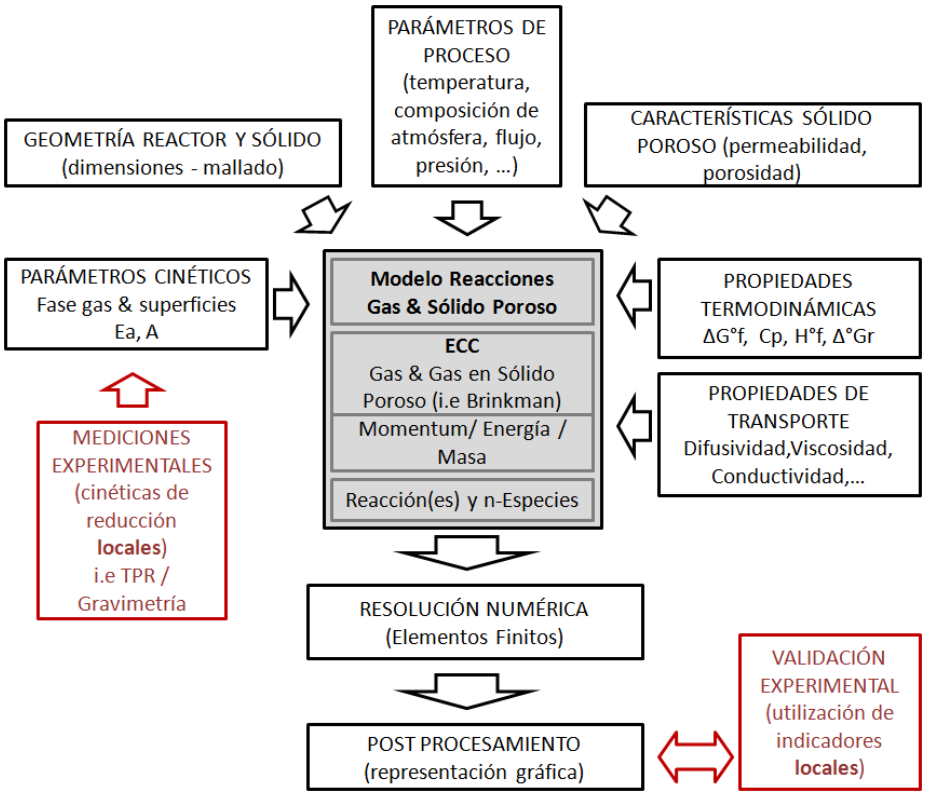


Figura 2. Estructura metodológica y articulación del modelo para el estudio de las reacciones de reducción en sólidos porosos (ECC: ecuaciones constitutivas).

Tabla 1. Características geométricas del sistema y mallado.

Característica	*Valor / tipo*
Geometría	2D rectangular
Simetría	2D axial
Longitud del reactor	0,30 m
Altura del reactor	0,025 m (medio)
Longitud del sólido poroso	0,02 m
Altura del sólido poroso	0,005 m (medio)
Tipo de elementos	Triangulares

El modelo resuelve las ecuaciones acopladas de momentum, energía y masa en estado no-estacionario. El transporte de masa se describe por medio de los fenómenos de convección y difusión (ecuación 1). La transferencia de calor por conducción y convección sin elementos radiantes (ecuación 2). El flujo laminar débilmente compresible se resuelve por Navier-Stokes (ecuación 3) para toda la región continua de fase gas. Este tipo de flujo fue seleccionado frente al régimen turbulento, también frecuente en hornos industriales, porque permite analizar de forma directa los efectos que las dimensiones y geometría del sólido tienen en la composición de la atmósfera a su alrededor.

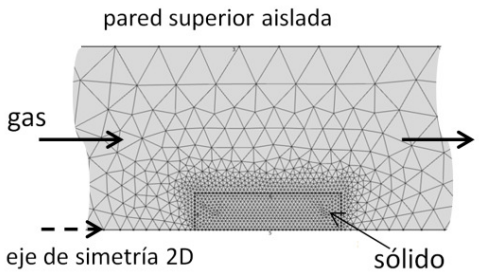


Figura 3. Detalle del mallado alrededor del sólido poroso.

$$\frac{\delta c\_i}{\delta t} + \nabla . (-D_i \nabla c\_i) + u . \nabla c\_i = r_i \qquad (1)$$

$$\rho C_p \frac{\delta T}{\delta t} + \rho C_p u . \nabla T = \nabla . (K \nabla T) \qquad (2)$$

$$\rho \left(\frac{du}{dt} + (u . \nabla) u \right) = \nabla . \left[-p\, I + \eta (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\eta}{3} (\nabla . u) I \right] \qquad (3)$$

La modificación de la ley de Darcy propuesta por Brinkman (ecuación 4) es utilizada para los cálculos en el interior del sólido poroso.

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left(\frac{du}{dt} + (u . \nabla) \frac{u}{\varepsilon} \right) = \nabla . \left[-p\, I + \frac{\eta}{\varepsilon} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\eta}{3\varepsilon} (\nabla . u) I \right] - \left(\frac{\eta}{\kappa} \right) u \qquad (4)$$

En las ecuaciones anteriores: r_i velocidad de reacción de cada especie; c_i, concentración molar de la especie i; D_i, coeficiente de difusión de la especie i en el gas portador ($m^2.s^{-1}$); η, viscosidad del fluido (Pa.s); u, vector velocidad; ρ, densidad del gas portador ($kg.m^{-3}$); p, presión (Pa); K, conductividad térmica del gas ($W.m^{-1}.K^{-1}$); ε, porosidad del compacto (adimensional); κ, permeablidad del compacto (m^2). En este estudio la porosidad se fijó a partir de una permeabilidad deseada [7], y un tamaño de partícula promedio d (m), utilizando la relación presentada por Leong et al [9]:

$$\kappa = \frac{d^2.\varepsilon^2}{150(1-\varepsilon)^2} \qquad (5)$$

La atmósfera de entrada al reactor es una mezcla H_2/N_2, con cantidad residual de agua, y la composición se define a partir de las concentraciones molares c_H_2 y c_H_2O ($mol.m^{-3}$). El balance es nitrógeno y la concentración molar total se obtiene con la ley de gas ideal. Para todos los cálculos de momentum y energía el N_2 es considerado como gas portador, y por tanto se utilizaron únicamente sus propiedades. La reacción analizada es la reducción de la wüstita:

$$FeO(s) + H_2(g) \leftrightarrow Fe(s) + H_2O(g)$$

La constante de equilibrio Q_{eq} se relaciona con la energía estándar de reacción, ΔG°_r. Considerando gas ideal y tomando los sólidos como puros (actividad=1) se tiene:

$$Q_{eq} = e^{\frac{-\Delta G_r^\circ}{R.T}} = \left(\frac{pH_2O}{pH_2} \right)_{eq} \qquad (6)$$

De este modo se puede conocer a cada temperatura cuál es la relación pH_2O/pH_2 de equilibrio [4], que a su vez es igual a la relación de concentraciones molares volumétricas, c_H_2O/c_H_2. La comparación entre el cociente local e instantáneo de la atmósfera con respecto al cociente de equilibrio permitirá saber si se favorece o no la reducción de los óxidos. Por otra parte la velocidad de reacción, considerando reducción y oxidación, se plantea como una expresión de segundo orden:

$$r = k_{red}.f_{sup}.\, c\_FeO.\, c\_H_2 - k_{ox}.\, f_{sup.}\, c\_Fe.\, c\_H_2O \qquad (7)$$

r se expresa en $mol.m^{-3}.s^{-1}$ y se refiere a la producción de agua; k_{ox} y k_{red} son las constantes de velocidad de reacción ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$) determinadas por la ecuación de Arrhenius. Los moles de wüstita y hierro en superficie, c_FeO y c_Fe ($mol.m^{-2}$) respectivamente, se toman como constantes e iguales entre sí en este trabajo. Estos valores se calculan con la ecuación 7 a partir del número por unidad de área de átomos de hierro, o moléculas de wüstita, en una estructura cúbica ideal de tamaño de red *a* (m). El factor f_{sup} (m^{-1}) permite la transformación a las unidades volumétricas empleadas en las ecuaciones de transferencia de masa de especies diluidas (ecuación 1). Este se obtiene a partir de la superficie específica de las partículas sueltas, S_s ($m^2.g^{-1}$), y la densidad aparente del compacto ρ_{ap} ($g.m^{-3}$).

$$c\_Fe = c\_FeO = \frac{1}{a^2.N_{avogadro}} \qquad (8)$$

$$f_{sup} = S_s.\rho_{ap} \qquad (9)$$

El factor pre-exponencial (A_{red}) y la energía de activación (E_{red}) para la reducción fueron obtenidos

©2013 Universidad Simón Bolívar

a partir de estudios TPR sobre óxidos de hierro [10]. Con estos valores y el criterio de equilibrio químico (r=0) es posible obtener las velocidades de oxidación: el cociente c_H_2/c_H_2O se fija a partir de la constante de equilibrio a cada temperatura (ecuación 6) y el k_{ox} es calculado a partir de la ecuación 7; posteriormente, por medio de un diagrama tipo Arrhenius, se encuentran los valores cinéticos A_{ox} y E_{ox} para la oxidación. El modelo considera localmente una cinética lineal para la reducción: los valores c_Fe y c_FeO se asumen como constantes y por tanto no se tienen en cuenta fenómenos asociados a difusión en fase sólida, a nucleación, o a la disminución del radio de las partículas; esta simplificación es razonable, en tanto que se trata de polvos con óxidos superficiales de espesor nanométrico, pero deberá ser contrastada experimentalmente.

En este punto es necesario definir la condición de eliminación de dichos óxidos en cada punto del compacto y para esto es conveniente definir una concentración volumétrica inicial de oxígeno atómico. Esta concentración se identifica como C_{tot} ($mol.m^{-3}$) y se puede obtener experimentalmente a partir de un análisis de elementos químicos del polvo de interés. La fracción en peso de oxígeno, x_O, multiplicada por la densidad aparente del compacto y dividida por el peso atómico del oxígeno M_O ($kg.mol^{-1}$) permite obtener la concentración volumétrica total antes de iniciarse el proceso de reducción:

$$C_{tot} = \frac{x_O \cdot \rho_{ap}}{M_O} \qquad (10)$$

La integral de la velocidad de reacción, ecuación 7, entre el tiempo cero y un tiempo t de proceso es la cantidad total de oxígeno eliminado por metro cúbico. Cuando se alcanza el valor C_{tot} en un punto específico del compacto, la reducción se detiene. Esta condición de agotamiento local es la que se estudia a través de un modelo no-estacionario. En el caso en que C_{tot} es ilimitado, desaparece la condición de temporalidad y el modelo alcanza condiciones estables, idénticas a las descritas por un modelo estacionario [7]. Los dos casos se analizan en la sección de resultados.

Las ecuaciones anteriores permiten estructurar el modelo. Con respecto a las propiedades del sistema polvo/compacto, la asignación de valores para cada uno de los parámetros necesarios se hizo tomando como referencia datos reales, en algunos casos aproximados, provenientes de distintas fuentes y distintos materiales. Esto debido a la falta en la bibliografía de una caracterización completa para algún tipo particular de polvo/compacto de hierro pulvimetalúrgico (e.g., referencia comercial). Por ejemplo, la permeabilidad seleccionada proviene de estudios anteriores sobre cobre [9] y fija un valor de la porosidad (ecuación 5). Por otra parte, la cantidad de oxígeno se obtiene asumiendo un compacto de hierro con densidad correspondiente al 90% del valor intrínseco. En la medida en que se desarrollen integralmente esos estudios, el modelo permitirá una descripción más real del proceso de reducción. Los parámetros seleccionados se presentan en la Tabla 2, incluyendo coeficientes de transporte, constantes cinéticas y variables de proceso. Para el flujo de gas y la temperatura del sólido se señalan los rangos evaluados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estado Estable

Esta sección analiza el caso en el que los óxidos superficiales no se agotan y se obtienen por tanto condiciones estables. Los resultados que se presentan en este trabajo describen principalmente los fenómenos que ocurren en el interior y en los alrededores inmediatos del sólido poroso, ubicado en el centro del reactor. Sin embargo, el perfil de velocidades que se desarrolla desde la entrada de los gases al reactor, pasando por el sólido, y normalizándose posteriormente, es determinante en la definición de la distribución de energía y masa.

Para ilustrar estos efectos las Figuras 4 y 5 muestran la distribución de velocidades y temperaturas a 2 condiciones distintas de flujo de entrada de gases y a una T_{sus} de 1400 K. Algunas observaciones importantes son las siguientes:

- A altas velocidades el efecto de sombra producido por el sólido es más acentuado y se extiende hacia la salida del reactor.

- El espesor de la capa límite, en ciertos puntos del sólido, disminuye con el incremento en la velocidad de entrada evidenciándose el efecto convectivo.

- A bajas velocidades la distribución de temperatura se da principalmente por fenómenos conductivos mientras que a altas predominan los convectivos.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Tabla 2. Variables y expresiones del modelo.

Variable	*Símbolo/Unidades*	*Valor(es)/Expresión*	*Ref/Ecuación*
Propiedades y composición de la atmósfera			
Viscosidad dinámica	$\eta[Pa.s]$	$3{,}00.10^{-7}T^{0{,}713}$	[11]
Velocidad del gas de entrada	$U_0[m.s^{-1}]$	0,001 a 1	
Presión (constante)	$p[Pa]$	101325	
Conductividad térmica	K$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	$3{,}32.10^{-4}T^{0{,}713}$	
Temperatura de entrada del gas	$T_{Ent}[K]$	300	
Calor específico	$C_p[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	$polinómico\ f(T)$	[11]
Coeficiente adiabático	γ	1,4	
Concentración H_2 entrada	$c^{0}_{-H_2}[mol.m^{-3}]$	$4{,}464\ (11\%vol)$	
Concentración H_2O entrada	$c^{0}_{-H_2O}[mol.m^{-3}]$	$4{,}464.10^{-2}(0{,}11\%vol)$	
Propiedades de transporte de especies diluidas			
Difusividad N_2-H_2	$D_{H_2}[m^2.s^{-1}]$	$(4{,}16.10^{-4}T^{1{,}72})/p$	[11]
Difusividad N_2-H_2O	$D_{H_2O}[m^2.s^{-1}]$	$(1{,}46.10^{-4}T^{1{,}72})/p$	[11]
Propiedades del polvo y compacto			
Permeabilidad (Brinkman)	$\kappa[m^2]$	1.10^{-11}	[7, 9]
Porosidad compacto (Brinkman)	ε	0,6	Ecuación 5
Diámetro medio de partícula	d$[m]$	25.10^{-6}	
Densidad aparente (compacto)	$\rho_{ap}[g.m^{-3}]$	$7{,}1.10^{6}$	
Tamaño de red en superficie: Fe, FeO	a$[m]$	$1{,}5.10^{-9}$	[12]
Moles en superficie (polvo): Fe, FeO	c_Fe, c_FeO $[mol.m^{-2}]$	$7{,}3.10^{-7}$	Ecuación 8
Superficie específica (polvo)	$S_s[m^2.g^{-1}]$	2	[2]
Factor de conversión	$f_{sup}\ [m^{-1}]$	$1{,}4.10^{7}$	Ecuación 9
Fracción másica de oxígeno (polvo)	x_o	2.10^{-3}	
Concentración de oxígeno at. (compacto)	$C_{tot}[mol.m^{-3}]$	∞ y 887	Ecuación 10
Temperatura de sustrato (sólido)	$T_{Sus}[K]$	800 a 1600	
Parámetros cinéticos			
Factor pre-exponencial para reducción	$A_{red}[m^3.mol^{-3}.s^{-1}]$	600	[10]
Energía de activación para reducción	$E_{red}[J.mol^{-1}]$	85700	[10]
Factor pre-exponencial para oxidación	$A_{ox}[m^3.mol^{-3}.s^{-1}]$	88,68	
Energía de activación para oxidación	$E_{ox}[J.mol^{-1}]$	58344	

©2013 Universidad Simón Bolívar

- Para efectos prácticos, en el interior del sólido, la temperatura se puede considerar homogénea e igual a la T_{sus} fijada; la velocidad del gas es igual a cero.

Las consecuencias en la distribución de masa alrededor del sólido se analizan en estado estable para una determinada velocidad de entrada U_o=0,01 $m.s^{-1}$ y temperatura de sustrato T_{sus}=1400 K. La Figura 6 muestra un mapa de concentración de agua a esas condiciones. La atmósfera de proceso ingresa por el lado izquierdo con una concentración $c^{\circ}\_H_2O$=0,04464 $mol.m^{-3}$ (0,11% en volumen), pero alrededor del sólido la concentración aumenta localmente debido a los procesos de reducción.

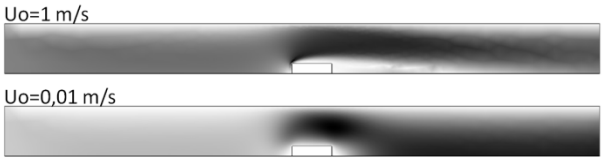


Figura 4. Distribución de velocidades en el reactor tubular para U_0: 0,01 y 1 $m.s^{-1}$. T_{sus}:1400 K. Color oscuro indica valores altos.



Figura 5. Distribución de temperaturas en el reactor tubular para U_0: 0,01 y 1 $m.s^{-1}$. T_{sus}:1400 K. Color oscuro indica valores altos.

La Figura 7 muestra cómo los perfiles de concentración de agua en el interior del sólido se modifican con la variación del flujo de entrada de gas. Los perfiles se calculan siguiendo la línea punteada de la Figura 6 que va desde el centro de la pieza porosa (punto 4) hasta la pared superior del reactor.

A mayores velocidades la eficiencia de remoción y renovación de la atmósfera es alta generando un mayor gradiente con respecto al centro y disminuyendo la degradación de la atmósfera en el interior. Cuando la velocidad del gas es baja la convección es débil y la atmósfera de proceso se degrada incluso en la región más alejada del sólido. En todos los casos los gradientes de concentración se establecen debido a que la velocidad de producción de agua es mayor al ritmo de eliminación. Por otra parte la dinámica de flujo laminar, especialmente a velocidades altas, indica que los efectos de sombra del sólido (ver Figura 4) acentúan condiciones distintas de reducción entre la parte frontal, puntos 1 y 2 en la Figura 6, y la parte posterior, puntos 5 y 6. El caso del flujo turbulento, no evaluado aquí, provocaría posiblemente una distribución homogénea de la degradación de la atmósfera alrededor de la pieza, y al mismo tiempo una mezcla más intensa con atmósfera fresca. Las consecuencias deberán analizarse en trabajos futuros.

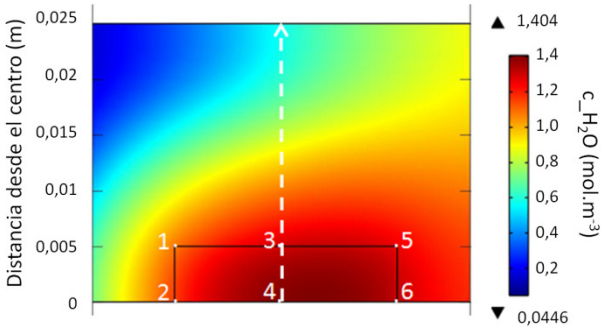


Figura 6. Detalle de c_H_2O alrededor del sólido. T_{sus}:1400 K, U_o =0,01$m.s^{-1}$. C_{tot}=∞. La línea punteada es guía para los perfiles de concentración presentados en las Figuras 7 y 8.

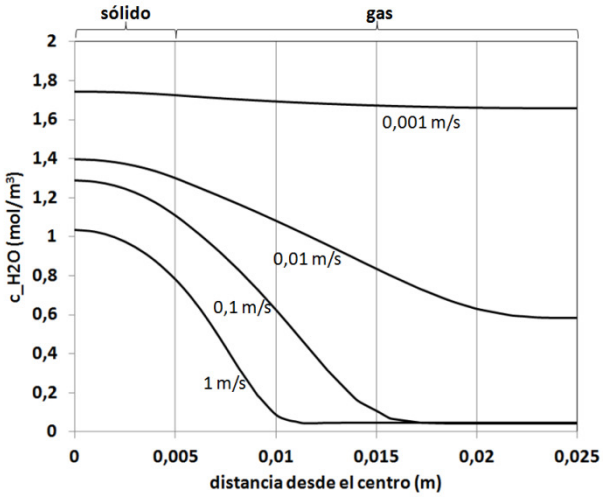


Figura 7. Perfiles de concentración a diferentes velocidades de gas de entrada ($m.s^{-1}$). T_{sus}:1400 K, estado estacionario.

3.2 Estado No-estacionario

En este caso se considera una cantidad limitada de oxígeno en el sistema definida por un Ctot=887 mol.m^{-3}. En este punto es relevante analizar el efecto del tiempo en el proceso y una primera aproximación se logra evaluando los perfiles de concentración de agua para un sólido a T_{sus} y U_o definidas. La Figura 8 señala la condición inicial t=0 s en la que c_H_2O = 0,04464 mol.m^{-3} en todo el sistema y muestra la generación del gradiente en los primeros 50 s, la fase de estabilización o estado estable que se mantiene hasta unos 150 s y la posterior fase de homogenización en la que los procesos de reducción finalizan y se regresa progresivamente a un estado igual al inicial. Como se dijo anteriormente, el incremento en la concentración de agua con respecto al contenido en el gas de entrada es consecuencia de la reducción de los óxidos y depende de la posición en el compacto y de la influencia de los alrededores.

Para mostrar este efecto se calculó en función del tiempo la velocidad de reacción en distintas regiones del compacto, en particular para los puntos 1 y 4 (ver Figura 6) que corresponden respectivamente a la esquina superior izquierda del sólido poroso y al centro del mismo. Los resultados se muestran en la Figura 9 que incluye un estudio del efecto de la temperatura del sólido en el proceso. Se confirma en primer lugar la existencia de las 2 primeras etapas discutidas anteriormente: la fase de inicio del proceso que alcanza el equilibrio en términos del balance producción/eliminación de agua; la fase estacionaria que se prolonga hasta que los óxidos locales se agotan, luego de lo cual la reacción se detiene abruptamente. Aquí debe aclararse que la finalización de la reducción en una región vecina a la estudiada tiene como efecto disminuir momentáneamente la concentración de agua y aumentar puntualmente el valor r justo antes de que este se haga igual a cero (ver Figura 9). En cualquier caso el modelo cinético planteado es de carácter local y al no existir una fase de homogenización para la velocidad de reducción, esta no se ve afectada por la cantidad de óxido remanente sino únicamente por la relación c_H_2/c_H_2O.

El hecho de que la concentración de agua disminuya gradualmente, como se observó en la Figura 8, se entiende analizando el comportamiento del punto 1 con respecto al punto 4 en la Figura 9. La ubicación en la esquina superior izquierda es altamente favorable para la reducción en la medida que la eliminación convectiva del agua es muy rápida. La velocidad de reducción depende del cociente c_H_2/c_H_2O y alcanza en ese punto el valor más alto de todo el compacto, finalizando antes la reducción local. Por el contrario el punto central solo puede eliminar agua de forma difusiva y el retardo se hace evidente. La etapa de homogenización de la concentración de agua es entonces un fenómeno global y cualquier punto del compacto mantendrá cierto nivel de degradación (e.g., punto 1), incluso si localmente la reducción ha finalizado. La degradación desaparece en un tiempo no despreciable cuando, por difusión, el agua se elimina completamente del sistema.

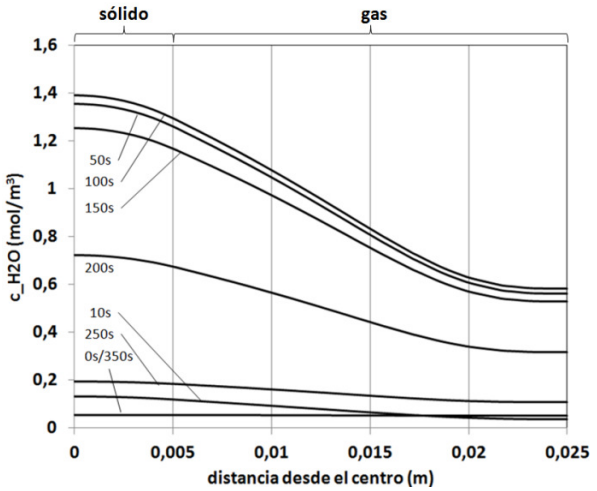


Figura 8. Perfiles de concentración a U_o=0,01 m.s^{-1} y T_{sus}=1400 K.

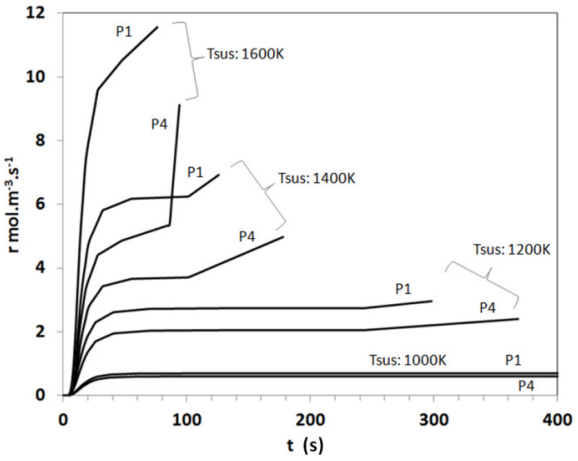


Figura 9. Velocidad de reacción en puntos 1 y 4 a distintas temperaturas. U_o=0,01 m.s^{-1} y T_{sus}=1000/1200/1400/1600 K.

Por otra parte el incremento en la temperatura aumenta la velocidad de producción de agua y tiene como consecuencia la pronta eliminación de los óxidos locales. Este resultado es esperable en reacciones tipo Arrhenius con parámetros cinéticos como los de nuestro sistema. A modo de ilustración se observa en la Figura 9 que el proceso de reducción para el punto 1 a 1200 K toma casi 300 segundos más cuando se compara con el punto 1 a 1600 K; a 1000 K los procesos se extienden por más de 20 minutos. La influencia de la temperatura también se observa en los gradientes que se establecen en el interior del compacto y son dos los efectos que deben tenerse en cuenta: por un lado la producción acelerada de agua disminuye el cociente c_H_2/c_H_2O generando variaciones importantes entre ubicación de fácil y difícil eliminación de agua; por otra parte los coeficientes de difusión se incrementan favoreciendo una rápida homogenización. Sin embargo, en nuestro caso, es posible observar que el descenso de la temperatura disminuye las diferencias entre los dos puntos analizados y a 1000 K se alcanzan condiciones homogéneas de producción de agua en todo el compacto.

Los resultados anteriores indican diferencias en los tiempos necesarios para la reducción de los óxidos en función de la posición dentro del compacto. Por tanto los tiempos efectivos del proceso de sinterización también se ven afectados produciendo, teóricamente, diferencias locales en el comportamiento mecánico de la pieza. Por otra parte las dinámicas y tendencias de reducción presentadas en este trabajo pueden cualitativamente extenderse al procesamiento de piezas PM reales, incluso con presencia de otro tipo de óxidos, siempre y cuando estos sean nanométricos, y el elemento reductor principal en el sistema sea el hidrógeno.

Algunos puntos a considerar en estudios futuros son los siguientes: incorporar geometrías complejas y otras aleaciones de interés industrial incluyendo la presencia de carbono; los sólidos porosos pueden presentar cierto grado de porosidad no conectada que impediría los procesos de difusión desde y hacia el exterior; compactos con poros y canales en la escala sub-micrométrica requieren modelos de difusión tipo Knudsen, y no molecular como el aquí empleado; en los hornos industriales el régimen puede ser turbulento lo que modifica los gradientes de concentración en la superficie de las piezas; los hornos industriales procesan un número elevado de piezas y por tanto la degradación de la atmósfera puede ser intensa; los procesos de reducción deben estudiarse bajo condiciones no isotérmicas propias de un ciclo térmico industrial con rampa de calentamiento y meseta de sinterización.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron las bases para la estructuración de una metodología teórica y experimental que permita el estudio de los fenómenos locales durante el procesamiento de hierros pulvimetalúrgicos. El modelamiento y simulación confirmó la existencia de gradientes de concentración al interior del sólido durante el proceso de reducción y mostró cómo el tiempo de finalización de estos procesos depende de la temperatura del sustrato, del flujo de gases de entrada y de la posición dentro del compacto. Los resultados indican que dependiendo de la geometría y tamaño de la pieza los tiempos de reducción y las diferencias entre distintos puntos del objeto pueden ser considerables. En nuestro caso de estudio, tiempos de hasta 6 minutos fueron necesarios para la reducción total de los óxidos a 1400 K. Esto es significativo si se considera que un ciclo típico industrial en un proceso continuo, incluyendo la etapa de reducción y sinterización, puede durar alrededor de 15 minutos a esa temperatura. Los modelos multifísicos se proyectan como herramientas de investigación valiosas en el estudio de las interacciones sólido-gas durante el procesamiento de piezas pulvimetalúrgicas.

5. REFERENCIAS

[1]. German, R. M., Powder metallurgy of iron and steel, Wiley: New York, (1998); pp xvii.

[2]. Klar, E., Powder Metallurgy Handbook ASM International: (1998); Vol. 7.

[3]. Danninger, H.; Gierl, C., Mater Chem Phys, (2001) 67, 49.

[4]. Cottrell, A., An introduction to metallurgy, Crane, Russak: New York, (1975); pp x.

[5]. Danninger, H.; Gier, C.; Kremel, S.; Leitner, G.; Jaenicke-Roessler, K.; Yu, Y., Powder Metall. Progress, (2002) 2, 125.

[6]. Ortiz, P.; Castro, F., Powder Metall., (2004) 47, 291.

[7]. Ortiz, P.; Vargas, W., Modeling Solid-Gas Interactions during Sintering of PM Steels, In PM world Congress, EPMA: Florence, (2010);

©2013 Universidad Simón Bolívar

Vol. 2, pp 75.

[8]. Vyazovkin, S.; Wight, C. A., J. Phys. Chem. A, (1997) 101, 8279.

[9]. Leong, K. C.; Liu, C. Y.; Lu, G. Q., J. Porous Mater., (1997) 4, 303.

[10]. Munteanu, G.; Ilieva, L.; Andreeva, D., Thermochim Acta, (1997) 291, 171.

[11]. Welty, J. R., Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, Wiley: New York, (2001); pp xii.

[12]. Watanabe, T.; Kitamura, K.; Yamashita, T.; Nagata, K., Steel Res Int, (2010) 81, 814.

Lista de símbolos

a	tamaño de red, m
A	factor pre-exponencial, $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$
c_i	concentración molar, $mol.m^{-3}$, $mol.m^{-2}$
C_p	calor específico a presión constante, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_{tot}	concentración volumétrica de oxígeno at., $mol.m^{-3}$
d	diámetro medio de partícula, m
D_i	coeficiente de difusión de la especie i, $m^2.s^{-1}$
E	energía de activación, $J.mol^{-1}$
f_{sup}	factor de transformación, m^{-1}
G°r	energía estándar de reacción, $J.mol^{-1}$
I	matriz identidad
K	conductividad térmica, $W.m^{-1}.K^{-1}$
k	constante de velocidad de reacción, $m^3.\ mol^{-1}.s^{-1}$
M_O	peso atómico del oxígeno, $kg.mol^{-1}$
p	presión total, Pa
pi	presión parcial de la especie i, Pa
Q_{eq}	constante de equilibrio, adimensional
ri	velocidad de reacción de la especie i, $mol.m^{-3}.s^{-1}$
R	constante de los gases, 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
S_s	superficie específica del polvo, $m^2.g^{-1}$
T	temperatura, K
T_{ent}	temperatura del gas de entrada, K
T_{sus}	temperatura de sustrato (sólido), K
u	vector velocidad
U_o	velocidad lineal del gas de entrada, $m.s^{-1}$
x_O	fracción másica de oxígeno, adimensional

símbolos griegos

ε	porosidad, adimensional
η	viscosidad dinámica, Pa.s
κ	permeabilidad, m^2
ρ	densidad, $kg.m^{-3}$
ρ_{ap}	densidad aparente, $g.m^{-3}$

índices/subíndices

i	molécula i
red	reacción de reducción
ox	reacción de oxidación

abreviaciones

PM	pulvimetalurgia
TPR	temperature programmed reduction

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

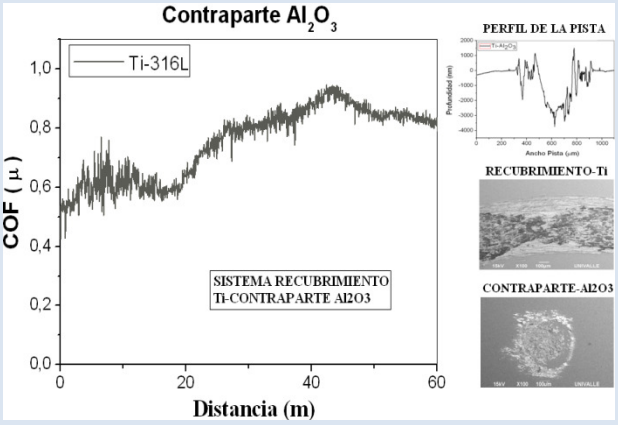
www.rlmm.org

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TRIBOLOGÍCAS Y SUPERFICIALES DE RECUBRIMIENTOS DUROS BASADOS EN TITANIO

Gustavo A. Holguín[1], Michell F. Cano[1], Alexander Ruden[1,2], Juan M. González[1], Paola A. Jurado[1], Federico Sequeda.*

1: Laboratorio de Recubrimiento Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Calle 13 # 100-00, Edificio 349, Campus Meléndez, Cali, Colombia.
2: Departamento de Matemáticas, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita, Pereira, Colombia.

** e-mail: michaelfkn@gmail.com*



RESUMEN

Se depositaron películas a base de titanio (Ti/S, TiN/S, Ti/TiN/S, S: sustrato) por DC Magnetrón Sputtering, sobre acero 316L, evaluando las propiedades superficiales, mecánicas, adhesión interfacial y el comportamiento tribológico de los recubrimientos. La estructura cristalina del material fue analizada por medio de XRD, determinando estructura cristalina FCC. La dureza se incrementa con la aplicación de la capa de TiN (~17 GPa), pero altos esfuerzos intrínsecos y mayor fragilidad, hacen que posea menor adhesión (~12 N). Las capas metálicas, poseen comportamiento predominantemente plástico, con menores durezas (~7 GPa), pero mayor adhesión (~19N). Las pruebas de desgaste se realizaron por medio de Bola en Disco (BOD), usando como contrapartes bolas de Acero inoxidable 440 (SS440) y Alúmina (Al_2O_3) (6mm de diámetro), a condiciones de 1N de carga y 10cm/s velocidad. Se realizaron análisis morfológicos y químicos sobre la pista de desgaste y superficie de las contrapartes utilizando perfilometría y SEM/EDS. Mayores coeficientes de desgaste fueron observados en las capas de Ti, debido a baja resistencia a la deformación plástica y al incremento de la abrasión. Al incluir la capa de TiN, se incrementa la capacidad de carga, reduciendo la transferencia de material, y mejorando la resistencia al desgaste.

Palabras Claves: Magnetrón Sputtering, Recubrimientos Duros, Propiedades Mecánicas, Tribología.

STUDY OF MECHANICAL, TRIBOLOGICAL AND SUPERFICIAL PROPERTIES OF HARD COATINGS BASED ON TITANIUM

ABSTRACT

Titanium based thin films (Ti/S, TiN/S, Ti/TiN/S, S: Substrate) were deposited using DC Magnetron sputtering on 316L stainless steel substrates. Superficial, mechanical properties, interface adhesion and tribological behavior of the obtained compounds were evaluated. Crystalline structure of the obtained TiN was observed by XRD, determining a FCC crystalline structure. Hardness increases with application of a TiN layer (~17 GPa), but intrinsic stress and higher fragility causes low adhesion (~12 N). Metallic coating possesses predominately plastic behavior with low hardness (~7 GPa), but higher adhesion (~19N). Wear test were performed by Ball on Disk (BOD), using 440 stainless steel (440SS) and alumina (Al_2O_3) counterpairs (6 mm diameter), 1N applied load and 10 cm/s speed. Morphological and chemical analyses were performed on the wear tracks and counterpair surface using profilometry and SEM/EDS. Highest wear coefficients were observed in the Ti coatings, due to low plastic deformation resistance and abrasion increasing. Including a TiN layer increases coating load capability, reducing material transferring and improving tribological behavior.

Keywords: Magnetron Sputtering, Hard Coatings, Mechanical Properties, Tribology.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de recubrimientos duros ha tenido gran trayectoria desde sus inicios, partiendo de su producción a través de técnicas PVD (*Physical Vapor Deposition*) y CVD (*Chemical Vapor Deposition*), hasta el impulso generado por el uso de plasma en procesos que dio lugar a su incorporación en las técnicas PVD y CVD, obteniendo así las técnicas asistidas por plasma PAPVD y PACVD [1-3]. Los recubrimientos duros como capa delgada, sintetizados por técnicas PAPVD Magnetrón Sputtering (MS), se han empleado con éxito en el tratamiento superficial de sustratos de aplicación industrial y médica [4], ya que la baja dimensionalidad de capa no altera funcionalmente la aplicación en la herramienta a recubrir. El tratamiento de superficies está enfocado en el mejoramiento de las propiedades mecánicas y tribológicas superficiales (Dureza, modulo elástico, resistencia al desgaste, fricción). Estas propiedades superiores le confieren mayor resistencia a procesos de desgaste disminuyendo los mecanismos de deformación plástica superficial como el arado, corte y adhesión que se presentan en sustratos metálicos como los aceros utilizados en diversas aplicaciones industriales [5].

Dentro de los tipos de materiales que pueden ser fabricados mediante esta técnica, se encuentran ampliamente estudiados, los materiales cerámicos avanzados en forma de nitruros y carburos de metales de transición; dentro de estos los de mayor aplicación en la última década son los recubrimientos basados en Titanio, como es el caso del nitruro de titanio (TiN) en forma de monocapas en aplicaciones que van desde herramientas de corte hasta materiales de uso médico [6,7], debido a sus propiedades mecánicas y características tribológicas [8]. Las elevadas propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de Nitruro de Titanio, le confieren mayor resistencia a las condiciones críticas a las que puede estar sometida una pieza a nivel industrial y que comprenden parámetros como soporte de carga, velocidad de operación, temperatura y presencia de humedad relativa en el ambiente [9,10]. Diferentes estudios se han realizado sobre el comportamiento al desgaste de los recubrimientos a base de Titanio, que van desde las características tribológicas del recubrimiento metálico de Titanio hasta los mecanismos de desgaste, caracterización del debris superficial e influencia de los parámetros de operación de recubrimientos de Nitruro de Titanio y sus diferentes variaciones en forma de nitruros ternarios por incorporación de otros elementos de aleación (TiAlN, TiZrN, TiCN, TiAlVN, etc) que le confieren mayores propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación a alta temperatura [11-13]. Debido a sus propiedades mecánicas y tribológicas superiores han aparecido nuevas aplicaciones que exigen conocer el efecto de los parámetros de entrada en un proceso tribológico, de forma general, dichos parámetros son carga, tipo de ambiente y características geométricas de la aplicación, que se han reportado en diferentes investigaciones [14-16]. Sin embargo estas mismas aplicaciones generan nuevos tipos de contactos entre materiales de diferente naturaleza, siendo cada sistema totalmente diferente en cuanto a mecanismos de desgaste.

En este trabajo fue estudiado el comportamiento tribológico de recubrimientos basados en titanio (Ti, TiN y Ti/TiN) utilizando contrapartes de diferente naturaleza (Al_2O_3 y SS440) para relacionar su coeficiente de fricción y mecanismos de desgaste en diferentes tipos de contactos y relacionarlos con la utilización de estos recubrimientos en diversas aplicaciones a nivel industrial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316 L, previamente pulidos hasta obtener acabado especular, empleando un blanco de Titanio con 99.997% de pureza, en un Magnetrón Sputtering marca AJA Internacional ATC 1500. Las condiciones de deposición se observan en la tabla 1.

La estructura cristalina de los materiales fue estudiada por Difracción de Rayos X (XRD), en un Difractómetro Bruker D8 ADVANCE, con geometría θ-2θ y fuente de cobre (CuKα, λ=0.5406 Å). El espesor, la rugosidad y el área desgastada fueron obtenidos usando un perfilómetro AMBIOS XP-2, utilizando una velocidad lineal de 0.1 mm/s, 0.5 µN de carga y distancia de 0.4 mm. El espesor se obtiene por medio de una máscara polimérica ubicada en la superficie del sustrato, generando un escalón y posteriormente se determina el espesor por medio del promedio de 10 diferencias en alturas (figura 1). Para el caso de la bicapa de Ti/TiN, cada capa tiene en promedio 330 nm.

La dureza y el módulo de elasticidad de la superficie

©2013 Universidad Simón Bolívar

fueron estudiados por medio de nanoindentación, en un equipo Nanovea-Microphotonics MTR3/50 utilizando un indentador de diamante tipo Berkovich y usando el modelo de Oliver y Pharr, utilizando una carga final de 10 mN, la cual permite indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento, con el fin de evitar la influencia del sustrato [17]. La obtención y análisis de datos se realizó utilizando el software IBIS (Fisher Cribbs Labs) [18], realizando correcciones a la desviación térmica del indentador (thermal drift), complianza, penetración inicial y área de contacto, utilizando ajustes polinomiales a los datos obtenidos inicialmente mediante un patrón de silica marca Melles Griot.

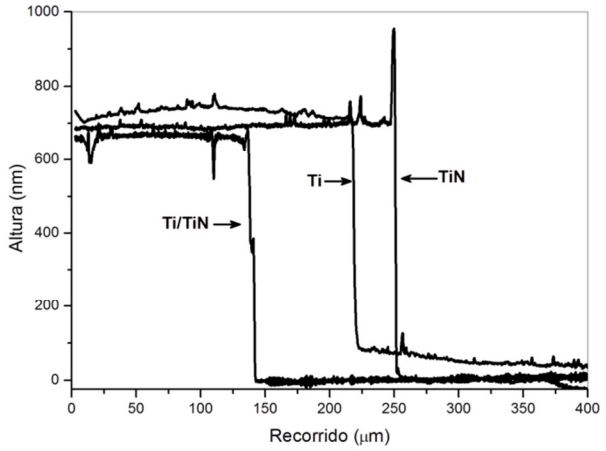


Figura 1. Perfiles usados para calcular el espesor de los diferentes materiales estudiados.

Tabla 1. Condiciones de deposición de los recubrimientos.

Material	*Presión Trabajo (Pa)*	*Flujo Ar/N_2 (sccm)*	*Densidad Potencia (W/cm^2)*	*Voltaje Bias (V)*
Ti/S	0,4	10	5	-100
TiN/S	0,4	10/0,15	5	-100
Ti/TiN/S	0,4	10/0,15	5	-100

La adhesión de los recubrimientos fue obtenida por medio de rayado dinámico, en un equipo MICROTEST TPF-1C, carga máxima de 90 N, velocidad de carga de 1.2 N/s y una distancia de 6mm. La falla cohesiva o adhesiva se determina cuantitativamente a través del corte con la línea de carga, cuando se presenta un cambio en la pendiente de las curvas de coeficiente de arrastre "*stylus drag coefficient*" versus recorrido y cualitativamente mediante la comparación de las pistas de rayado con la norma ASTM C1624-05 [19]. Para determinar el Coeficiente de fricción (COF), se realizaron ensayos de bola en disco (BOD) en un Tribómetro marca CSEM, con las condiciones que se muestran en la tabla 2.

Con el fin de analizar el comportamiento al desgaste, las pistas y los pares tribológicos utilizados se observaron a través de Microscopia Electrónica de barrido (SEM) utilizando un Equipo JEOL JSM-6480 LV y por medio de análisis elemental usando Espectroscopia por Energía Dispersiva (EDS), tomando mediciones de la pista de desgaste y en las bolas.

Tabla 2. Condiciones de pruebas de ball-on-disk.

Contrapar	Al_2O_3 SS 440
Carga (N)	1
Velocidad lineal (cm/s)	10
Distancia (m)	100
Humedad (%)	52

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se observa el patrón de difracción de los recubrimientos de TiN obtenidos. La policristalinidad o textura combinada observada en las direcciones cristalográficas (111) a 2θ~35.8, (102) a 2θ~50.8 y (311) a 2θ~75.2 es típica de recubrimientos depositados por técnicas de alta energía como el magnetrón sputtering. El material posee estructura cristalina cúbica centrada en las caras FCC, con parámetro de red a~4.3 Å [20]. Se ha demostrado que este tipo de estructuras posee las mejores propiedades mecánicas y tribológicas debido a la ausencia de planos de deslizamiento y la alta densidad de la estructura cristalina [21]. De igual forma, se observan los picos relacionados con el sustrato de acero 316L.

En la figura 3 se observan las curvas carga-penetración para la obtención de las propiedades mecánicas de los materiales en estudio. Las indentaciones se encuentran en el régimen elasto-plástico y la relación entre penetración final y penetración máxima se encuentra entre 0.56 y 0.61, lo que indica baja influencia del apilamiento por

©2013 Universidad Simón Bolívar

deformación plástica. La mayor dureza superficial fue observada para el recubrimiento de TiN (16.89 GPa), sobrepasando los valores obtenidos en los otros sistemas, en orden descendente de magnitud por la bicapa Ti/TiN (7.07 GPa), Ti (5.60 GPa) respectivamente.

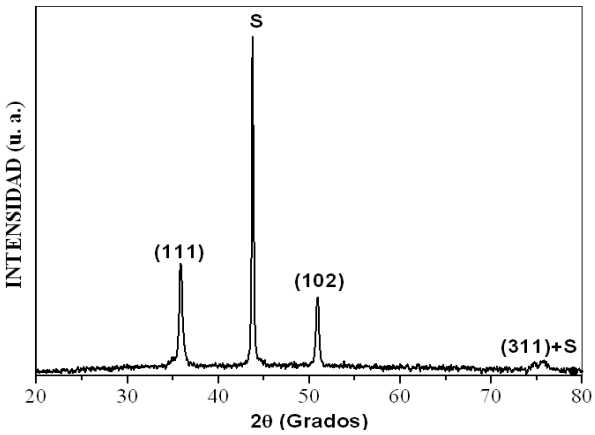


Figura 2. Patrón de difracción de los recubrimientos de TiN.

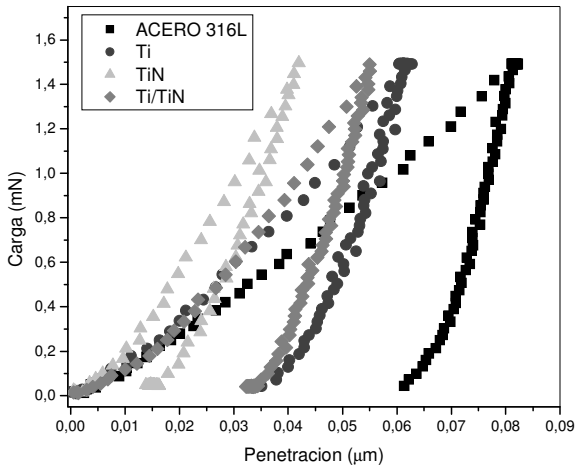


Figura 3. Curvas carga Versus penetración para los sistemas estudiados.

Estos resultados se atribuyen al fortalecimiento mecánico por combinación de enlaces metálicos, iónicos y covalentes en la estructura cristalina del TiN, lo que promueve una estructura rígida que difiere del Ti, ya que este presenta enlaces metálicos con bajos valores de energía de enlace que lo hacen mas dúctil [22] y además de la distorsión de la celda cristalina generada por nitrógeno intersticial, presente en la estructura FCC del TiN [8]. En el sistema bicapa Ti/TiN/S, el Titanio le confiere deformación plástica superficial en el contacto inicial, pero el TiN soporta la carga, lo que genera un comportamiento intermedio entre los dos materiales. La combinación le otorga una buena rigidez como sistema bicapa. Estas características de enlaces cerámicos para el TiN, permiten mayores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la deformación plástica, lo que le confiere mayor resistencia al desgaste y al soporte de carga [23]. En los sistemas metálicos como el Titanio y el sustrato de acero 316L, se presentan fenómenos de flujo plástico superficial, incrementando mecanismos de desgaste del tipo abrasivo y adhesivo [19]. En la tabla 3 se puede observar un resumen de las propiedades mecánicas y superficiales de los diferentes sistemas.

La figura 4 muestra las curvas coeficiente de arrastre-carga versus recorrido y las huellas de desgaste obtenidas por medio del ensayo de rayado dinámico. Para recubrimiento de Ti se observa la carga crítica por cohesión Lc ≈19.6N, no se observa un cambio posterior de la pendiente en la curva de coeficiente de arrastre, lo que indica que el material no posee carga crítica adhesiva. Dicho resultado es debido a mayor plasticidad del recubrimiento metálico en comparación con los demás sistemas estudiados, sin embargo se observan fallas producidas por espalación por recuperación "*recovery spallation*" y *chipping* en las etapas finales de ensayo (figura 4b) [19]. El recubrimiento de TiN muestra falla por cohesión con Lc1≈7.3N y falla por adhesión en Lc2≈21.8N, sin embargo no se observa en la huella (Figura 4b) signos de delaminación severa, a pesar de la formación de grietas laterales (en los bordes de la pista) que indicarían formación de fallas conformes "*conformal crack*" [19]. La reducción en la carga crítica cohesiva con respecto al Ti se debe a los esfuerzos intrínsecos generados en la estructura cúbica policristalina del TiN [20]. El recubrimiento de Ti/TiN presenta carga crítica por falla cohesiva a Lc1≈6.4N y falla por adhesión en Lc2≈48.8N. Debido a que el recubrimiento de TiN actúa como barrera de difusión hacia el sustrato en el sistema bicapa, se espera que el comportamiento de la carga cohesiva sea similar al encontrado en los recubrimientos de TiN y que la capa superficial de Ti aporte plasticidad y estabilidad química, lo que genera un incremento en la carga crítica por adhesión, mostrando sinergia entre los dos

©2013 Universidad Simón Bolívar

materiales. De igual forma a lo observado para el recubrimiento metálico, se observan fallas producidas por espalación por recuperación y *chipping*, reduciendo la aparición de grietas en los bordes la pista evitando fallas por agrietamiento conforme y tensil [19].

Tabla 3. Propiedades mecánicas y superficiales de los recubrimientos.

Material	*Espesor (nm)*	*Rugosidad Ra (nm)*	*Dureza H (GPa)*	*Modulo Elasticidad E (GPa)*	*Resistencia Deformación Plástica* (H^3/E^2)
SS 316L	-	38,02 ±6,00	4,84 ±0,08	221,0 ±17,13	0,0023 ±1.75x10^{-6}
Ti	670,73 ±8,27	36,45 ±18,20	5,60 ±0,12	172,07 ±3,47	0,0059 ±1.44x10^{-4}
TiN	564,45 ±17,69	34,24 ±4,79	16,89 ±1,93	293,83 ±30,44	0,0558 ±77.58x10^{-4}
Ti/TiN	658,32 ±11,66	32,0 ±11,99	7,07 ±0,22	257,14 ±6,84	0,0053 ±2.27x10^{-4}

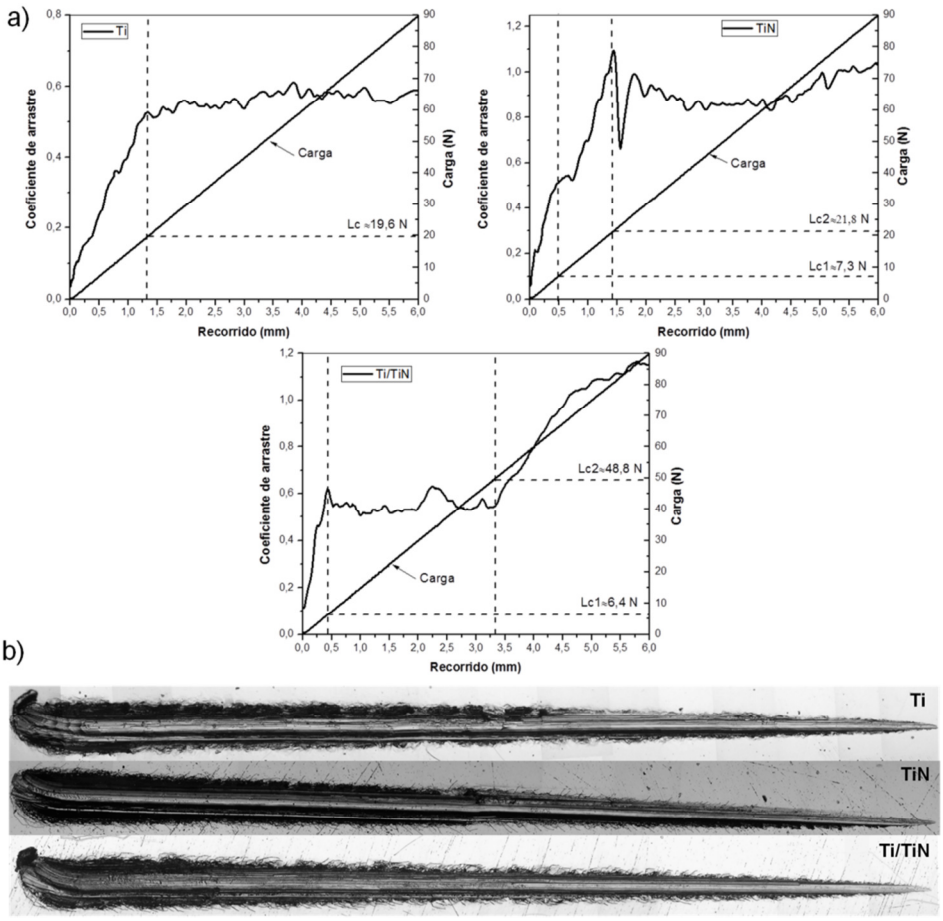


Figura 4. Micrografías prueba de rayado dinámico sobre recubrimientos (a) Curvas de coeficiente de arrastre-carga, (b) Huellas de rayado.

En la figura 5 se observan los coeficientes de fricción de los recubrimientos estudiados por medio de BOD. Los coeficientes de fricción obtenidos por la técnica de bola en disco, muestran valores cercanos entre todos los recubrimientos. Los COF bajos se obtuvieron para los recubrimientos de Ti (0.784) para ambos pares utilizados y se incrementa por encima de 0.8 después del desgaste del recubrimiento pasando a desgaste del sustrato. Mientras que COF altos se presentaron para el acero 316L evaluado con ambos pares tribológicos (Figura 5b). Se observa un incremento gradual en el COF producto de la adhesión de partículas abrasivas entre los dos materiales hasta alcanzar un punto máximo, para posteriormente estabilizarse a valores entre 0.783 y 0.841, donde las superficies quedan libres de dichas partículas de desgaste.

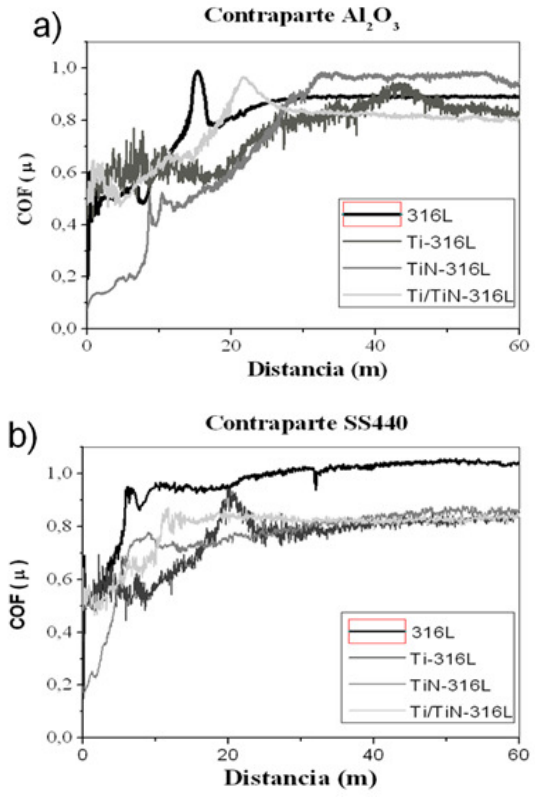


Figura 5. Gráficos de COF en pruebas de BOD, para cada uno de los sistemas estudiados utilizando como par tribológico (a) bolas de Al_2O_3, (b) bolas de SS440.

Este punto se alcanza a los 15m de recorrido para el acero inoxidable AISI 316L, 25m para el caso del Ti y la bicapa Ti/TiN y 45m para el caso del recubrimiento de Titanio. Al cambiar la bola por SS440, cambia la naturaleza del par y cambian los valores del COF de cada uno de los materiales evaluados (Figura 5b), dichos cambios son generados por la formación de partículas abrasivas producidas por el par metal – metal para los sistemas 316L, Ti/316L, Ti/TiN/316L y metal–cerámico para el sistema TiN/316L.

Estas partículas abrasivas que aparecen entre los primeros 5 y 15 metros de recorrido para el caso del 316L, TiN y Ti/TiN, y aproximadamente entre los 10 y 25 metros de recorrido para el Ti, se forman entre las dos superficies aumentando aceleradamente el valor del COF, hasta estabilizarse posteriormente por adhesión de las mismas a un COF promedio de 0.8 para el Ti, TiN y Ti/TiN y 0.99 para el 316L. Las áreas de desgaste de mayor magnitud (figura 6) se presentan en el recubrimiento de Ti. Esto ocurre dado que su ductilidad es mayor entre todos los materiales evaluados. Los valores más bajos en las áreas desgastadas se presentan para los recubrimientos de TiN. Los resultados de las áreas de desgaste muestran valores negativos y positivos correspondientes a surcos generados por partículas abrasivas y fenómenos de adhesión sobre la superficie respectivamente (ver Figura 5).

En ambos pares tribológicos, los valores positivos del área de desgaste corresponden al recubrimiento de TiN, observándose, usando la bola de SS440, que el desgaste es principalmente en la bola de SS440, generado por la diferencia de durezas entre esta y el recubrimiento de TiN (~17 GPa) [24] y posterior adhesión de las partículas generadas sobre la superficie del TiN. Usando la bola de Al_2O_3 el recubrimiento de TiN y la bola presentan valores similares de dureza, por lo que el desgaste adhesivo es mínimo entre las superficies y predomina el desgaste mecánico.

Utilizando el modelo de Archard [25], se calculo el coeficiente de desgaste específico (k) (ecuación1), observándose altos valores en el recubrimiento de Ti usando la bola de Al_2O_3 y la bola de SS440. Los valores bajos para ambos pares corresponden a los recubrimientos de TiN, debido a sus mayores propiedades mecánicas y resistencia a la deformación plástica comparado con los sistemas metálicos (figura 7).

$$k = \frac{V}{W.d} \qquad (1)$$

Donde V es el volumen desgastado (mm^3), W es la carga (N) y d es la distancia de deslizamiento.

©2013 Universidad Simón Bolívar

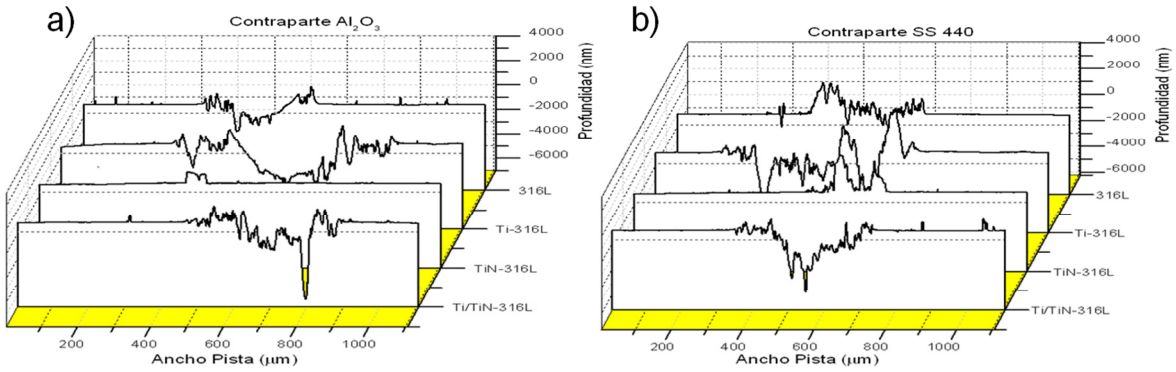


Figura 6. Perfiles de las áreas de desgaste de cada uno de los sistemas estudiados utilizando como par tribológico (a) Bola de Al_2O_3, (b) Bola de SS 440.

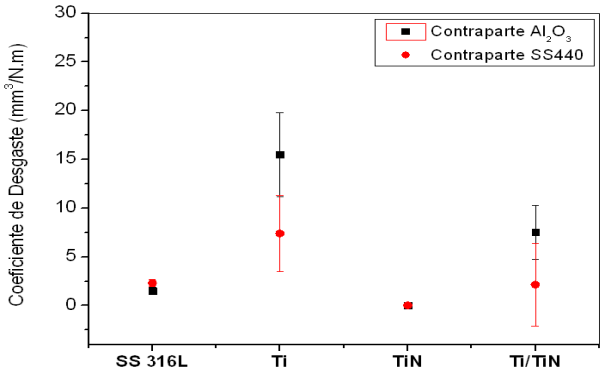


Figura 7. Coeficiente de desgaste comparativo para los diferentes sistemas

Con el fin de observar el comportamiento al desgaste de sistemas con diferente naturaleza, recubrimiento de acero-contraparte cerámica (Ti-Al_2O_3) y de la misma naturaleza recubrimiento cerámico-contraparte cerámica (TiN-Al_2O_3), se realizaron micrografías SEM de las huellas de desgaste en las pistas y contraparte en cada sistema a las mismas magnificaciones (ver Figura 8). Se confirman menores valores de desgaste en los recubrimientos de TiN comparado con los recubrimientos de Ti. Se observa que el desgaste para el Ti es generalizado, debido a mayor dureza de la bola de alúmina, reflejándose en un mayor ancho de pista y transferencia de material desgastado del recubrimiento a la bola. La mayor dureza del recubrimiento de TiN le proporciona la capacidad de soportar la carga, mostrando al final de la prueba los primeros procesos de fractura y formación de debris, por tanto menor ancho de pista y baja transferencia de material.

Los resultados obtenidos por medio de EDS (Figura 9), muestran en el caso del sistema Metal-Cerámico (recubrimiento de Titanio contra la bola de Al_2O_3), que la transferencia del recubrimiento a la superficie de la bola es alta por las menores propiedades del recubrimiento, este debris adherido sobre la superficie está compuesto de material desgastado del recubrimiento y de partículas del sustrato debido a que el desgaste prematuro supera ampliamente el espesor del mismo formándose óxidos de características abrasivas [26], así que se observa presencia elemental del material de sustrato y recubrimiento, fácilmente diferenciables químicamente debido a que la bola es de Alúmina (Ver Figura 9a).

Para los sistemas Cerámico-Cerámico, entre el recubrimiento de TiN y la bola de Al_2O_3 (Figura 9b), baja transferencia de material del recubrimiento sobre la superficie del contraparte, observándose adhesión de los primeros metros, debris y bajo desgaste de la bola de Al_2O_3. El análisis elemental muestra baja presencia de Titanio en el material adherido sobre la superficie. El debris que se forma para el TiN es un debris de características protectoras comparado con el recubrimiento de Titanio al tener mayor cohesión y comportarse como una capa de adhesión superficial que contribuye con el soporte de la carga. Este debris en presencia del vapor de agua del ambiente se forma en una doble capa, en donde la capa superior es por la formación de TiO_2 pero para este sistema a diferencia del recubrimiento de Titanio se presenta la formación de una intercapa de TiO_xN_y. Esta capa proporciona lubricación y reducción en el desgaste del recubrimiento soportando los esfuerzos generados por la presión de contacto con la contraparte [16,27].

©2013 Universidad Simón Bolívar

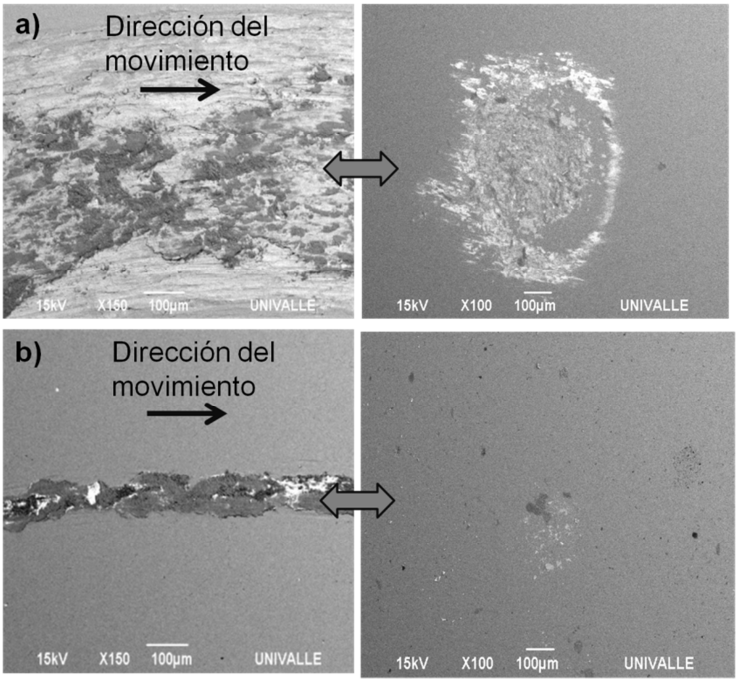
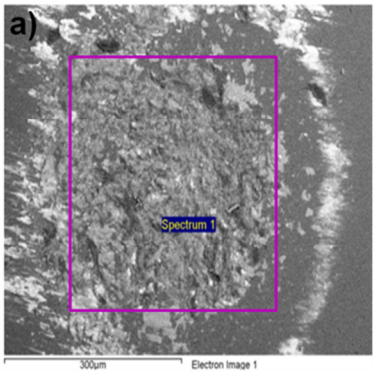
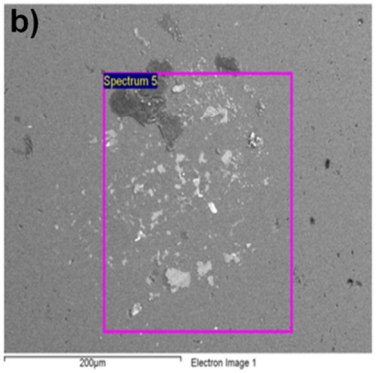


Figura 8. Micrografías SEM a del área desgastada en el recubrimiento (parte izquierda) y en la bola (parte derecha) de los sistemas (a) Ti-Al_2O_3, (b) TiN-Al_2O_3



Elemento	%peso	%Atómico
Ck	21.80	39.24
Ok	28.67	38.74
Alk	5.85	4.69
Tik	2.40	1.08
Crk	9.48	3.94
Fek	31.80	12.31
Total	100.00	100.00



Elemento	%peso	%Atómico
Ck	11.39	17.66
Ok	45.47	52.92
Alk	41.94	28.95
Tik	1.20	0.47
Total	100.00	100.00

Figura 9. Análisis Químico Superficial mediante EDS del área desgastada de las contrapartes de los sistemas (a) Ti-Al_2O_3, (b) TiN-Al_2O_3.

©2013 Universidad Simón Bolívar

4. CONCLUSIONES

Los valores de dureza y modulo de elasticidad se incrementan con el tratamiento superficial para el caso de los sistemas de TiN y la bicapa de Ti/TiN. Obteniendo los mayores valores en la capa de TiN debido a su naturaleza cerámica.

El desgaste de los diferentes recubrimientos es dependiente de las propiedades mecánicas, presentando los mayores valores de coeficiente de desgaste para los recubrimientos de Ti y los menores para los recubrimientos de TiN contra ambas contrapartes Al_2O_3 y SS440. La bicapa presenta un comportamiento intermedio debido a que está constituida por ambos materiales.

El desgaste prematuro en sistemas metálicos como en el caso del sustrato de acero 316L y del recubrimiento de Ti hace que presenten transiciones rápidas a la etapa estable de las curvas de coeficiente de fricción. En el caso de los recubrimientos de TiN y de la bicapa de Ti/TiN la mayor capacidad del recubrimiento de TiN de soportar la carga y la menor formación de debris durante la etapa inicial de contacto hace que se presenten transiciones más lentas en el coeficiente de fricción.

El análisis del efecto de los pares tribológicos de los diferentes materiales en contacto (Metal-Cerámico, Cerámico-Cerámico), permitió observar que el comportamiento tribológico está en función de la resistencia a la deformación plástica pasando de modelos de desgaste con alta deformación para recubrimientos metálicos de Titanio donde predomina alto flujo plástico y adhesión a sistemas con mayor resistencia a la deformación por efecto de la carga presentando una formación de debris lenta y una tribopelícula protectora al final de la prueba.

El estudio de la morfología de desgaste a través de SEM/EDS, permitió confirmar los mecanismos de desgaste en diferentes pares tribológicos, se observó elevada presencia de material transferido de las pistas de desgaste por presencia elemental del recubrimiento de Titanio y del sustrato de acero sobre la superficie de la contraparte de Al_2O_3 de mayor dureza en el caso del sistema Recubrimiento Metálico-Contraparte Cerámica. La dureza relativamente cercana del recubrimiento de TiN y la contraparte de Al_2O_3 en el sistema Cerámico-Cerámico hace que en este sistema la formación de debris sea baja y se presente una menor área de contacto, la presencia elemental del recubrimiento sobre la superficie de la contraparte es baja.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al departamento administrativo de ciencia, tecnología e innovación de la república de Colombia (COLCIENCIAS), por el co-financiamiento de este trabajo, por medio del programa Jóvenes Investigadores e Innovadores 2011 “Virginia Gutiérrez De Pineda”.

6. REFERENCIAS

[1]. Bunshah R F, Deshpandey C. Vacuum. 1990; 41: 2190-2195.

[2]. Mitterer C, Holler F, Reitberger D, Badisch E, Stoiber M, Lugmair C, Nobauer R, Muller Th, Kullmer R. Surf. and Coat. Tech. 2003; 163-164: 716-722.

[3]. Walton S G, Muratore C, Leonhardt D, Fernsler R F, Blackwell D D, Meger R A. Surf. and Coat. Tech. 2004; 186: 40-46.

[4]. Window B. Surf. and Coat. Tech. 1996; 81(1): 92-98.

[5]. Holmberg K, Matthews A, Ronkainen H, Trib. Int. 1998; 31: 107-120.

[6]. Groudeva-Zotova S, Kaltofen R, Sebald. Surf. and Coat. Tech. 2000; 127 (2-3): 144-154.

[7]. Kola P V, Daniels S, Cameron D C, Hashmi M S J. J. of Mat. Proc. Tech. 1996; 56: 422-430.

[8]. Ghani J A, Choudhury I A, Masjuki H H. J. of Mat. Proc. Tech. 2004; 153-154: 1067-1077.

[9]. Lou H, Surf. and Coat. Tech. 1997; 90: 123-127.

[10]. Wilson S, Surf. and Coat. Tech. 1997; 91-95: 53-59.

[11]. Aihua L, Jianxin D, Haibing C, Yangyang C, Jun Z. Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. 2012; 31: 82-88.

[12]. Mo J L, Zhu M H, Lei B, Leng Y X, Huang N. Wear. 2007; 263: 1423-1429.

[13]. Cano M F, Restrepo J S, Ruden A, González J M and Sequeda F. J. Soc. of Vacuum Coat. 2009; 52: 37-43.

[14]. Zhiming Y, Inagawa K, Zhujing J. Thin Solid Films. 1995; 264: 52-58.

[15]. Pei-Qiang W, Tang B, Celis J P, Surf. & Coat. Tech. 2006; 201: 413-417.

[16]. Wilson S, Alpas A T. Wear. 2000; 245: 223-229.

[17]. Oliver W C, Pharr G M. J. of Mat. Res. 2004; 19(1): 3-20.

©2013 Universidad Simón Bolívar

[18]. IBIS Nanoindentation Software Manual. Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd 2006, 91-102.

[19]. Norma ASTM C 1624-05, International Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Philadelphia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials. 2005; 1-28.

[20]. Hong Huang J, Ouyang F Y, Yu Ge P- Surf. & Coat. Tech. 2007; 201: 7043-7053.

[21]. Devia D M, Restrepo J, Ruden A, González J M, Sequeda F, Arango P J, J. Soc. of Vacuum Coat. 2009; 52: 32-36.

[22]. Bao-Qin F, Wei L, Zhi-Lin L. App. Surf. Scie. 2009; 255: 9348-9357.

[23]. Subramanian B, Ananthakumar R, Jayachandran M. Surf. & Coat. Tech. 2011; 205: 3485-3492.

[24]. Hainsworth S V, Soh W C. Surf. & Coat. Tech. 2003; 163-164: 515-520.

[25]. Archard J F, Hirst W, Proceedings of the Royal Society. 1958; 236: 71-73.

[26]. Kataria S, Kumar N, Dash S, Tyagi A K. Wear. 2010; 269: 797-803.

[27]. Santner E, Klaffke D, Meier zu Kijcker G. Wear. 1995; 190: 204-211.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

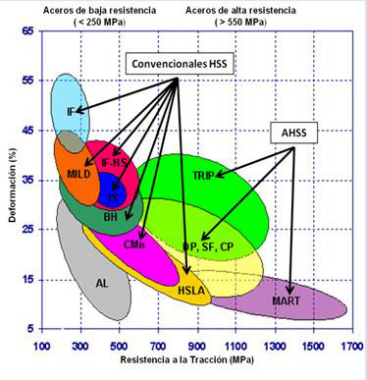
www.rlmm.org

OBTENCIÓN DE UN ACERO MULTIFÁSICO A PARTIR DE UN ACERO 0,084% C, 1,44% Mn y 0,81% Si

Alberto Monsalve[1], Alexis Guzmán[1], Daniel Cabello[1], Alfredo Artigas[1], Froilán Barra[1], Yvan Houbaert[2], Rafael Colás[3], Bernd Schulz[1]

1: Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, USACH, Chile.
2: Department of Metallurgy and Material Science, University of Gent, Gent. Bélgica
3: Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, México

**e-mail: alberto.monsalve@usach.cl*



RESUMEN

Se busca inducir una microestructura multifásica en un acero 0,084%C-1,44%Mn y 0,81%Si y definir un proceso de fabricación que permita inducir esta microestructura multifásica a partir de una composición química propia de un electrodo de soldadura, tratando que el proceso propuesto sea fácil de implementar por la industria siderúrgica local. Se estudió además el efecto de dos microestructuras de partida: Ferrítico-Perlítica (F/P) y Ferrítico-Martensítica (F/M). Luego de inducir ambas microestructuras de partida, se laminaron en frío un 70%, llegando a un espesor de 1 mm, después de lo cual ambas muestras fueron recocidas a 800°C por 600 s, procediéndose luego a someterlas a tres tipos de enfriamientos: normalizado, temple en aceite y temple en agua. El análisis metalográfico, llevado a cabo por microscopía óptica, electrónica de barrido y de fuerza atómica revela la presencia de una estructura multifásica consistente en una matriz ferrítica, bainita y austenita retenida, esta última además detectada mediante difracción de rayos X. Se observó además que el tamaño de grano final es menor en el caso de una muestra con microestructura inicial ferrítico-martensítica. Estos resultados permiten concluir que a partir de una composición química comercial, es posible generar un acero de estructura multifásica con austenita retenida, lo cual a su vez es el punto de partida para la fabricación de un acero con comportamiento TRIP.

Palabras Claves: acero, ferrita, martensita, bainita, austenita retenida.

OBTENTION OF A MULTIPHASIC STEEL FROM A 0.084%C, 1.44% Mn AND 0.81%Si STEEL

ABSTRACT

A 0.084%C-1.44%Mn-0.84%Si steel is studied in order to produce a multiphase steel by means of an appropriate fabrication process that permits to induce this multiphase microstructure starting with the typical chemical composition of a welding electrode. Moreover, this fabrication process must be easy to use by siderurgical industry. The effect of two initial microstructures were studied: a ferritic-perlitic (F/P) and a ferritic-martensitic (F/M). After producing these two microstructures, the steels were 70% cold rolled, with 1 mm final thickness, after which, an annealing treatment at 800°C for 600 s was carried out. Then the samples were cooled at three cooling rates: normalized, oil quenching and water quenching. The metallographic analysis was carried out using optical microscopy, scanning electronic microscopy and atomic force microscopy, revealing a ferrite-retained austenite-bainite and martensite multiphase microstructure. The retained austenite was confirmed by means of X-ray diffraction. Also, it was concluded that the grain size is lower in the case of a ferritic-martensitic microstructure. From these results it is possible to conclude that from a commercial chemical composition of the steel, a multiphase microstructure can be obtained, that constitutes the initial stage in the fabrication of a TRIP aided steel.

Keywords: steel, ferrite, martensite, bainite, retained austenite.

Recibido: 02-03-2012 ; **Revisado:** 06-08-2012
Aceptado: 14-07-2012 ; **Publicado:** 28-08-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 254-264

1. INTRODUCCIÓN

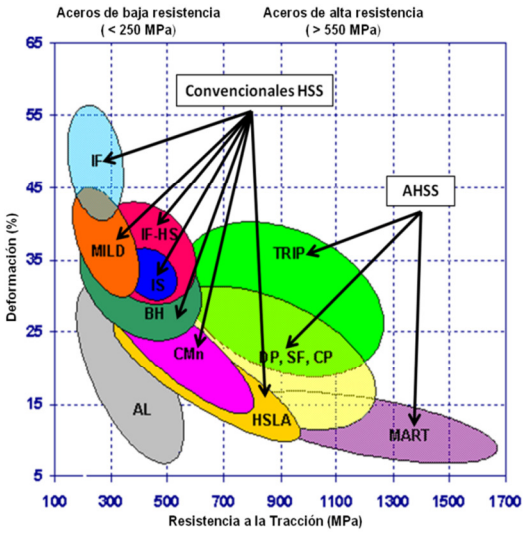
Los aceros TRIP (Transformation Induced Plasticity), combinan una alta resistencia mecánica con una alta ductilidad [1-3]. Este balance apropiado proviene de la transformación inducida por deformación de la austenita retenida a martensita, durante la deformación plástica [4]. La estabilización de la austenita a temperatura ambiente se debe al enriquecimiento en carbono que ocurre durante los tratamientos termomecánicos específicos llevados a cabo durante la fabricación de estos aceros [5]. Otros parámetros que influyen en la estabilidad de la austenita son su tamaño de grano, el estado de esfuerzo de la matriz circundante y la temperatura [6]. En la comprensión del comportamiento mecánico de este tipo de aceros es de gran importancia una caracterización precisa de la microestructura, que es normalmente multifásica [7-9]: una matriz ferrítica con bainita y austenita retenida, éstas últimas obtenidas después de un recocido intercrítico y de un tratamiento isotérmico bainítico. Así por ejemplo, se sabe que las propiedades de conformado plástico están determinadas por las características de la austenita retenida [10].

Estos aceros, debido a las buenas propiedades mecánicas son muy atractivos para la industria automotriz [11], la cual se caracteriza por una constante búsqueda de nuevos materiales, que entreguen buena resistencia mecánica y disminuyan el peso de los automóviles con la finalidad de minimizar la emisión de gases de efecto invernadero, todo esto sin sacrificar la seguridad de las personas, como se observa en la figura 1(a).

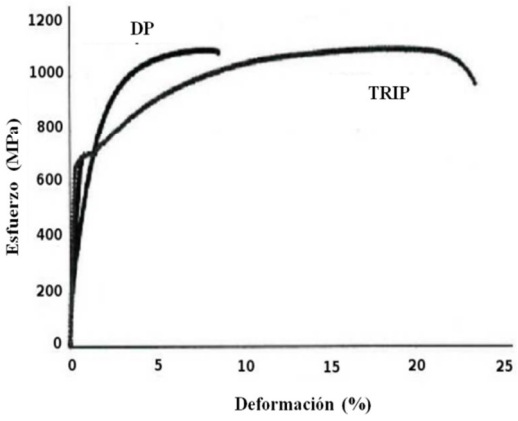
Los aceros con comportamiento TRIP se caracterizan por poseer una gran zona de deformación uniforme [12,13], lo que se traduce en un gran valor del índice de endurecimiento por deformación, como se puede apreciar en la figura 1(b).

La ventaja de los aceros TRIP es que su elongación y resistencia mecánica aumentan a medida que la austenita retenida se transforma en martensita durante la deformación plástica [14].

En el presente trabajo se propone una alternativa para la fabricación de aceros multifásicos a partir de una formulación química basada en la composición de un electrodo de soldadura denominado ER 70 S - 6, el que presenta un contenido de carbono de 0,084%C y un contenido de Si de 0,81%, lo que en principio afectaría a un proceso de galvanizado posterior, por lo que estos aceros no podrían ser usados en aplicaciones que requieran de dicho tratamiento anticorrosivo.



(a)



(b)

Figura 1. (a) Valores típicos de resistencia y ductilidad de diversos tipos de aceros utilizados en la industria automotriz, (b) Curva comparativa de esfuerzo-deformación de aceros TRIP y Dual Phase [4].

La idea que inspira la investigación es la de disponer de un procedimiento de fabricación de aceros con comportamiento TRIP a través del empleo de composiciones químicas estándar ya conocidas en la industria siderúrgica local. Se ha comenzado con inducir una estructura multifásica consistente en una matriz ferrítica con bainita y austenita retenida. En

©2013 Universidad Simón Bolívar

una segunda etapa, se constatará si es posible generar el efecto TRIP a partir de la microestructura obtenida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La composición química del acero estudiado es la que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero estudiado.

	%C	*%Si*	*%Mn*	*%S*	*%P*
Muestra	0,084	0,81	1,44	0,005	<0,0005
ER 70S-6	0,090	0,95	1,55	0,020	0,02

Se empleó una palanquilla de las siguientes dimensiones: espesor 19 mm, ancho 34 mm y largo 126 mm. Luego de homogeneizada a 1250°C por 40 min, fue laminada en caliente en sucesivas pasadas, desde 19 a 5,9 mm (69% de reducción de espesor) terminándose de laminar a una temperatura superior a 860°C. Posteriormente la pieza fue dividida en dos: a una de ellas se le realizó un tratamiento térmico consistente en elevar la temperatura hasta 850°C por 10 min, para luego realizar un temple en agua, generando así una microestructura ferrítico-martensítica (F/M). La otra se enfrió lentamente después de laminarla en caliente obteniéndose una estructura ferrítico-perlítica (F/P). Ambos aceros (F/P y F/M) fueron laminados en frío un 70%, llegando a un espesor de 1 mm, que es el utilizado comúnmente en la industria automotriz. El tratamiento termo mecánico empleado se esquematiza en la figura 2.

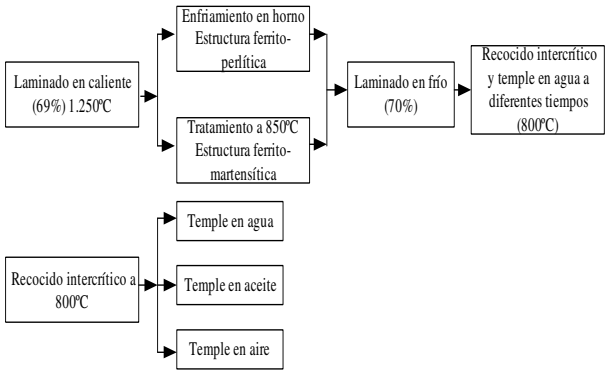


Figura 2. Esquema del tratamiento termo mecánico empleado.

Para ambos tipos de material (F/P y F/M), se realizó un análisis de la cinética de transformación con el fin de conocer el tiempo óptimo para lograr 50% de ferrita en la microestructura, para lo cual se sometió a un conjunto de probetas a un tratamiento isotérmico a 800ºC, retirándose las probetas del horno a diferentes tiempos y enfriándolas en agua. Los tiempos de mantenimiento a 800ºC para cada probeta fueron: 15, 30, 55, 60, 120, 300 y 600 segundos. Los tratamientos térmicos propuestos para obtener una microestructura multifásica consistieron en elevar la temperatura hasta 800°C por 600 s para posteriormente realizar tres tipos de enfriamientos, los cuales consistieron en: normalizado, temple en aceite y temple en agua, cuyas velocidades de enfriamiento fueron 10°C/s, 120°C/s y 200°C/s respectivamente, como se aprecia en la figura 3.

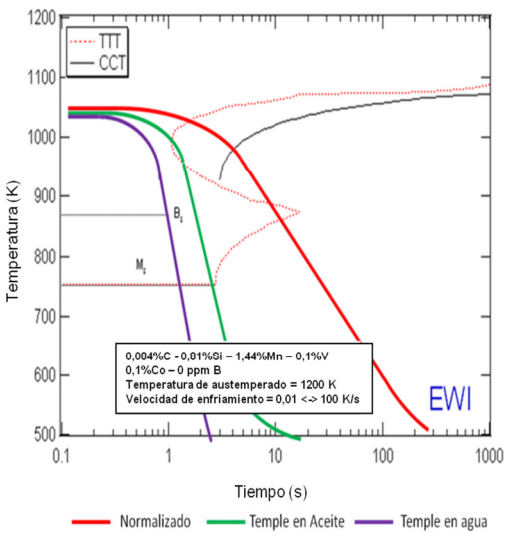


Figura 3. Tratamientos térmicos empleados [15].

Los ataques utilizados fueron realizados con dos reactivos: nital y LePera. El reactivo nital permite revelar los bordes de grano ferríticos, pero no permite diferenciar con claridad el resto de las fases. El reactivo LePera al contrario, tiñe de marrón claro la ferrita, marrón oscuro la bainita, quedando blanca la martensita y austenita. Debido a esto último, no es posible realizar una cuantificación certera de la austenita. El reactivo LePera, se prepara a partir de dos soluciones. La primera solución es ácido pícrico ($C_6H_3N_3O_7$) en una concentración al 4% peso/volumen en alcohol grado PA. La segunda solución es metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$) en una concentración al 1% peso/volumen en agua.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Finalmente, el reactivo se prepara mezclando en partes iguales ambas soluciones.

Con el fin de lograr identificar las fases presentes, se realizaron ataques con el reactivo LePera por 12 s, logrando distinguirse en este caso, la presencia de bainita. También se usó microscopía electrónica de barrido, fuerza atómica y contraste de interferencia diferencial (DIC: Differential Interference Contrast).

La razón para inducir la microestructura multifásica a través de enfriamiento continuo y no mediante tratamiento isotérmico en la región bainítica (austempering), es que en el procedimiento experimental se trató de seguir una secuencia de pasos que pudiesen ser replicados a nivel industrial por la siderúrgica local. Dado que el tratamiento de austemperado no está actualmente disponible en la empresa siderúrgica nacional, se reemplazó esta etapa por la de enfriamientos continuos, tratando de encontrar el tratamiento capaz de inducir las cantidades de bainita y austenita retenida apropiadas para generar el fenómeno TRIP, lo cual aún debe ser demostrado que efectivamente ocurre, si lo que se busca es generar aceros que presenten dicho comportamiento.

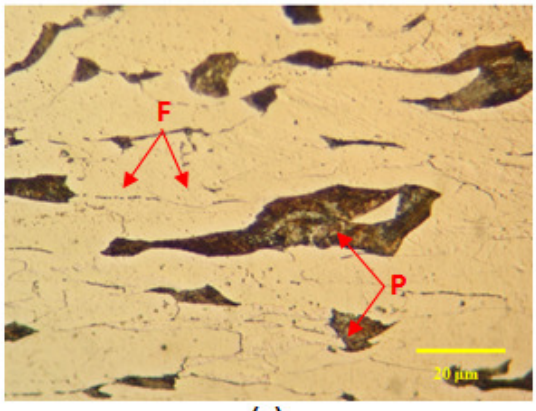
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados correspondientes a las dos microestructuras estudiadas se presentan a continuación, ordenados en dos secciones, cada una correspondiente a cada microestructura.

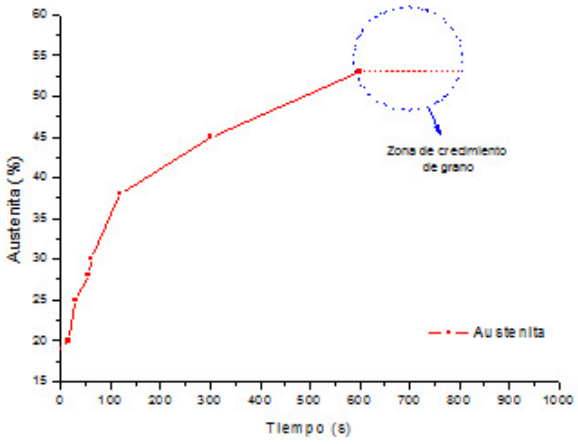
3.1 Estructura Ferrítico-Perlítica (F/P)

Como se mencionó, una de las etapas previas del estudio se relacionó con la obtención del tiempo óptimo de recocido intercrítico, que es el tiempo de mantenimiento necesario para obtener una microestructura compuesta por 50% de ferrita y 50% de austenita. Para ello se realizaron recocidos intercríticos interrumpidos por un enfriamiento en agua, de tal forma de transformar la austenita presente a 800°C en martensita, midiéndose por tanto indirectamente la fracción de austenita presente a 800°C a través de la medición de martensita a temperatura ambiente. En consecuencia, la figura 4(b) (y más adelante la figura 7(b)), deben interpretarse como la evolución de la austenita presente durante el tratamiento intercrítico, determinada a través de la fracción de martensita obtenida después del temple.

En la figura 4(a) se muestra la microestructura inicial F/P obtenida después de un enfriamiento lento desde la etapa de laminación en caliente, pudiéndose apreciar claramente las colonias de perlita y una matriz ferrítica. En la figura 4(b), se muestra la evolución de la fracción de austenita durante el recocido intercrítico a 800ºC, obteniéndose un tiempo de mantenimiento de 600s, para generar 50% de austenita y 50% de ferrita durante el tratamiento de recocido intercrítico.



(a)



(b)

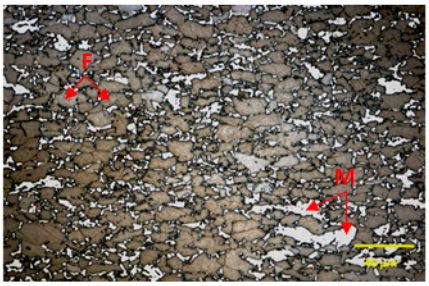
Figura 4. (a) Microestructura F/P inicial obtenida al enfriar lentamente (nital 3%); (b) Porcentaje de austenita obtenida al recocer a 800ºC el material de estructura F/P y luego templar en agua. F: ferrita; P: perlita.

En la figura 5 se muestra la microestructura correspondiente al material después de ser recocido a 800ºC durante distintos tiempos (60 y 600 segundos) y luego templado en agua, logrando apreciarse el incremento en la fracción de martensita a medida que transcurre el tiempo de recocido: 30%

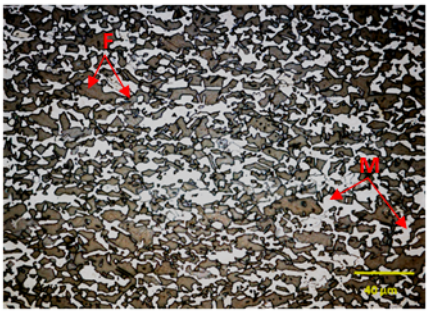
y 53% respectivamente.

En ambas figuras, las zonas oscuras corresponden a ferrita y las claras a martensita. Se aprecia que la martensita nuclea en los bordes de grano de la ferrita, como era de esperar. El ataque fue hecho con el reactivo LePera.

Luego de obtenido el tiempo de recocido para lograr 50% de austenita y 50% de ferrita, se proponen tres enfriamientos desde 800ºC con el fin de obtener un acero con microestructura multifásica: normalizado, templado en aceite y templado en agua. En los tres casos las microestructuras corresponden a una mezcla de ferrita (fase clara) con otras fases que no es posible distinguir a partir de un ataque con nital (ver figura 6).



(a) 60 s a 800°C.



(b) 600 s a 800°C.

Figura 5. Microestructuras obtenidas tras 70% de deformación en frío, recocidas isotérmicamente a 800ºC y luego templadas en agua. F: ferrita; M: martensita. Atacadas con el reactivo LePera.

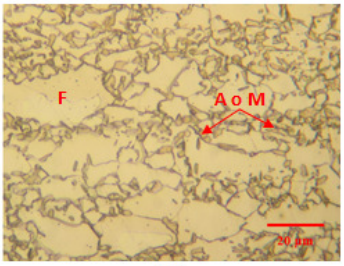
3.2 Estructura Ferrítico-Martensítica (F/M)

La microestructura original F/M y el porcentaje de austenita medido durante el tratamiento a 800ºC, se muestran en la figura 7.

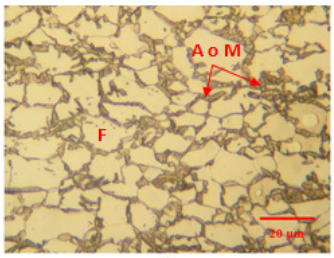
Se observa un incremento en la fracción de austenita desde 32 a 51%, al incrementarse el tiempo de mantenimiento a 800°C desde 60 a 600 segundos.

La evolución microestructural que experimenta el material de estructura original F/M al ser recocido a 800°C y luego templado, se muestra en la figura 8. Se observa la nucleación de martensita en los bordes de grano de la ferrita y posteriormente el crecimiento de esta fase, tal como se aprecia en la imagen correspondiente a 600 s de tratamiento.

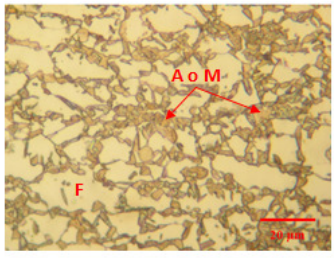
Los enfriamientos desde la temperatura de recocido (normalizado, temple en aceite y temple en agua), dieron origen a las microestructuras mostradas en la figura 9. Se aprecia la presencia de ferrita (fase clara) y una fase oscura que es difícil de identificar a partir del ataque con nital. Se debe mencionar que el ataque realizado con nital es para obtener una primera impresión de las fases presentes y cuantificar el tamaño de grano ferrítico. Para lograr una identificación más completa se requiere el uso del ataque mediante el reactivo LePera, descrito anteriormente [16-18].



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Microestructuras obtenidas a partir del acero F/P al recocer 600 segundos a 800ºC y enfriar **(a)** Normalizado; **(b)** Temple en aceite; **(c)** Temple en agua. Ataque con Nital al 3% por 6 s. F: Ferrita y A o M: Austenita o Martensita.

©2013 Universidad Simón Bolívar

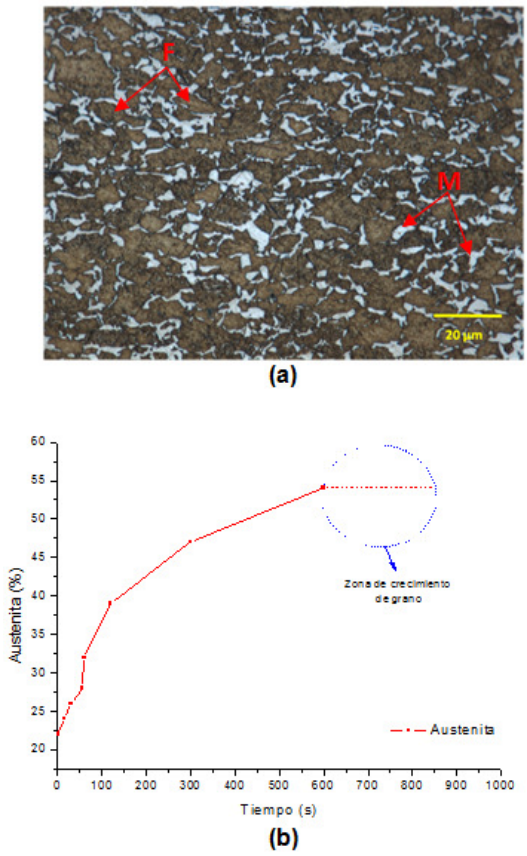


Figura 7. (a) Microestructura inicial F/M obtenida al enfriar después de austenitizar a 850ºC y templar; (b) Fracción de austenita obtenida al recocer a 800ºC (estructura inicial F/M) y luego templar en agua. Ataque con el reactivo LePera. M: martensita; F: ferrita.

Según la dureza del material (380 ± 2 HV), la curva de enfriamiento y las metalografías, la fase oscura corresponde a martensita. Por este motivo este tratamiento térmico de temple en agua se descarta, ya que no cumple con el objetivo propuesto de obtener una microestructura típica de los aceros con comportamiento TRIP.

Con el fin de estudiar con mayor detalle las fases presentes, se procedió a realizar un ataque con el reactivo LePera, pudiéndose apreciar en las figuras 10 y 11, las microestructuras correspondientes a los aceros de estructura inicial F/M enfriados en aceite y normalizado respectivamente.

3.3 Caracterización mediante LePera

En la figura 10, correspondiente a un acero de microestructura inicial F/M enfriado en aceite, las zonas oscuras corresponden a ferrita; las zonas claras pueden corresponder a austenita retenida o martensita [19]. Es preciso la aplicación de otras técnicas de microscopía para proceder a identificar con mayor precisión esta fase clara. Sin embargo, la bainita puede distinguirse debido a su forma acicular y/o angular [20].

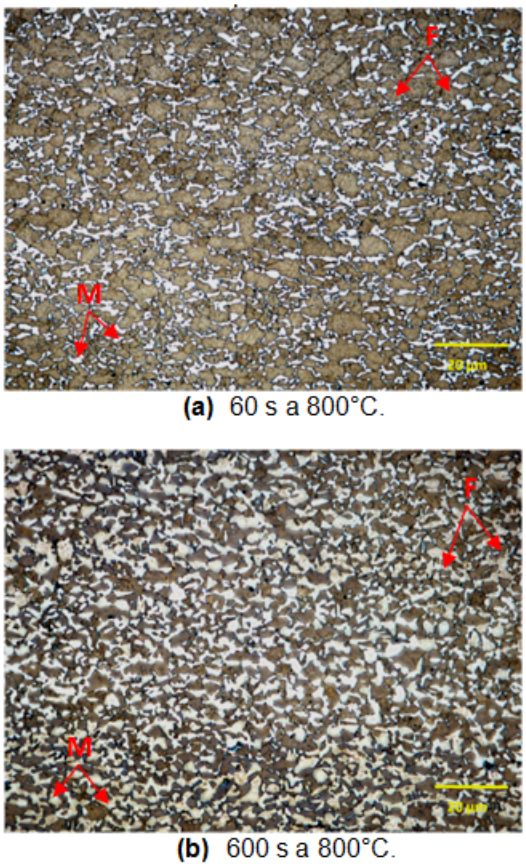


Figura 8. Microestructuras obtenidas después de 70% de deformación en frío, recocido isotérmico a 800ºC y temple en agua, para el acero de estructura original F/M. Ataque con reactivo LePera. F: ferrita; M: martensita.

En la figura 11, correspondiente a un acero de microestructura inicial F/M normalizado, puede apreciarse una microestructura de matriz ferrítica (fase oscura) acompañada de una fase clara que puede corresponder a austenita retenida o martensita. Al igual que en el caso anterior, es necesario la aplicación de otras técnicas de microscopía para identificar de manera más precisa dicha fase, aun cuando la bainita se distingue claramente por poseer en su interior "listones" de color marrón, además de su característica forma angulosa.

©2013 Universidad Simón Bolívar

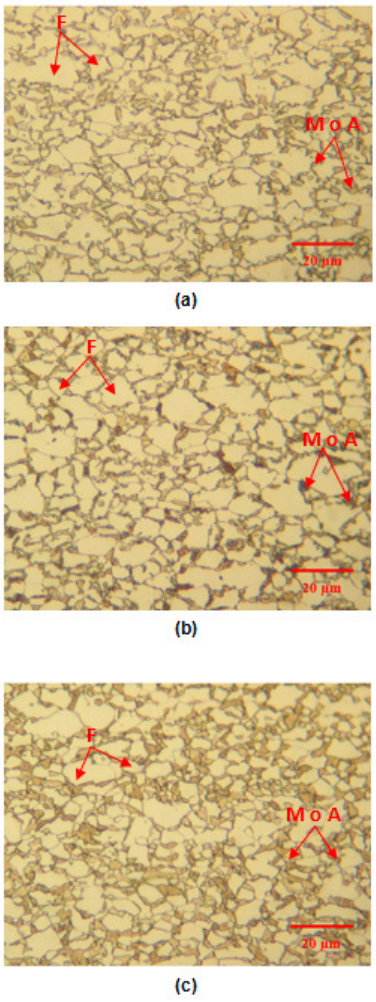


Figura 9. Microestructuras obtenidas a partir del acero F/M al recocer 600 s a 800ºC y enfriar (a) Normalizado; (b) Temple en aceite; (c) Temple en agua. Nital 3%. F: Ferrita y A o M: Austenita o Martensita.

3.4 Microscopía óptica de contraste de interferencia diferencial (DIC)

El análisis a través de microscopía de contraste interferencia diferencial sólo se realizó a las muestras F/P y F/M normalizadas. Esto debido a que en la microestructura lograda por temple en aceite, no se obtuvo el porcentaje de austenita retenida típica de los aceros TRIP [5].

A través de esta técnica fue posible visualizar la bainita, debido a su morfología particular y diferenciar las fases por su relieve, debido a la diferencia en la velocidad de corrosión de cada una de ellas. En la figura 12 se muestra la microestructura correspondiente a la muestra de estructura original F/P sometida a tratamiento de recocido a 800°C por 600 s y luego normalizada. Se aprecia la presencia de bainita.

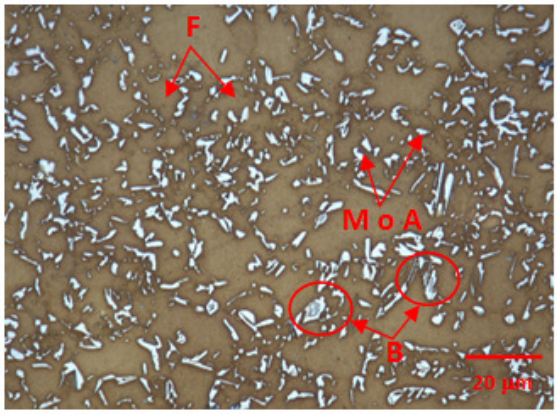


Figura 10. Acero de microestructura inicial F/M, recocido a 800°C por 600 s y templado en aceite. Ataque con LePera. Se aprecian dos fases: ferrita (F) (fase oscura) y martensita (M) o austenita (A) (fase clara). La bainita (B) se distingue por ser clara con listones de color marrón en su interior.

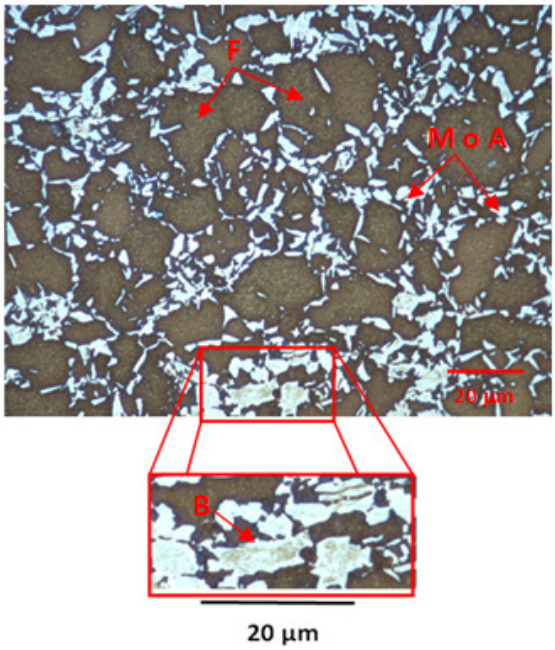


Figura 11. Acero de microestructura inicial F/M, recocido a 800°C por 600 s y normalizado. Ataque con LePera. Se aprecia ferrita (fase oscura) y bainita (fase clara).

En la figura 13 se muestra la microestructura correspondiente al material de estructura original

F/M sometida a un tratamiento de recocido a 800°C por 600 s y normalizada, pudiendo observarse nuevamente la presencia de bainita con su morfología característica. De esta manera, esta técnica permite confirmar la presencia de bainita, debido a su morfología característica.

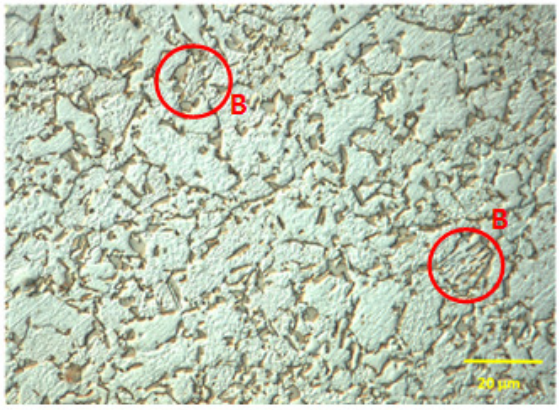


Figura 12. Acero de microestructura inicial F/P, recocido a 800°C por 600 s y normalizado, mostrándose la presencia de bainita. Ataque con nital. (Contraste de interferencia diferencial).

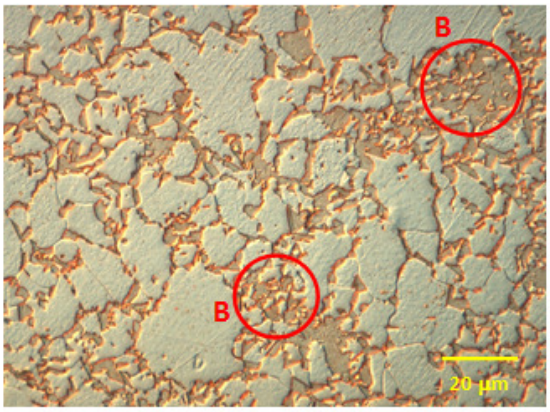


Figura 13. Acero de microestructura inicial F/M, recocido a 800°C por 600 s y normalizado, mostrándose la presencia de bainita. Ataque con nital. (Contraste de interferencia diferencial).

3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 14 se muestran imágenes de SEM a diferentes aumentos, de ambos aceros (estructura F/M y F/P), después de recocido a 800ºC por 600 s y normalizado. Se aprecia una estructura consistente en ferrita (F), austenita retenida (A) y bainita (B). Debido a que la austenita retenida es difícil de identificar y puede presentarse entre los listones de bainita o asociada a la ferrita, es que ha sido necesario utilizar difracción de rayos X para identificar esta fase.

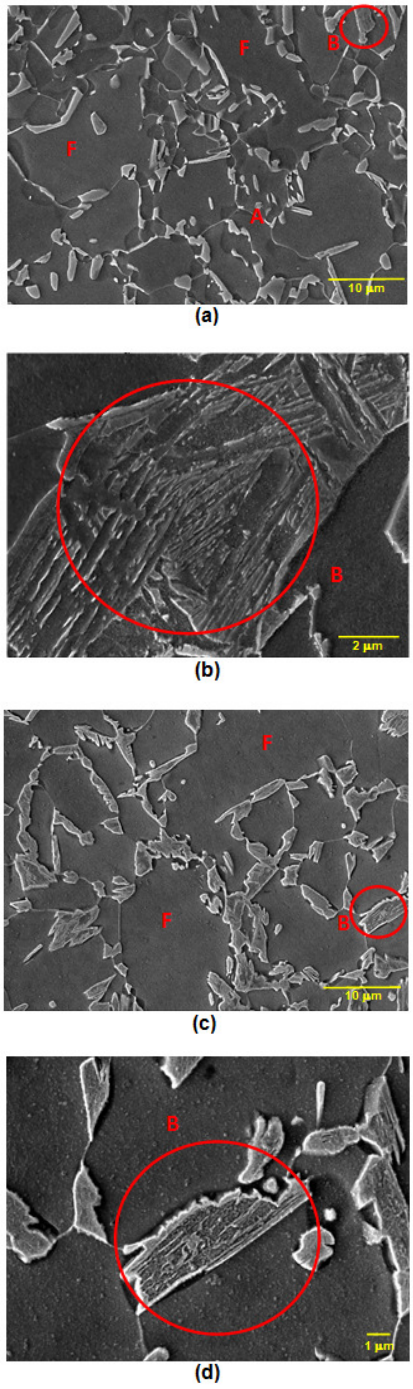


Figura 14. Imágenes de SEM; acero con microestructura inicial F/M recocido a 800ºC por 600 s: (a) Normalizado (5.000X); (b) Normalizado (20.000X). Acero con microestructura inicial F/P recocido a 800ºC por 600 s: (c) Normalizado (5.000X); (d) Normalizado (15.000X).

©2013 Universidad Simón Bolívar

3.6 Microscopía de fuerza atómica

La identificación de las fases se realiza mediante el criterio de altura [11], como se muestra en la figura 15. Al atacar la muestra con nital, la ferrita se corroe en mayor grado, por lo cual es la fase con menor altura (fase oscura), en cambio la austenita retenida no es atacada con este reactivo, por lo cual, es la fase que presenta mayor altura (fase clara); la bainita se identificó de acuerdo a su morfología. De acuerdo a lo observado en la imagen de AFM, figura 16, la bainita presente en este acero corresponde a bainita granular (listones de ferrita con austenita retenida), lo que corrobora lo discutido y analizado a través de las imágenes de microscopía óptica y electrónica.

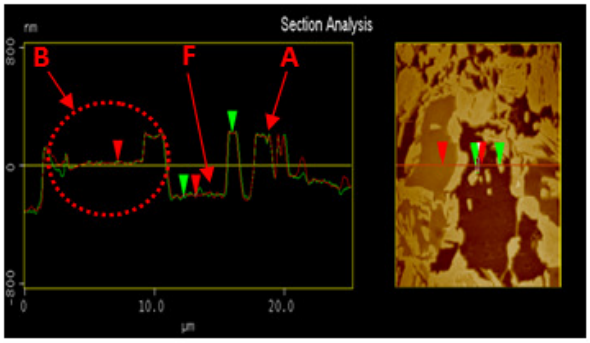


Figura 15. Mapa de alturas correspondiente a la muestra F/M normalizada, apreciándose la diferencia topográfica entre cada fase, B: bainita, F: ferrita y A: austenita.

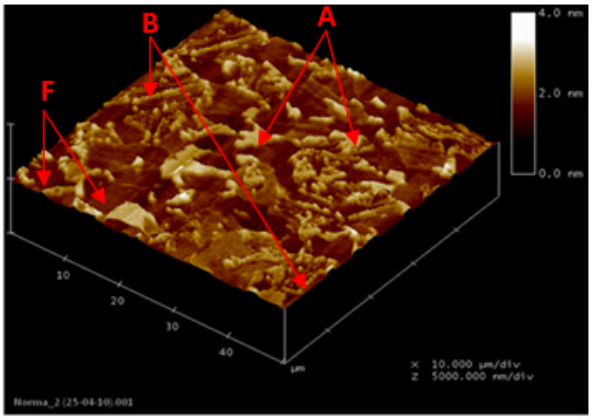


Figura 16. Imagen AFM de la muestra F/M normalizada, apreciándose la presencia de: ferrita, austenita y bainita.

3.7 Identificación de austenita retenida por difracción de rayos X

Para la cuantificación exacta del porcentaje de austenita retenida presente en la microestructura, se utilizó difracción de rayos X. El rango de barrido de ángulo 2θ abarcó desde los 40º hasta 85º, con un paso de 0,02º y un tiempo de 1 segundo por paso, encontrándose que el único tratamiento térmico capaz de obtener un porcentaje óptimo de austenita retenida fue el normalizado (ver tabla 2).

Tabla 2. Porcentajes de austenita presente en la microestructura: F/M - Normalizada.

Tratamiento térmico	*Austenita (%)*
Temple en Agua	0
Temple en aceite	2
Normalizado	8

Para evaluar la estabilidad de la austenita presente en la microestructura se fabricaron probetas estándar de tracción según la norma ASTM E8, comparándose los contenidos de austenita retenida antes y después de la tracción. Los resultados de los difractogramas obtenidos, se muestran en la figura 17, detectándose una disminución del porcentaje de austenita desde un 8 % (antes de la tracción) hasta un 2% (después de la tracción), lo cual significa que parte de la austenita retenida se transformó durante el ensayo de tracción, lo que corrobora la presencia del efecto TRIP en el acero.

3.8 Comportamiento del tamaño de grano

Se midió el tamaño de grano ferrítico de acuerdo a la norma ASTM E-112, observándose que el tamaño de grano ferrítico final varía considerablemente de acuerdo a la microestructura inicial. Para el acero con una microestructura inicial F/M el tamaño fue de 7 ± 1 µm (que corresponde a un tamaño ASTM 11), mientras que para el acero con microestructura inicial F/P el tamaño de grano fue de 11 ± 1 µm (correspondiente a un tamaño de grano ASTM 9,5). Esta diferencia se debe al aumento en la cantidad de dislocaciones que genera la martensita en la ferrita, lo que produce nuevos sitios de nucleación de austenita y/o bien a la precipitación de carburos durante el calentamiento [21].

©2013 Universidad Simón Bolívar

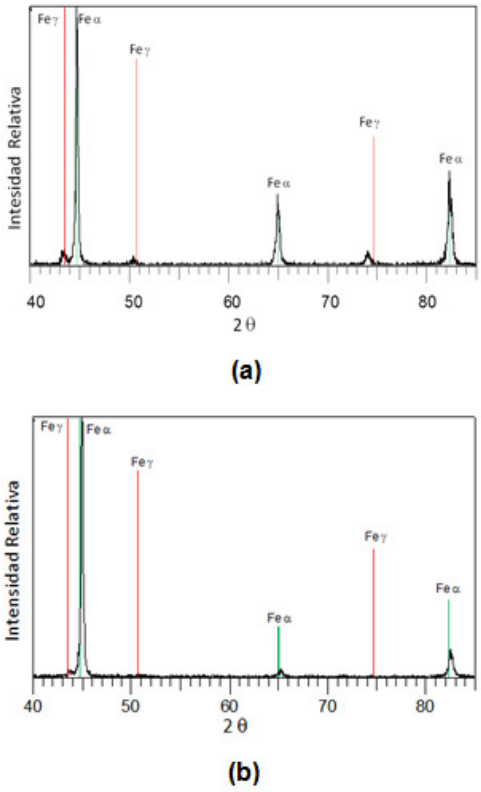


Figura 17. Difractogramas del acero de estructura F/M. a) Sin deformación, b) Ensayado a tracción hasta la rotura.

4. CONCLUSIONES

A partir de la composición química de un electrodo de soldadura se ha logrado definir las características de un tratamiento termomecánico capaz de generar un acero con estructura multifásica consistente en ferrita, bainita y austenita retenida.

A través de distintas técnicas de observación ha sido posible identificar las fases presentes en cada uno de los casos estudiados.

Se ha logrado determinar el tiempo crítico de mantenimiento durante el recocido intercrítico a 800ºC para lograr un 50% de austenita y 50% de ferrita, después de templar.

Es posible variar el tamaño de grano final del acero, modificando su microestructura inicial.

Se corroboró a través de DRX la presencia del efecto TRIP en el acero obtenido a través de normalizado.

Este resultado constituye el punto de partida para la obtención de un acero con comportamiento TRIP a partir de un acero con la composición estudiada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto FONDECYT Nº1090311 y a la DICYT-USACH por el apoyo dado a la presente investigación.

6. REFERENCIAS

[1]. Petrov R, Kestens L, Houbaert Y, Recrystallization of a cold rolled trip-assisted steel during reheating for intercritical annealing, ISIJ Int., Vol. 41, N°8, (2001), 883-890.

[2]. Zhang Y., Ma Y., Kang Y. Yu H., Mechanical properties and microstructure of TRIP steels produced using TSCR process, J Univ Sci Technol B, Vol. 13, N°5, (2006), 416-423.

[3]. Thibaud S., Boudeau N., Gelin J.C., TRIP steel: plastic behavior modeling and influence on functional behavior, J Mater Process Tech, 177 (2006) 433-438.

[4]. Skalova L., Divisova R., Jandova D., Thermo-mechanical processing of low-alloy TRIP-steel, J Mater Process Tech, 175 (2006), 387-392.

[5]. Jacques P., Furnemont Q., Lani F., Pardoen T., Delannay F., Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing, Acta Mater, 55 (2007) 3681-3693.

[6]. Shan T., Li S., Zhang W., Xu Z., Prediction of martensitic transformation and deformation behavior in the TRIP steel sheet forming, Mater Design, 29 (2008), 1810-1816.

[7]. Zaefferer S., Ohlert J., Bleck W., A study of microstructure, transformation mechanism and correlation between microstructure and mechanical properties of a low alloyed TRIP steel, Acta Mater, 52 (2004), 2765-2778.

[8]. Wang Z.C., Kim S. J., Lee C. G., Lee T.H., Bake-hardening behavior of cold-rolled CMnSi and CMnSiCu TRIP-aided steel sheets, J Mater Process Tech, 151 (2004) 141-145.

[9]. Zrnik J., Muransky O., Lukas P., Novy Z., Sittner P., Hornak P., Retained austenite stability investigation in TRIP steel using neutron diffraction, Mater Sci Eng A, 437, (2006), 114-119.

[10]. Emadoddin E., Akbarzadeh A., Daneshi Gh., Effect of intercritical annealing on retained austenite characterization in textured TRIP-assisted steel sheet, Mater Charact, 57 (2006), 408-413.

[11]. De Cooman, Structure-properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite, Curr Opin Solid St M, 8 (2004), 285-303.

©2013 Universidad Simón Bolívar

[12]. Shi W., Li L., Yang C., Fu R. Wang L., Wollants P., Strain-induced transformation of retained austenite in low-carbon low-silicon TRIP steel containing aluminum and vanadium, Mater Sci Eng A, 429 (2006), 247-251.

[13]. Bleck W, Schael I. Determination of crash-relevant material parameters by dynamic tensile testing steel, Steel Res, 71 (2000), 173-178.

[14]. Huh H., Kim S., Song J., Lim J., Dynamic tensile characteristics TRIP-type and DP-type steel sheets for an auto-body, Int J Mech Sci, 50 (2008), 918-931.

[15]. H. K. D. H. Bhadeshia, Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams, Met Sci, 16 (1982), 159-165.

[16]. Monsalve A., Cabello D., Guzmán A., Artigas A., Guerrero M., Schulz B., Determinación de austenita retenida en un acero TRIP mediante microscopía óptica, 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2011, 18 al 21 de octubre de 2011 Rosario, Argentina.

[17]. Girault E, Jacques P, Metallographic Methods for Revealing the Multiphase Microstructure of TRIP-Assisted Steels, Mater Charact, 40 (1998), 111-118.

[18]. Bhadeshia H.K.D.H. Bainite Steels Microstructure and Properties, 2a. Ed. University Press Cambridge UK, 2001, 277-279.

[19]. Guzmán A., Obtención de un acero con comportamiento TRIP a partir de un acero de electrodo ER 70S-6 (0,09%C, 1,44%Mn, 0,81%Si), Tesis Ingeniería Civil Metalúrgica, Universidad de Atacama, Chile, Junio, 2011.

[20]. Amar K., Speer J., Matlock D., Color tint-Etching for Multiphase Steels, Adv Mater Process, (2003) 27-30.

[21]. Liu S., Zhang J. The influence of the Si and Mn concentrations on the kinetics of the bainite transformation in Fe-C-Si-Mn alloys, Metall Mater Trans A, 21 A (6) (1990), 1517 – 1525.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

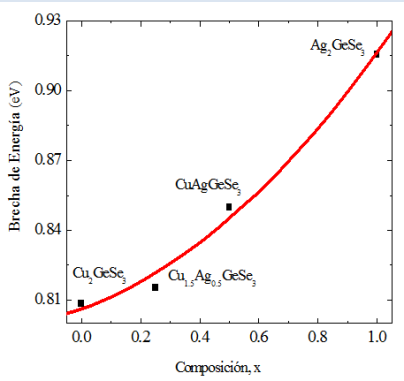
www.rlmm.org

PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SISTEMA SEMICONDUCTOR $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$

Ernesto Calderón[1], Manuel A. Villarreal[1], Braulio Fernández[1], Menjamin Salas[2], Jose Perez[3], Luis Nieves[1]*

1: Laboratorio de Temperaturas Bajas, Centro de Estudios en Semiconductores, 2: UNELLEZ, VPA, Ciencias de la Educación, 3: Laboratorio de Instrumentación Científica, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Apartado de Correos Nº 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela.

**e-mail: saernest@ula.ve*



RESUMEN

En este trabajo hemos investigado las propiedades ópticas en la aleación $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ midiendo el borde fundamental de absorción en función de la temperatura para la concentración x = 0 en el rango de 10 hasta 300 K y para las concentraciones x = 0.25, 0.5, 0.75, 1 a temperatura ambiente. La brecha de energía para todas las concentraciones fue calculada utilizando el modelo de Elliot-Toyozawa. La dependencia lineal cerca del borde fundamental confirma que todos los compuestos a las diferentes concentraciones poseen un carácter semiconductor y presentan una brecha de energía directa en el infrarrojo cercano a temperatura y presión ambiente. El compuesto Cu_2GeSe_3 presenta un incremento de la brecha de energía a medida que la temperatura disminuye. Este comportamiento depende principalmente de tres efectos que se generan a bajas temperaturas: expansión térmica, interacción electrón-fonón y efecto del factor Debye-Waller. Las curvas de la brecha de energía en función de la temperatura para este compuesto fueron ajustadas a un modelo semiempírico que considera dos de los tres efectos nombrados anteriormente cuyo comportamiento es similar a los observados en los semiconductores de las familias Cu-III-VI_2 y Cu_2-IV-VI_3. Con respecto al estudio de la variación de la brecha de energía en función de las concentraciónes, x = 0, 0.25, 0.5 y 1 a temperatura y presión ambiente, no se encuentran reportes hasta el momento. El sistema $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ presenta una concavidad hacia arriba en la curva de la brecha de energía óptica en función de la concentración descrita por una ecuación tipo $E_G(x)= a + bx + cx^2$.

Palabras Claves: Aleación de materiales Semiconductores, Absorción óptica, Brecha de energía, Expansión térmica, interacción electrón fonón.

OPTICAL PROPERTIES OF THE SEMICONDUCTORS SYSTEM $Cu_{2(1-X)}Ag_{2X}GeSe_3$

ABSTRACT

In this work we have investigated the optical absorption properties in the alloy $Cu_{2\ (1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$. The absorption coefficient measurements were made in the temperature range 10 to 300 K for concentration x = 0 and at room temperature for concentrations x = 0.25, 0.5, 0.75, 1. The Elliot-Toyozawa model was employed to perform the analysis of the optical absorption spectral for all concentrations. The linear dependency near the fundamental edge confirms that all the compounds for the different concentrations have a semiconductor character and presents a direct energy gap in the near infrared at pressure and room temperature. The energy gap of the compound Cu_2GeSe_3 increases as the temperature diminishes. This behavior depends mainly on three effects that are generated at low temperatures: thermal expansion, electron-phonon interaction and factor Debye-Waller. The optical energy gap variation with temperature for Cu_2GaSe_3 was fitted to a semi-empirical model that takes into account two of the first named effects and whose behavior is similar to that observed in semiconductors of the families Cu-III-VI_2 and Cu_2-IV-VI_3. On the other hand, a study of the optical energy gap variation with concentration has not been reported yet. The system $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ shows a concavity upwards in the variation of the optical energy gap with concentration and is described by an equation $E_G(x)= a + bx + cx^2$.

Keywords: Semiconductors alloy materials, Optical absorption, Energy gap, Thermal expansion, Electron-phonon interaction.

Recibido: 26-02-2012 ; **Revisado:** 26-04-2012
Aceptado: 09-07-2012 ; **Publicado:** 28-08-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 265-271

1. INTRODUCCIÓN

La aleación $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ pertenece a la familia I_2–IV–VI_3 donde I=Cu o Ag, IV=Ge o Sn y VI=S, Se o Te y es una de las dos posibles familias derivadas del compuesto binario II-VI. Esta familia de materiales presenta potenciales aplicaciones como: memorias eléctricas, dispositivos fotovoltaicos, acusto-ópticos y termoeléctricos [1,2,3,4], poseen una reducida brecha de energía y un punto de fusión bajo. Diversos estudios reportan que funden para x = 0, 760°C [4], x = 0.5, 558°C [5], x = 1, 540°C [6,7] el cual disminuye a medida que el número atómico, el peso atómico y el radio del anión aumentan [1-3]. En estudios previos, el análisis hecho a la estructura cristalina por la técnica de difracción de rayos-x muestra discrepancias en los datos reportados para el compuesto Cu_2GeSe_3. Palatnik et al [8] reportan que este material cristaliza en una estructura cúbica, Rivet [9] y Hahn [10] reportan que cristaliza en una estructura tetragonal. Parthé [11] reporta que cristaliza en el sistema ortorrómbico y finalmente Villarreal et al [12] muestran que cristaliza en una estructura monoclínica, con parámetros de celda unidad: ***a***=11.8616(3) Å, ***b***=3.9525(1) Å, ***c***=5.4879(1) Å. El estudio de las propiedades elásticas y térmicas a temperatura ambiente fueron realizadas por Berger et al [13] quienes incluyen los resultados de la expansión térmica, micro dureza y velocidad de la onda ultrasónica determinando de estas medidas la temperatura de Debye, el módulo de Young, el calor específico y el camino libre medio de los fonones. En estudios precedentes se ha determinado la brecha de energía para el compuesto x = 0 a través de las medidas fotoeléctricas en 0.94 eV [14]. A partir de las medidas de la resistividad E. Saburo et al [15] han obtenido una brecha de energía de 0.25 eV a 0 K valor muy inferior, a los obtenidos mediante absorción óptica en función de la temperatura por Marcano y Nieves [16] de 0.789 eV, Lee et al [17] de 0.775 eV y Walter [18] de 0.851 eV. Tanto las medidas ópticas como las galvanomagnéticas y termoeléctricas en estos materiales semiconductores son escasas y las existentes presentan diferencias en los valores obtenidos de la brecha de energía a temperatura ambiente como a temperaturas bajas [16,17,18,19]. A pesar de los trabajos publicados en este material la discrepancia en los valores obtenidos de la brecha de energía en función de la temperatura persisten. Por otra parte los resultados de las medidas del coeficiente de Hall así como las termoeléctricas dependen de si el semiconductor es tipo p o n. Por lo tanto, en este trabajo, utilizamos la técnica de transmisión óptica normal para medir el coeficiente de absorción en las muestras Cu_2GeSe_3 (x=0), $Cu_{1.5}Ag_{0.5}GeSe_3$ (x=0.25), $CuAgGeSe_3$ (x=0.5) y Ag_2GeSe_3 (x=1). Para analizar cada curva del coeficiente de absorción y determinar los valores de la brecha de energía a temperatura ambiente y a temperaturas bajas se ha utilizado el modelo de Elliot-Toyozawa [20]. Los resultados de la brecha de energía en función de la temperatura fueron analizados únicamente para el Cu_2GeSe_3 utilizando el modelo semiempírico de Manoogian-Leclerc [21]. Del ajuste se obtuvo la temperatura de Debye y la frecuencia promedio angular del fonón. Diferentes estudios realizados en materiales de las familias, $A^{III}_x B^{III}_{(1-x)} N$ y A_I-B_{III}-C_{VI2} [22,23,24] muestran en general que las aleaciones son soluciones sólidas a través del rango de composición y que ellas tienen una estructura de banda bien definida en el cual la brecha de energía y otros parámetros relacionados varían continuamente con la composición entre estos valores y el compuesto final. Nosotros presentamos por primera vez en el sistema $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ la variación de la brecha de energía en función de la concentración y analizamos su comportamiento a través de una ecuación cuadrática.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras usadas en este estudio fueron sintetizadas por fusión directa de sus elementos constituyentes, pesadas en sus relaciones estequiométricas y colocadas en una cápsula de cuarzo sellada al vacío. Pormenores experimentales de la caracterización y las síntesis de las muestras ya han sido publicados previamente [2,4,5,7,12, 19 y 33]. Las composiciones estequiométricas y las características microscópicas de las muestras fueron verificadas por análisis químico utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S-2500 modelo System SIX que utiliza la señal de electrones secundarios y retrodispersados para determinar en forma precisa la composición química (estequiométrica) de la muestra tratada. Para esto el SEM cuenta con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplado a un computador-analizador base multicanal, sistema analítico diseñado para detectar

©2013 Universidad Simón Bolívar

las emisiones características de los rayos X y obtener un espectro de elementos, que nos indican de manera inequívoca el elemento químico del que proviene, es decir realiza un análisis químico de los elementos presentes en la muestra con un límite de detectabilidad de ~ 0.1 % en peso con un error en la estequiometría por elemento de cada aleación que osciló entre el 10 % y 15% para el Cu, entre 8 y 13 % para la Ag, entre 15 y 22 % para el Ge y entre 2 y 5 % para el Se. El análisis fue realizado de forma semicuantitativa porque estamos investigando nuevas aleaciones y no conocemos la masa patrón. La homogeneidad fue corroborada midiendo diversas y diferentes porciones a lo largo de los lingotes [4-5,7,12,19]. El análisis de la estructura cristalina de las diferentes concentraciones se hizo utilizando la técnica de difracción de rayos-x por el método del polvo [4,7,12]. La absorción óptica se midió empleando la técnica de transmisión óptica normal a temperatura ambiente para los compuestos $Cu_{1.5}Ag_{0.5}GeSe_3$, $CuAgGeSe_3$, $Cu_{0.5}Ag_{1.5}GeSe_3$ y Ag_2GeSe_3 utilizando muestras de 200 µm de espesor con dimensiones transversales de aproximadamente 400 µm. Para la medida del coeficiente de absorción a baja temperatura la muestra de Cu_2GeSe_3 fue cortada del lingote, posteriormente sus caras fueron pulidas mecánicamente, utilizando polvo de alúmina (grano 0.1 µm), el espesor y paralelismo entre sus caras se controló con un tornillo micrométrico, finalmente hacemos una limpieza con abundante acetona y luego sumergimos la muestra en agua deshionizada. Dado que se utilizaron muestras en volumen sin sustratos los fenómenos de superficies son totalmente despreciables. También debemos recordar que el proceso físico de absorción óptica es netamente intrínseco de cada material en estudio y no depende de las dimensiones de la muestra es decir su espesor, longitud, diámetro, ni de su rugosidad ni de cualquier característica física o mecánica externa de la muestra. Se utilizó un sistema Cary 17, el cual posee una lámpara de tungsteno como fuente de luz policromática, un monocromador SPEX 1870 cuya longitud de onda es modulada por la acción de un Chopper modelo SR540 de la Stanford Reserch System, operando a una frecuencia de 500 Hz. Finalmente utilizando lentes ópticas se hace converger la luz perpendicularmente sobre la muestra que se encuentra dentro de un criostato conectado a un sistema cerrado de helio circulante funcionando en un rango de 10 a 300 K. La radiación trasmitida por la muestra es localizada por un fotodetector de Ge.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la gráfica del coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón hν para los compuestos Cu_2GeSe_3 (x=0), $Cu_{1.5}Ag_{0.5}GeSe_3$ (x=0.25), $CuAgGeSe_3$ (x=0.5) y Ag_2GeSe_3 (x=1) a temperatura ambiente.

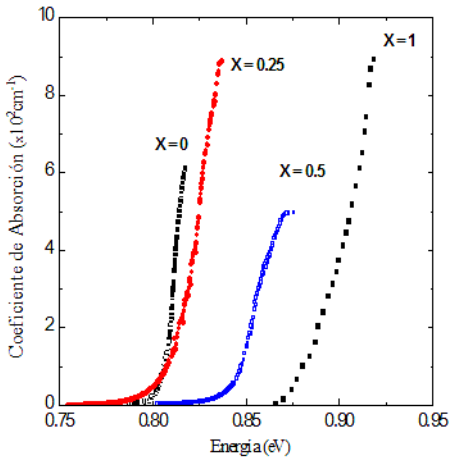


Figura 1. Coeficiente de absorción óptica a T = 300 K para las concentraciones x = 0 Cu_2GeSe_3, x = 0.25 $Cu_{1.5}Ag_{0.5}GeSe_3$, x = 0.5 $CuAgGeSe_3$ y x = 1 Ag_2GeSe_3 [33].

El rápido incremento del coeficiente de absorción para x = 0, 0.25, 0.5 y 1 con energías hν ≥ 0.818, 0.844, 0.880 y 0.915 eV, es típico de los materiales que poseen una brecha de energía directa y corresponde a transiciones electrónicas entre el borde superior de la banda de valencia Γ_{BV} al mínimo de la banda de conducción Γ_{BC}.

El espectro de absorción cerca del borde fundamental para todas las concentraciones a 300 K y a baja temperatura para el Cu_2GeSe_3 fue analizado usando el modelo teórico de Elliot-Toyozawa [20] que incluye solamente la contribución del continuo del excitón dado por la ecuación:

$$\alpha_{(h\nu)} = \frac{C_o}{n(h\nu)h\nu}\left[\int_{E_G}^{\infty} \frac{(h\Gamma_c/2)}{1-e^{-2\pi z}(E'-h\nu)^2+(h\Gamma_c/2)}dE'\right] \quad (1)$$

con:

$$Z = \frac{R_o}{E-E_G}, \text{ y } C_o = \frac{4\pi R^{1/2}(2\mu)^{3/2}e^2|M_R|^2}{ch^2 m_o},$$

donde *n* representa el índice de refracción, R_0 es el

Rydberg efectivo del excitón, μ es la masa reducida del excitón, M_R es el elemento de matriz para la interacción electrón-fonón, m_o es la masa del electrón libre, c es la velocidad de la luz, e la caga del electrón, Γ_c es el ancho a media altura del continuo del excitón y E_G es la brecha de energía fundamental. Las curvas experimentales α vs hν para todas las concentraciones y a baja temperatura para el Cu_2GeSe_3, fueron ajustadas a la solución analítica de la ecuación (1) dada por la expresión:

$$\alpha_{(h\nu)} = C_o\left\{\frac{\pi}{2}+arctg\left((h\nu-E_g)/\frac{\Gamma_c}{2}\right)\right\} \quad (2)$$

con C_o, E_g, y Γ_c como parámetros de ajustes. La parte que describe la contribución discreta del excitón no fue considerada en ninguna de las concentraciones x = 0.25, 0.5 y 1 ya que el experimento en ellas se realizó a temperatura ambiente. A temperaturas bajas el excitón no fue observado en el compuesto Cu_2GeSe_3 debido a imperfecciones de la muestra. En adición a los estados discretos del excitón son solamente observados en semiconductores con un alto grado de pureza donde la interacción electrón hueco es fuertemente marcada por la presencia de otros efectos como por ejemplo portadores libres y es enmascarada por el continuo de absorción.

Un ajuste representativo del espectro de α(hν) obtenido a 300 K para el Cu_2GeSe_3 que indica una brecha de energía directa se muestra en el recuadro de la figura 2. Los círculos simbolizan los puntos experimentales y la línea sólida el ajuste con la solución analítica del modelo de Elliot-Toyozawa (ecuación 2). Se obtiene un valor de la brecha de energía de 0.808 eV a 300 K el cual está en buen acuerdo con el valor obtenido por Lee et al [17] y es un 5% mayor al reportado por Marcano et al [15].

La figura 2 presenta las curvas experimentales para el coeficiente de absorción en función de la energía para diferentes temperaturas. Se observa como es frecuente en semiconductores un corrimiento del frente de absorción hacia máximas energías a medida que disminuye la temperatura. Se observa también que las curvas a partir de los 75 K hasta los 10 K presentan un pequeño pero evidente borde de absorción adicional que comienza aproximadamente entre los 0.806 eV y que posteriormente se une con el frente de absorción fundamental. Este hombro podría estar relacionado con transiciones electrónicas entre niveles de impurezas aceptoras o donadoras ligadas a la banda de valencia o de conducción [25]. El análisis correspondiente a este borde de absorción no será tema de discusión en este artículo; sin embargo, para descartar cualquier error cometido al calcular la brecha de energía en este material a estas temperaturas utilizamos el modelo teórico de Dunke [26] que permite determinar la energía de ionización entre las impurezas aceptoras o donadoras para luego determinar con exactitud la brecha de energía. En la tabla 1 se resumen los valores obtenidos de la brecha de energía E_g así como los parámetros Γ_c and C_o, para la muestra de Cu_2GeSe_3 en función de la temperatura utilizando la ecuación 2.

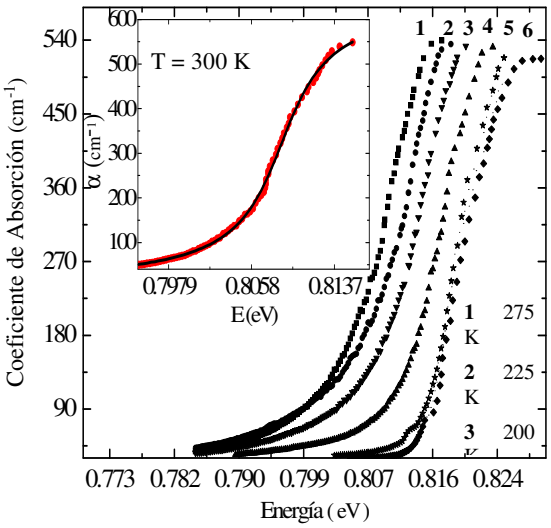


Figura 2. Coeficiente de absorción óptica en función de la temperatura para el Cu_2GeSe_3.

Un ajuste del comportamiento de la brecha de energía en función de la temperatura se presenta en la figura 3 donde los puntos son los valores de la brecha de energía Eg calculados por la ecuación (2) y la línea sólida en esta figura representa un análisis alternativo de la curva de Eg vs T usando el modelo de Manoogian-Leclerc [21] representado por la ecuación:

$$Eg(T) = Eg_0 - UT^S - V\theta\left[\coth\left(\frac{\theta}{2T}\right)-1\right] \quad (3)$$

donde s, θ, U y V son constantes independientes de la temperatura. El termino U representa el efecto de la dilatación de la red y el término V representa la interacción electrón fonón y corresponde a la frecuencia media del espectro de los fonones. La

magnitud de este término es del orden de la temperatura de Debye θ_D. Nosotros asumimos que s = 1 y que Eg, θ, U y V son parámetros determinados del ajuste de la curva.

Tabla 1. Valores de la brecha de energía en función de la temperatura para el Cu_2GeSe_3 utilizando el modelo de Elliot-Toyozawa.

T (K)	C_o	E_g (eV)	Γ_c (10^{-3})
10	2.714	0.8192	4.4
30	2.768	0.8188	4.3
50	2.883	0.8188	4.1
75	3.124	0.8191	4.8
100	3.278	0.8190	5.9
125	3.457	0.8183	6.4
150	3.570	0.8172	7.6
175	3.696	0.8159	8.7
200	3.895	0.8140	9.8
225	4.218	0.8132	11.1
275	3.804	0.8101	9.7
300	3.581	0.8086	6.85

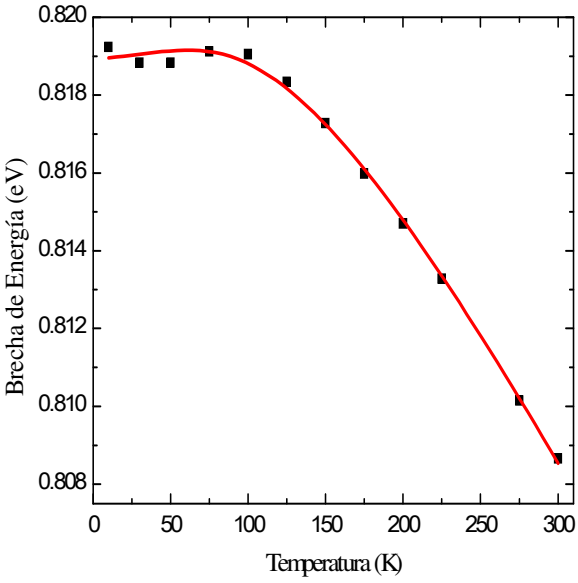


Figura 3: Brecha de energía en función de la temperatura del Cu_2GeSe_3.

Es bien conocido que la variación de la brecha de energía con la temperatura tal como se observa en la figura 3 se explica por dos efectos: la interacción electrón fonón y la expansión térmica; esta última se manifiesta de forma indirecta en la interacción fonón-fonón. El primer efecto es el más importante y contribuye casi totalmente a la variación observada. La saturación que se manifiesta aproximadamente por debajo de los 100 K es semejante al comportamiento que presentan semiconductores de la familia Cu-III-VI_2 [15]. Por el contrario, la familia de los Ag-III-VI_2 presenta un doble comportamiento, un incremento de la brecha de energía con la temperatura hasta los 100 K y un descenso desde 100 hasta 9 K. Esta anomalía se manifiesta en los compuestos Ag-III-VI_2 y es explicada en las referencias [27, 28, 29]. El ajuste de la brecha de energía en función de la temperatura mediante la ecuación (3), permite obtener los siguientes valores: Eg = 0,819 eV, θ = 132 K, U= - 4.6 x 10^{-6} eV/K y V = 1.3 x 10^{-4} eV/K con una desviación estándar de 1.84 x 10^{-7}. El valor obtenido de la temperatura de Debye θ = 132 K en este trabajo es inferior a los reportados por Marcano et al [16] de 169 K y Kharakhorin et al [30] de 170 K, obtenida indirectamente de las constantes elásticas y los modelos semiempírico de Viña [31] y Varshni [32]. Esta diferencia se atribuye al método de cálculo utilizado por Kharakhorin et al [30], ya que la temperatura de Debye se determina de las constantes elásticas para una estructura ortorrómbica, en tanto que el Cu_2GeSe_3 cristaliza en una estructura monoclínica.

Ya que uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es conocer la variación de la brecha de energía en función de la concentración para el sistema $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$, en la figura 4 se presenta el comportamiento de la brecha fundamental de energía en función de la concentración. En esta figura los puntos simbolizan las brechas de energía de cada concentración (x = 0, 0.25, 0.5 y 1) y la línea sólida representa el ajuste de acuerdo a la ecuación de la forma $E_G(x) = a + bx + cx^2$ [24] donde c es un coeficiente no lineal que caracteriza la inclinación hacia arriba o hacia bajo de la brecha óptica.

Una tendencia no lineal de la brecha fundamental óptica se observa hacia mayores energías a medida que aumenta la concentración de Ag en la composición de las muestras. En esta gráfica se ha incluido el valor del compuesto Ag_2GeSe_3, tomado de la literatura [33]. Esta tendencia no lineal o concavidad hacia arriba de la brecha óptica lo analizan Bernard et al [34] en términos de tres contribuciones, primero una deformación del

©2013 Universidad Simón Bolívar

volumen en la estructura de bandas debido al reemplazamiento de la constante de la red de los componentes binarios por el de las aleaciones, segundo una contribución de la electronegatividad-química debido al cambio relativo de la carga en la aleación con sus componentes binarios del subsistema y tercero una contribución estructural debido a la relajación de la longitud de enlace del anión en la aleación. Por otra parte J. Van Vechten et al [35] explican esta tendencia a través de dos contribuciones: una debida a los efectos del desorden y la segunda relacionada con los efectos de la electronegatividad de los átomos que forman la aleación, el cual juega un papel dominante en la determinación de *c*. Estos estudios se han realizado para el caso de las aleaciones $A_X\ B_{(1-X)}\ C$ con estructura de la zinc-blenda y para las aleaciones con estructura de la calcopirita $A_I\ B_{III}\ C_{VI2}$ [22,23,24]. En el presente caso tenemos un sistema donde las cuatro aleaciones cristalizan en la estructura monoclínica. Hasta el momento no existe en esta estructura un estudio de la variación de la brecha de energía en función de la concentración siendo este trabajo el primero en reportarlo. Aunque algunos [22,23,24] han intentado correlacionar la inclinación del parámetro *c* con parámetros físicos relevantes como la electronegatividad de Phillips en las aleaciones $A_X\ B_{(1-X)}\ C$ y en los compuestos ternarios que cristalizan en una estructura tetragonal tipo calcopirita $A_I\ B_{III}\ C_{VI2}$.`

Un cálculo de la estructura de bandas en esta aleación puede aclarar algunas incertidumbres, como por ejemplo: de qué manera variaría el borde superior de la banda de valencia en el punto de simetría Γ cuando estamos incrementando la concentración de Ag. Posteriormente, podríamos utilizar las características físicas de estas aleaciones basada en una ecuación del tipo de Vegard donde puedan expresarse como una combinación lineal de las constantes de la red antes y después de la formación de la aleación. Luego se procede a encontrar una ecuación que genere la variación de la brecha de energía a cada concentración y concluir si las causas de la inclinación hacia arriba o concavidad en la brecha óptica es debida a la electronegatividad de Phillips o es debida a cualquier contribución nombrada al comienzo de esta sección y discutidas en las referencias [22,23,24,35].

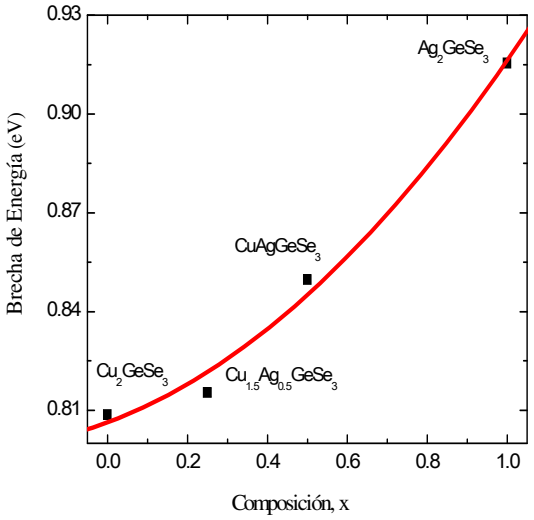


Figura 4: Brecha de energía en función de la composición para las concentraciones x = 0 Cu_2GeSe_3, x = 0.25 $Cu_{1.5}Ag_{0.5}GeSe_3$, x = 0.5 $CuAgGeSe_3$ y x = 1 Ag_2GeSe_3 (33).

4. CONCLUSIONES

Se ha determinado la brecha de energía utilizando el modelo de Elliot-Toyozawa en el sistema $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ para las concentraciones x = 0, 0.25, 0.5, 1 a temperatura ambiente y hemos encontrado que todas poseen un borde fundamental directo. Aplicando el modelo de Mannogian-Lecler analizamos la variación de la brecha fundamental de energía en función de la temperatura entre 10 y 300 K para el Cu_2GeSe_3, hemos encontrado que la saturación que se manifiesta aproximadamente por debajo de los 100 K es semejante al comportamiento que presentan semiconductores de la familia Cu-III-VI_2, contrario, a lo observado en los compuestos de la familia Ag-III-VI_2. A partir del ajuste se ha estimado la temperatura de Debye en 132 K. Una tendencia no lineal hacia arriba de la brecha fundamental óptica se observa hacia mayores energías a medida que se incrementa la concentración de Ag en la composición de las muestras. Esta dependencia de la brecha de energía óptica en este sistema de aleaciones es observada por primera vez, no tenemos claro cual contribución de las teorías propuestas es la responsable del comportamiento, si la electronegatividad de Philips o el desorden estructural es la causa de este comportamiento al remplazar el catión Cu por el catión Ag.

©2013 Universidad Simón Bolívar

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado gracias al CDCHTA-ULA a través del Proyecto C-1741-11-05-B. El autor agradece a la Dra. Leticia de Chalbaud por el análisis de las estructuras cristalinas.

6. REFERENCIAS

[1]. Riede V, Sharif N, Neumann H, Sobotta H, Omar M S, Pamplin B R. Crystal Research and Technology. 1987; 8 (22): 1089-1093.

[2]. Fernández B J, Henao J A, Delgado J M. Crystal Research Technology. 1996; (31): 65-68.

[3]. Olekseyuk I D, Strok O M, Zmiy O F. Journal Alloys Compounds. 2000, (2): 198-203.

[4]. de Chalbaud L M, Fernández B J, Dávila R, Bracho D B, Delgado J M, Mora A E. Materials Res. Bull. 1997, (32): 1371-1373.

[5]. Villarreal M A, Fernández B J, Pirela M, Velásquez-Velásquez A. Revista Mexicana de Física. 2003, (49): 198-200.

[6]. I. Berger and V. D. Prochukhan, Ternary Diamond-Like Semiconductors New York 1969.

[7]. Velasquez-Velasquez A, Belandria E, Fernández B J, Avila Godoy R, Delgado G, Acosta-Najarro G D. Phys. Stat Sol (b). 2000, (220): 683-686.

[8]. Palatnik L S, Koshkin V M, Gal´ chinetskii L P, Kolesniskov V I, Komnick Yu M. Sov. Phys. Solid State. 1962, (4): 1052.

[9]. Rivet J. Ann. Chim. Paris. 1965, (10): 243.

[10]. Hahn H. Naturwissenschaften. 1966, (53): 18.

[11]. Parthé E. Monatsch. Chem. 1997, (102): 1197.

[12]. Villarreal M A, de Chalbaud L M, Fernández B J, Velásquez-Velásquez A, Pírela. Journal of physics: Conferences Series: 2009 (167): 012045.

[13]. Berger L I, Bulenkov N A. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 1964. (28): 1100.

[14]. Kharakhorin F, Petrov V M. Fiz. Tverd. Tela Leningrad. 1964, (6): 2867.

[15]. Endo Saburo, Sudo Ichiro, Irie Taizo. Japan Journal of Appl Phys. 1971, 2 (10): 218.

[16]. Marcano G, Nieves L. J. Appl. Phys. 2000, (87): 1284-1286.

[17]. Lee J J, Yang C S, Park Y S, Kim K H. J. Appl. Phys. 1999, (86): 2914.

[18]. Walter Scott. Journal of Electronic Materials. 1974, (3): 209.

[19]. Villarreal M A. Tesis de Maestría. Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela (2005).

[20]. LeToullec R, Piccioli N, Chervin J C. Phys Rev B. 1980, (22): 6162.

[21]. Manoogian A, Woolley J C. Can. J. Phys. 1984 (62): 285.

[22]. Zunger A, Jaffe J E. Phys. Rev. Lett. 1983, (51): 662.

[23]. Jaffe J E, Zunger A. Phys. Rev. B. 1984 (29): 1882.

[24]. Tinoco T, Quintero M, Rincón C. Phys. Rev. B. 1991, (44): 1613-1615.

[25]. J. I. Pankove : Optical processes in semiconductors Dover pubications, Inc. New york (1971), Cap 6.

[26]. Dumke W P. Phys. Rev. 1963, (132): 1998.

[27]. Yu P W, Anderson W J, Park Y S. Sol. Stat. Comm. 1973, (13): 1883.

[28]. Artus L. Bertrand Y. Solid State Comm. 1987, (61): 733-736.

[29]. Calderón E, Fernández B, Duran L, Grima P, Morocoima, Quintero E, Rincón C, Quintero M. Physica B: Condensed Matter. 2009, (404): 4095-4099.

[30]. Kharakhorin F F, Petrov V M. Fiz. Tverd. Tela (Leningrad). 1964, (6): 2867.

[31]. Varshni Y P. Physica Utrecht. 1967 (34): 149.

[32]. Viña L, Logothetidis S, Cardona M. Phys. Rev. B. 1984, (30): 1979.

[33]. Velásquez-Velásquez A. *Tesis de Maestría*. Postgrado de Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela (2005).

[34]. Bernard J E, Zunger A. Phys. Rev. B. 1987, (36): 3199.

[35]. Van Vechten J, Bergstresser T K. Phys. Rev. B. 1970, (1): 3351.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

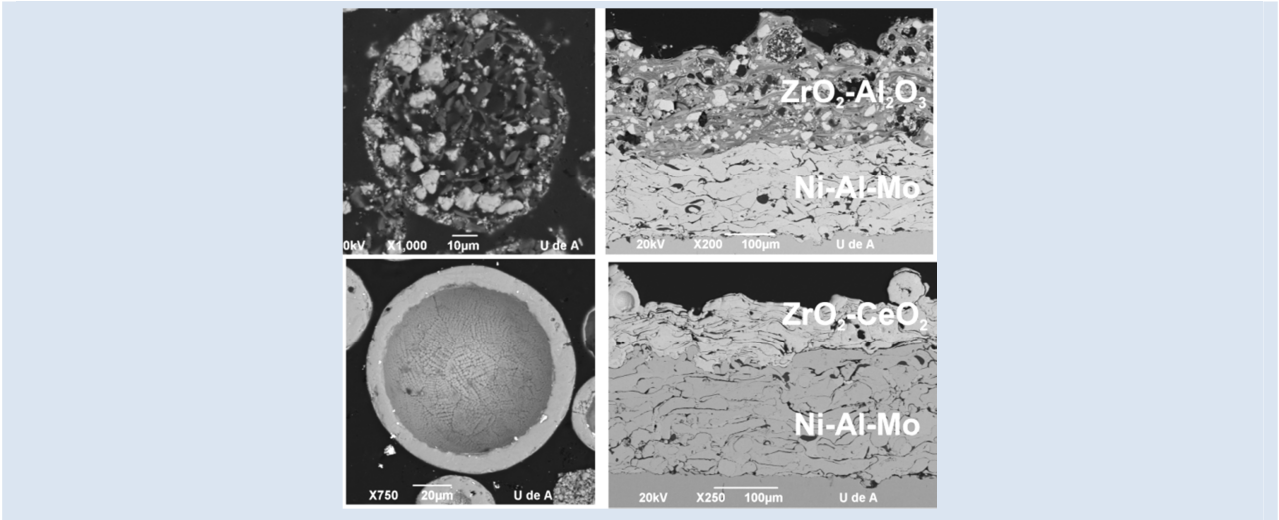
INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN TÉRMICA EN LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA-ALÚMINA Y CIRCONA-CERIA USADOS COMO BARRERAS TÉRMICAS

Andrés González[1,2], John Henao[1], Andrés Felipe Díaz[1], Esperanza López[1], Fabio Vargas[1]*

1: Universidad de Antioquia, Departamento de Ingeniería de Materiales, Grupos GIPIMME-GIMACYR, Medellín, Antioquia. Calle 67 Nº 53-108, bloque 18-oficina 18-138, Colombia.

2: Universidad de Limoges – SPCTS, 123 Avenue Albert Thomas 87060 Limoges, France.

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



RESUMEN

Se evaluó la influencia de los parámetros de elaboración en la microestructura de recubrimientos de ZrO_2–36% en peso de Al_2O_3 y ZrO_2–17% en peso de CeO_2. Estos recubrimientos fueron elaborados por proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre sustratos de acero al carbono AISI 1020, en los que se depositó previamente una capa base de 90% en peso de Ni- 5% Al - 5 % Mo. Las variables de estudio fueron la distancia de proyección (7,5, 10 y 12,5 cm) y el uso de polvos de la casa comercial Eutectic Castolin® y Saint-Gobain®. Se estableció que durante la elaboración de los recubrimientos se presenta una alta influencia de la morfología interna de los polvos en la microestructura de los recubrimientos y además se determinó que la distancia de proyección tiene una gran influencia en la microdureza y en la porosidad de los recubrimientos obtenidos a base de circona.

Palabras Claves: Barreras Térmicas, Proyección Térmica por Combustión, ZrO_2–Al_2O_3, ZrO_2– CeO_2.

INFLUENCE OF THERMAL SPRAY PARAMETERS ON THE MICROSTRUCTURE OF ZIRCONIA-ALUMINA AND ZIRCONIA-CERIA COATINGS USED AS THERMAL BARRIER

ABSTRACT

The influence of the spraying parameters on the microstructure of ZrO_2 – 36 wt.% Al_2O_3 y ZrO_2 – 17wt.% CeO_2 coatings was evaluated. The coatings were produced by oxyacetylene flame spraying on substrates of AISI 1020 carbon steel, which had a previous deposited bond coat of 90 wt.% Ni – 5 wt.% Al – 5 wt.% Mo. The studied variables were the standoff distance between the torch and the substrate (7.5, 10 and 12.5 cm) and the influence of two commercial powders: Eutectic Castolin® and Saint Gobain®. It was established that the internal morphology of the powders has a high influence on the microstructure of the coatings while, the spraying distance has a great influence on the microhardness and the porosity of the obtained zirconia-alumina and zirconia-ceria coatings.

Keywords: Thermal Barriers, flame spraying, ZrO_2-Al_2O_3, ZrO_2-CeO_2, coatings.

Recibido: 11-05-2012 ; **Revisado:** 30-06-2012

Aceptado: 29-08-2012 ; **Publicado:** 14-09-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 272-281

1. INTRODUCCIÓN

Durante décadas, los investigadores se esfuerzan por desarrollar y fabricar recubrimientos cerámicos utilizados como barreras térmicas en partes de turbinas y en otros componentes de maquinarias industriales, ya que los materiales tradicionales han llegado al límite de sus capacidades térmicas [1]. Las barreras térmicas son depositadas sobre piezas de transmisión, líneas de combustión, cuchillas, paletas y otras partes de componentes expuestos a alta temperatura en las turbinas de gas, aumentado la temperatura de trabajo con una mejora en la eficiencia y reduciendo los requerimientos de los sistemas de enfriamiento. Varios materiales cerámicos han sido evaluados como materiales usados para barreras térmicas entre los que se pueden encontrar Al_2O_3, TiO_2, mullita, CaO/MgO + ZrO_2, circona estabilizada con itria (YSZ), CeO_2 + ZrO_2, zircón y $La_2Zr_2O_7$, entre otros [1]. Es conocido que la circona (ZrO_2) es uno de los materiales más utilizados como barrera térmica debido a su baja conductividad térmica (0,8 – 1,5 W/m·°K) [2] y el material para la elaboración de recubrimientos más utilizado y estudiado, es la circona estabilizada con 7-8% en peso de Itria (YSZ) gracias al buen comportamiento que ha tenido en aplicaciones de alta temperatura como motores diesel y turbinas a gas [1,2]. El principal problema y desventaja de éste tipo de material (YSZ) es que tiene una alta concentración de vacancias de iones oxígeno lo que facilita a alta temperatura la oxidación de la interface entre la capa cerámica y la capa intermedia de anclaje (conocida en inglés como "bond coat") y por consiguiente produciendo un modo de fractura en forma de delaminación del recubrimiento cerámico [1]. Otro factor importante en la durabilidad y confiabilidad del recubrimiento utilizado como barrera térmica (BT) es la estabilidad de sus fases [3]. La formación de las fases de los recubrimientos a base de circona usados como BT, es controlada por muchos factores como el contenido de los estabilizantes, parámetros de procesamiento y el tratamiento térmico. La estabilidad de las fases de un recubrimiento cerámico ("top coat") constituye un importante factor que va a determinar las propiedades termomecánicas de la barrera térmica. En cuanto a las fases, se conoce que la circona a temperaturas inferiores a 1170 °C presenta la fase estable monoclinica (m-ZrO_2), mientras que entre 1170 °C y 2370 °C la fase estable es la tetragonal (t-ZrO_2) y finalmente superior a ésta temperatura la fase estable es la cúbica (c-ZrO_2). Sin embargo, las fases t-ZrO_2 y c-ZrO_2 pueden ser estabilizadas a temperatura ambiente por compuestos dopantes en forma de óxidos trivalentes o bivalentes [4].

Los recubrimientos de circona-alúmina tienen la ventaja de combinar las propiedades aislantes de la circona con las propiedades tribológicas de la alúmina [6], ya que debido a la baja conductividad térmica de la circona hace que tenga mal comportamiento ante el desgaste, es decir, éste material puede generar una alta temperatura de contacto con otra superficie, ya sea desde fuertes corrientes de aire con material particulado (erosión) hasta el contacto con otro cuerpo (fricción), lo que sumado al ambiente de alta temperatura disminuiría notablemente su durabilidad [6,7]. Según el diagrama de fase de la Figura 1a, la menor temperatura posible para fundir el material se encuentra en el punto eutéctico, es decir una de las composiciones químicas más favorables para procesar desde el punto de vista térmico es la circona (ZrO_2) con un 37% de Al_2O_3. Otro material promisorio que puede reemplazar a la muy utilizada YSZ es la circona estabilizada con CeO_2 (CSZ) [8]. Varios investigadores han reportado que los recubrimientos de CSZ no sólo tienen estabilidad a alta temperatura, buena resistencia a la corrosión y alta tenacidad a la fractura sino que también tienen más baja conductividad térmica y más alto coeficiente de expansión térmica que los recubrimientos de YSZ lo que se puede ver reflejado en un aumento en su resistencia a ciclos térmicos[1]. En la Figura 1b, se muestra el diagrama de fases de circona-ceria (ZrO_2-CeO_2) donde se puede establecer que la composición eutéctica contiene alrededor de 18% mol de CeO2 y esta facilita el procesamiento del material desde el punto de vista térmico debido a que tiene el punto de fusión más bajo del diagrama. Además según como se muestra en el diagrama de fases y lo expuesto por algunos autores demuestran que la estabilización de la fase tetragonal (una fase con buenas propiedades mecánicas) puede ocurrir entre 12% y 20% molar de CeO_2.

Por otra parte, la proyección térmica es uno de los procesos más utilizados a nivel mundial para obtener recubrimientos cerámicos [9]. Esta técnica usa una antorcha (pistola) para calentar el material,

©2013 Universidad Simón Bolívar

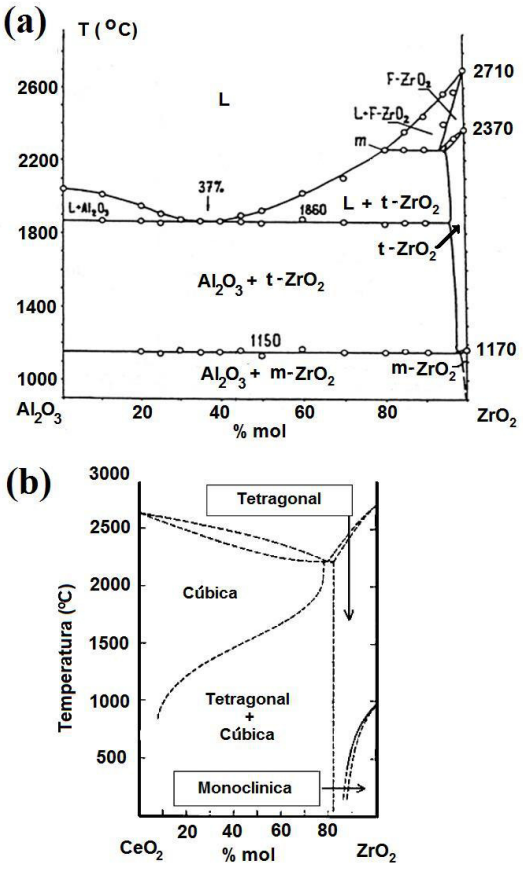


Figura 1. Diagrama de fases de los sistemas (a) ZrO_2-Al_2O_3 y (b) ZrO_2-CeO_2 [5].

fundirlo o semifundirlo y luego mediante un gas, propulsarlo hacia el sustrato a una alta velocidad logrando así el apilamiento y solidificación de las partículas proyectadas sobre la superficie, obteniendo de ésta forma el recubrimiento [10]. La microestructura y propiedades de los recubrimientos aplicados por esta técnica depende tanto de la energía térmica (calor) como de la energía cinética (velocidad de las partículas) involucradas en el proceso [11]. Generalmente los procesos de proyección térmica se clasifican de acuerdo a la forma como se produce la energía térmica, es decir, se clasifican en dos grandes grupos: la proyección térmica a partir de energía química (combustión y detonación) y proyección térmica a partir de energía eléctrica (plasma y arco eléctrico). La técnica de proyección térmica por plasma, en especial plasma atmosférico (APS), es la que se reporta generalmente en la literatura para realizar este tipo de recubrimientos utilizados como barreras térmicas [1,12-15]. Esta técnica utiliza un jet de plasma altamente energético (>10000 K) para fundir y proyectar las partículas, lo cual requiere de equipos muy sofisticados y costosos [16]. En esta técnica el calor utilizado para calentar el material a proyectar es generado por el plasma que se produce mediante la ionización de un gas (generalmente argón e hidrógeno) cuando éste pasa a través de un arco eléctrico. De las técnicas de proyección, la proyección térmica por combustión (flame spray) es un método amplio y comercialmente utilizado por su versatilidad, su sencillez y su bajo costo de producción [17]. Las antorchas o pistolas generalmente usan acetileno como gas principal de combustión en combinación con oxígeno logrando una temperatura en la partícula de aproximadamente 2600 °C [18]. El uso de materiales de composiciones químicas cercanas al punto eutéctico puede favorecer la elaboración de recubrimientos desde el punto de vista térmico. Lo que se pretende con este trabajo es desarrollar recubrimientos elaborados por combustión oxiacetilénica, con posibilidades de ser utilizados como barreras térmicas y que puedan ser usados en aplicaciones de bajo costo.

En este trabajo se estudió la influencia de tres distancias de proyección (7,5, 10 y 12,5 cm) en la microestructura de los recubrimientos de circona-alúmina y circona-ceria elaborados por proyección térmica por combustión oxiacetilénica. La caracterización de los recubrimientos por difracción de rayos X permitió conocer la influencia de las distancias utilizadas en las fases obtenidas durante el proceso. También se realizaron ensayos de microdureza y análisis de porosidad a partir de imágenes de la sección transversal lo permitió diferenciar los recubrimientos a las diferentes distancias de proyección. Además, la caracterización morfológica de la sección transversal de los polvos utilizados como materia prima permitió relacionarlos con la morfología de la microestructura de los recubrimientos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de la materia prima para elaborar los recubrimientos y preparación de los sustratos

En este trabajo se utilizaron 2 tipos de polvos comerciales de la casa comercial Eutectic Castolin® y Saint-Gobain® para obtener una capa cerámica superior buscando que tenga aplicaciones como barrera térmica, los cuales tienen una composición

química a base de circona; una de ZrO_2– 36% en peso de Al_2O_3 (Referencia Metaceram 25088) y otra de ZrO_2 –17% en peso de CeO_2 (Referencia #222). Debido a que las propiedades físicas y químicas de los polvos influyen considerablemente en la calidad y estructura de los recubrimientos [11], es muy importante conocer tanto su composición química como su granulometría y la morfología externa e interna de las partículas. Por tal razón, se realizó un análisis químico de los polvos cerámicos mediante Fluorescencia de Rayos X utilizando un Espectrómetro ARL OPTIM'X™, para analizar su morfología se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM-6490LV™ y finalmente se realizó un análisis elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) a zonas de interés. Adicionalmente, se usó un polvo de composición química de 88,89% en peso de níquel-4,59% en peso de aluminio-5,75% en peso de molibdeno y otros óxidos metálicos en pequeñas cantidades, cuya referencia es Proxon 21021 de la casa comercial Eutectic Castolin®. Este polvo se utilizó para obtener una capa de anclaje ("bond coat"), la cual reduce los esfuerzos térmicos producidos por las diferencias de los coeficientes de dilatación térmica entre el sustrato de acero y el recubrimiento cerámico y además le aporta al sistema la resistencia a la corrosión a alta temperatura. El sustrato metálico utilizado para las muestras fue un acero al carbono AISI-SAE 1020 con un diámetro de 19 mm (3/4"), espesor de 9 mm y con una rugosidad promedio (Ra) aproximada de 5 µm, obtenida con un chorro abrasivo.

2.2 Elaboración de los recubrimientos.

La elaboración de los recubrimientos se realizó en la cámara ARESTE I desarrollada por el grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia (ver Figura 2), la cual permite controlar las principales variables involucradas en el proceso de proyección térmica por combustión y tiene incorporada una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000™.

Inicialmente se aplicó una capa intermedia de enlace (polvo Eutectic Castolin 21021™) mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Se obtuvo un espesor promedio en la capa de intermedia ("bond coat") de 204 ± 35 µm para todas las muestras y una porosidad promedio de 7,12 ± 1,6 %. Posteriormente se realizó la aplicación de los polvos cerámicos composición química de ZrO_2–36%Al_2O_3 y ZrO_2–17%CeO_2 a distancias de proyección térmica de 7,5, 10 y 12,5 cm, para estudiar la influencia de los parámetros de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos obtenidos. En la Tabla 1 se muestra los parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos para barrera térmica, los cuales fueron previamente establecidos de acuerdo a pruebas experimentales, que se enfocaron en determinar el flujo de los gases, la velocidad de rotación del sustrato y la velocidad de desplazamiento lineal de la antorcha.

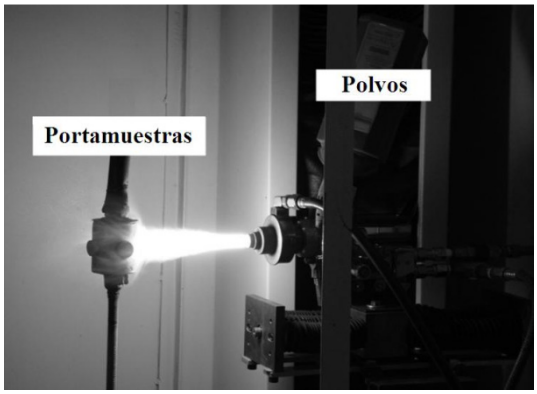


Figura 2. Elaboración de los recubrimientos en la cámara de proyección térmica por combustión.

2.3 Caracterización de los recubrimientos elaborados.

La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó a su sección transversal utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM-6490LV™. Previamente, el recubrimiento fue montado en resina y cortado por su sección transversal, luego fue desbastado con papel abrasivo a 200 rpm y finamente fue pulido con paños y pasta de diamante de 3 micrómetros a 300 rpm. Por otra parte, los espesores y la porosidad de los recubrimientos fueron determinados con ayuda del analizador de imágenes IMAGE J, sobre su sección transversal siguiendo la norma ASTM E2109-01.

Para determinar la dureza promedio de los 6 tipos de recubrimientos obtenidos por proyección térmica, se realizaron indentaciones Vickers utilizando un microdurómetro marca Shimadzu sobre la sección transversal de los recubrimientos con una carga de 100 g para los de circona-ceria y 200 g para los de circona-alúmina con un tiempo de sostenimiento de 15 s, y se tomaron imágenes mediante microscopia

©2013 Universidad Simón Bolívar

electrónica de barrido y microscopia óptica para determinar las diagonales de las huellas Vickers y así calcular la microdureza. Además, las fases que constituyen los recubrimientos fueron determinadas mediante los resultados de los análisis de difracción de rayos X realizados con un ángulo 2θ entre 20º y 70º y a una velocidad de barrido de 0,013° por paso. Las fases identificadas en los recubrimientos fueron halladas por comparación directa de las intensidades y posición de los picos con los patrones de la base del software Xpert Highscore de Panalytical®.

Tabla 1. Parámetros de proyección térmica por combustión para producir los recubrimientos para barreras térmicas.

Condiciones de Proyección	*Ni-Al-Mo*	*Circona-Alúmina*	*Circona-Ceria*
Presión de Salida de Oxigeno (psi)	50	58	58
Presión de Salida del Acetileno (psi)	15	10	10
Flujo de oxígeno (L/min)	34,7	53,2	53,2
Flujo de acetileno (L/min)	28,7	17,2	17,2
Velocidad lineal de la antorcha (mm/s)	7,3	7,3	7,3
Velocidad portamuestras (rpm)	~82	~82	~82
Flujo de polvos (g/min)	20	18,8	18,8
Distancia de proyección (cm)	13	7,5 - 10 - 12,5	7,5 - 10 - 12,5
Pases de precalentamiento sin aire	2	1	1
Pases de aplicación	5	5	5
Presión de Aire (psi)	20	40	40

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química de los polvos cerámicos fue comprobada mediante fluorescencia de rayos x (FRX), como lo muestra los resultados en la Tabla 2. Es de resaltar que los dos tipos de polvos tienen aproximadamente 1% de HfO_2 que ayuda a la estabilización de las fases de la circona a temperatura ambiente en el momento de elaborar los recubrimientos. En la Figura 3a se presentan micrografías por MEB de los polvos de ZrO_2-Al_2O_3, que es caracterizada por una morfología regularmente esférica, la cual tiene un diámetro entre 10 y 105 micrómetros. Además, según el análisis elemental de EDS (Ver Figura 3.b), el polvo está compuesto en su interior por circona (gránulos blancos) y alúmina (gránulos gris oscuro) que se encuentran aglomerados dentro de cada partícula y éstos tienen un tamaño menor a 32 µm para la circona y menor a 10 µm para la alúmina que tiene una forma de hojuelas, como se observa en una ampliación de la partícula en la Figura 3a. Por otra parte, el polvo de circona-ceria se encuentra conformado por dos tipos de partículas: el primero tipo posee una morfología interior de partículas ultra-finas aglomeradas con un tamaño menor a un micrómetro (Ver Figura 3c parte superior-derecha) y el otro tipo posee partículas huecas de espesor variable entre 8 y 23 micrómetros (Ver Figura 3c parte inferior-derecha). Todas las partículas de ZrO_2-CeO_2 tienen un tamaño entre 20 y 112 micrómetros. El análisis elemental del polvo de circona-ceria por EDS demuestran que tiene los mismos elementos en cantidades similares (Ver Figura 3d).

Tabla 2. Fluorescencia de Rayos X de los polvos utilizados para elaborar los recubrimientos.

	Compuesto	*Porcentaje en peso (%)*
Polvo Cerámico 1	ZrO_2	59,72
	Al_2O_3	35,70
	HfO_2	0,94
	MgO	0,35
	SiO_2	0,30
	Y_2O_3	0,25
Polvo Cerámico 2	ZrO_2	81,31
	CeO_2	17,01
	HfO_2	1,08
	SiO_2	0,138
	Y_2O_3	0,135
	P_2O_5	0,089

©2013 Universidad Simón Bolívar

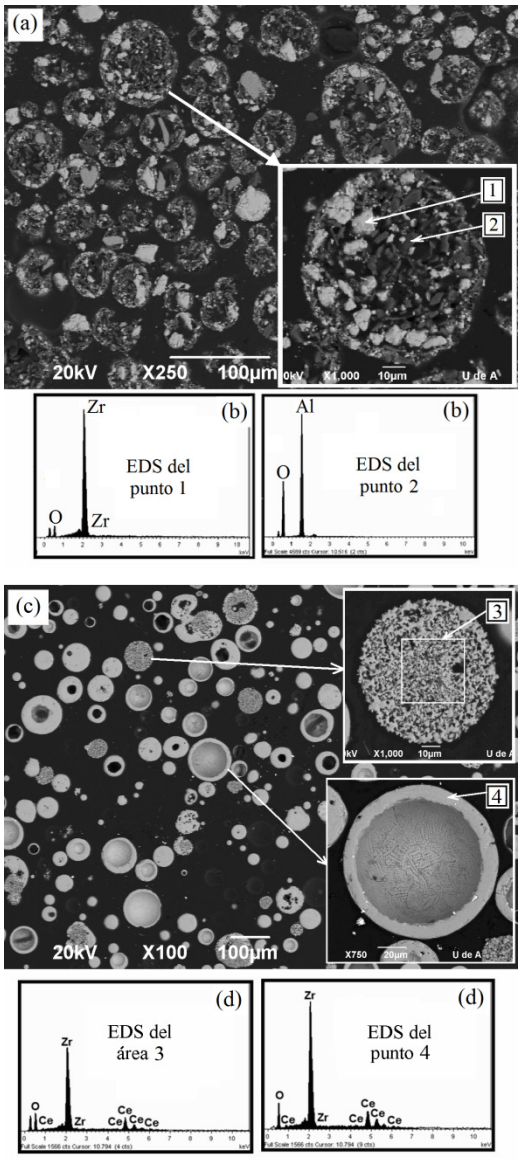


Figura 3. Morfología interna del: (a) polvo de circona-alúmina y (b) su análisis elemental por EDS, (c) polvo de circona-ceria y (d) su análisis elemental por EDS.

La microestructura de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por combustión oxiacetilénica, se muestra en la Figura 4. De acuerdo a los resultados en la Tabla 3 no se presentan variaciones significativas en los espesores y en las porosidades de los recubrimientos de ZrO_2-Al_2O_3 en relación con las distancias de proyección de 7,5 cm y 10 cm, lo cual es indicativo que a esta distancia de proyección térmica, las partículas llegan aún en estado fundido y se depositan sobre la superficie para formar el recubrimiento. La estructura de este tipo de recubrimientos obtenidos con el polvo de ZrO_2-Al_2O_3 se basa en poros y lamellas de tonalidades grises claros ricos en circona, tonalidades de grises oscuros ricos en alúmina y partículas sin fundir correspondientes a circona (color blanco Figura 4 a-c), según EDS realizado. Además se puede observar que hay presencia de partículas de circona sin fundir y semifundidas con un tamaño entre 11 y 58 micrómetros presentes en los recubrimientos (Ver Figura 4 a-c), lo que puede ser producto del alto punto de fusión y el tamaño de los aglomerados de la circona (> 11 micrómetros) formado por un enmascaramiento entre partículas ó su fusión parcial o nula con la llama. A pesar de esto, las partículas parcialmente fundidas y no fundidas aportan una estructura nanómetrica (ver Figura 5), característica que puede ser importante en cuanto a la distribución de esfuerzos y resistencia a la oxidación a alta temperatura en el recubrimiento.

Por otra parte, en la microestructura de los recubrimientos de ZrO_2–17%CeO_2 (Figura 4 d-f) su morfología y espesor varió notablemente con la distancia de proyección térmica (Ver Tabla 3), así se observa que a una distancia de 12,5 cm la capa cerámica no muestra una estructura bien definida (ver Figura 4d), mientras que a una distancia de 10 cm la capa cerámica obtenida es de mayor espesor que la de 12,5 cm, aunque hay presencia de partículas no fundidas y poros (ver Figura 4e); y finalmente, a una distancia de proyección térmica de 7,5 cm se obtuvo una estructura del recubrimiento más homogénea y ordenada con lamellas más unidas y bien fundidas (ver Figura 4f). Es de resaltar que también el recubrimiento de circona-ceria a 7,5 cm tiene partículas sin fundir (ver flechas, Figura 4.f) en especial partículas de morfología hueca y además no se presenta evidencia o rastro del otro tipo de partícula (Ver Figura 3c). Se puede determinar que las partículas que se fundieron y llegaron a formar el recubrimiento fueron las partículas de morfología hueca gracias al bajo espesor de su corteza (< 23 micrómetros).

Los valores de porosidad de los dos tipos de recubrimientos son los que normalmente se presentan para esta técnica de aplicación [19,20]. Finalmente, se observa que la menor porosidad para los recubrimientos se obtuvo a una distancia de 7,5 cm y que el espesor disminuye a medida que aumenta la distancia de 7,5 cm a 12,5 cm. Al comparar los espesores de los dos tipos de recubrimientos elaborados (Tabla 3) reflejan que fue

©2013 Universidad Simón Bolívar

mucho más fácil fundir las partículas de circona-alúmina en comparación a las partículas de circona-ceria, fenómeno que está relacionado con la entalpía del proceso y su temperatura de fusión, como se puede corroborar en los diagramas de fase de la Figura 1 con las composiciones químicas utilizadas. Además, al relacionar la microestructura de la sección transversal de los recubrimientos con los polvos de partida se pudo observar que en el caso del polvo de circona-alúmina, las partículas de circona que se fundieron o semifundieron fueron aquellas que tenían un pequeño tamaño dentro de cada partícula aglomerada (<40 micrómetros en el caso de la circona). En el caso del polvo de circona-ceria las partículas que se fundieron o semifundieron fueron las huecas que tenían baja masa y un espesor delgado en su corteza (<30 micrómetros).

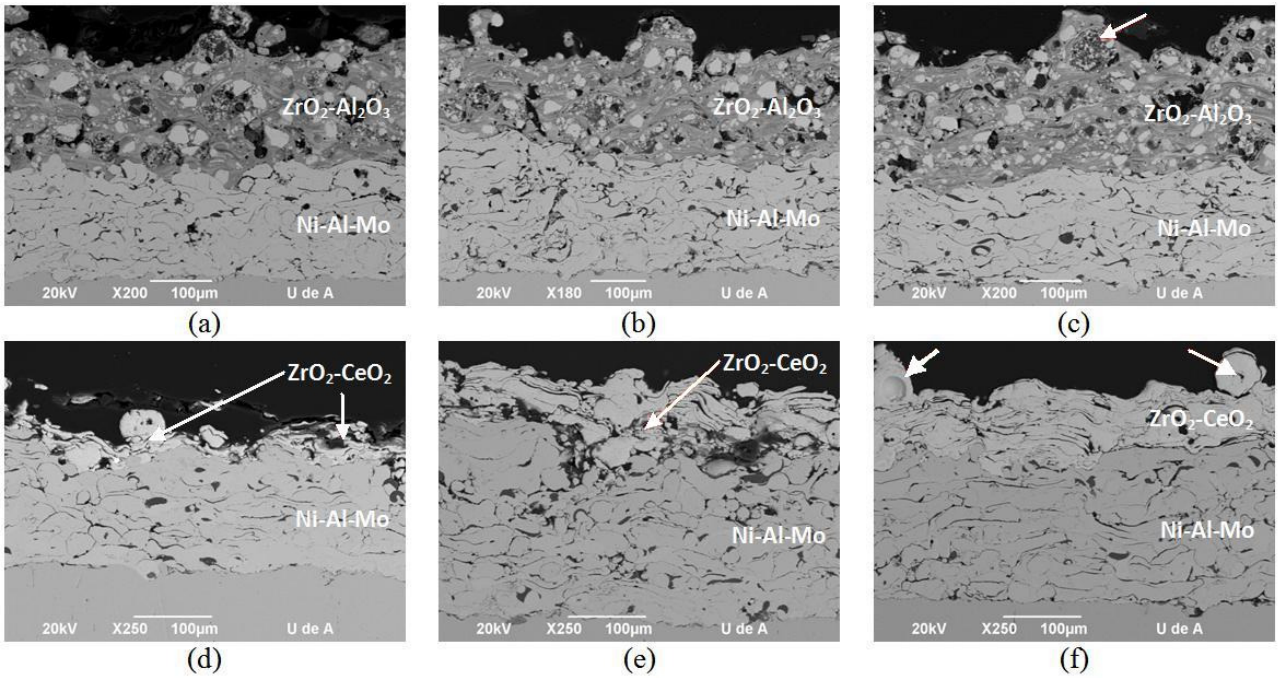


Figura 4. Sección transversal de los recubrimientos: ZrO_2–36% Al_2O_3 a diferentes distancias de proyección (a) 12,5 cm, (b) 10 cm, (c) 7,5 cm. y los recubrimientos de ZrO_2–17% CeO_2 a diferentes distancia de proyección (d) 12,5 cm, (e) 10 cm, (f) 7,5 cm.

Tabla 3. Resultado de la porosidad, el espesor y microdureza de los recubrimientos.

Recubrimiento – Distancia de proyección (cm)	*Espesor (µm)*	*Porosidad (%)*	*Microdureza Hv (GPa)*
ZrO_2-Al_2O_3 – 7,5	223,1 ± 27	15,5 ± 0,3	6,22
ZrO_2-Al_2O_3 – 10	178,5 ± 46	16,2 ± 2,6	7,20
ZrO_2-Al_2O_3 – 12,5	192,6 ± 31	18,1 ± 4,3	2,02
ZrO_2-CeO_2 – 7,5	87,7 ± 20	10,8 ± 2,4	6,19
ZrO_2- CeO_2 – 10	73,1 ± 19	14,8 ± 3,5	-
ZrO_2- CeO_2 – 12,5	33,3 ± 9	-	-

La Tabla 3 también muestra los resultados de los ensayos de microdureza Vickers realizada a la sección transversal de los recubrimientos. Los datos de los recubrimientos de circona-ceria de las distancia 10 y 12,5 cm no fueron obtenidos debido a la heterogeneidad de la capa y a su bajo espesor. De acuerdo con los resultados, se pudo observar que se puede lograr la misma dureza en los dos tipos de

©2013 Universidad Simón Bolívar

recubrimientos a base de circona a las mismas condiciones de proyección térmica y a la distancia de 7,5 cm, a pesar de la diferencia en la composición química y fases de los polvos que los constituyen. Los resultados de las microdurezas de los recubrimientos obtenidos a una distancia de 7,5 cm son similares a los encontrados en la literatura [17,21] (Ver Tabla 3). Por ejemplo, la literatura reporta recubrimientos cerámicos de $CaZrO_3$ [17] y mullita-ZrO_2 [21] con una dureza de 6,2 y 6,6 GPa respectivamente, los cuales fueron elaborados por proyección térmica por combustión ("flame spray") con el objetivo de ser utilizados como barreras térmicas.

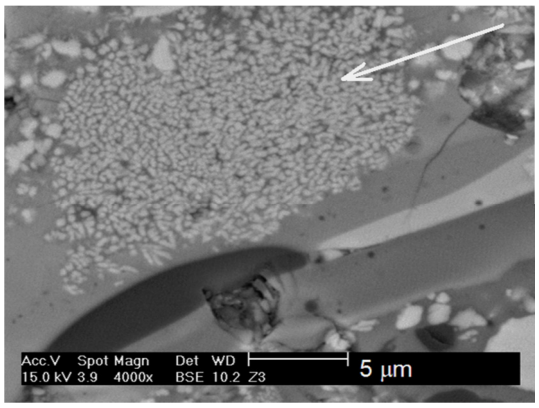


Figura 5. Micrografía MEB del recubrimiento ZrO_2–Al_2O_3 elaborados a una distancia de 7,5 cm, el cual muestra una estructura nanométrica proveniente de las partículas semifundidas del polvo de partida.

En la Figura 6 se muestran los resultados de la identificación de las fases presentes en los recubrimientos elaborados. Como se muestra en la Figura 6a, los recubrimientos de circona-ceria presentan una sola fase de estructura tetragonal y compuesta de un óxido de circonio y cerio con una formula química de ($Zr_{0,88}$ $Ce_{0,12}$) O_2. De acuerdo a estos espectros de DRX, se pudo establecer que no hay mucha influencia de la distancia de proyección térmica en las fases formadas de este tipo de recubrimientos. Además, como se muestra en la Figura 6b, las fases de los recubrimientos de circona-alúmina presentan las fases de circona monoclínica, circona tetragonal y alúmina alfa. Las fases de circona monoclínica y alúmina alfa corresponden a las partículas semifundidas o que no se alcanzaron a fundir que viene del polvo de partida como se analizo anteriormente [7] (Ver Figura 4 a-c, partículas blancas). La fase de circona tetragonal corresponde a la estabilización ésta fase gracias al oxido de hafnio y a la alúmina que durante la proyección térmica se alcanzaron a fundir para formar los dos tipos de soluciones sólidas como se observan en la Figura 4. a-c en sus zonas de los diferentes grises de la capa superior.

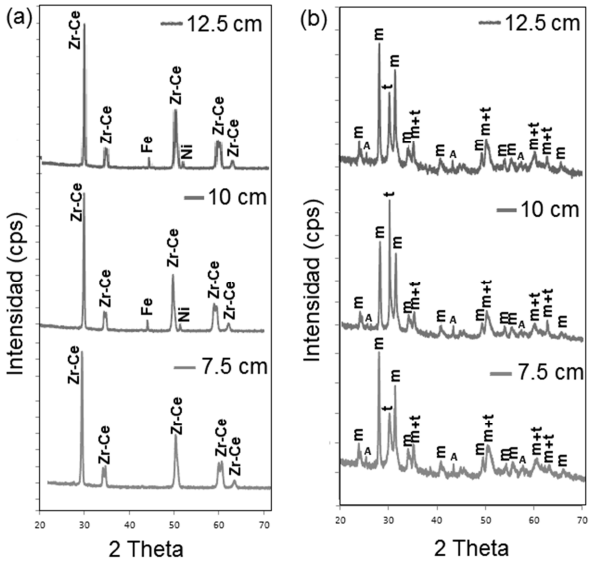


Figura 6. Espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos de: (a) ZrO_2–17% CeO_2 y b) ZrO_2–36%Al_2O_3. Convenciones del diagrama: Zr-Ce: Fase de ($Zr_{0,88}Ce_{0,12}$) O_2 tetragonal, m: circona monoclínica, t: circona tetragonal y A: alúmina alfa.

4. CONCLUSIONES

Se fabricaron recubrimientos para barreras térmicas de ZrO_2–36% en peso de Al_2O_3 y ZrO_2–17% en peso de CeO_2 mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica a las mismas condiciones de proyección variando la distancia de proyección en 7,5, 10 y 12,5 cm. Se puede resaltar que en este tipo de recubrimientos que han sido elaborados a partir de polvos constituidos por partículas que poseen estructuras internas ultra-finas y nanométricas aglomeradas que repercuten fuertemente en su microestructura y en las fases que se forman durante el proceso. Se puede determinar que la distancia de proyección térmica es un parámetro del proceso que influye fuertemente sobre la porosidad de los recubrimientos y por otra parte la dureza es una propiedad que esta influenciada tanto por la distancia de proyección térmica como por la composición química de los polvos de partida y por las fases o transformaciones de fase que estos sufren en el proceso de fusión. Las

©2013 Universidad Simón Bolívar

fases obtenidas en los recubrimientos están muy ligadas a la interacción de la morfología de las partículas del polvo de partida con la llama de la antorcha y no tienen una fuerte influencia de la distancia de proyección (ver Figura 6). La fase tetragonal de la circona hace que estos recubrimientos puedan ser utilizados como barreras térmicas pero se debe determinar su resistencia en ambientes de alta temperatura. Finalmente, en ambos tipos de recubrimientos se obtuvo una buena microestructura a 7,5 cm: no obstante a una distancia de proyección de 10 cm también es factible elaborar recubrimientos de circona-alúmina.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen por la financiación al proyecto CODI de mediana cuantía MDC 10-1-04, a COLFUTURO y al Fondo de Apoyo Económico de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia.

6. REFERENCIAS

[1]. X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoever, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 1-10, 2004.

[2]. J. Gómez-García, P. Poza, and V. Utrilla, "Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas," Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 45, pp. 70-74, 2006.

[3]. S. A. Tsipas, "Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings," Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, pp. 61-72, 2010.

[4]. B. Ma, Y. Li, and K. Su, "Characterization of ceria-yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings," Applied Surface Science, vol. 255, pp. 7234-7237, 2009.

[5]. F. Zhang, C. Chen, J. Hanson, R. Robinson, I. Herman, and Chan, "Phases in Ceria–Zirconia Binary Oxide (1-x) CeO_2–xZrO_2 Nanoparticles: The Effect of Particle Size," Journal American Ceramics Society, vol. 89, pp. 1028–1036, 2006.

[6]. B. Liang, G. Zhang, H. Liao, C. Coddet, and C. Ding, "Friction and wear behavior of ZrO_2-Al_2O_3 composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties," Surface and Coatings Technology, vol. 203, pp. 3235-3242, 2009.

[7]. A. González, E. Lopez, A. Tamayo, E. Restrepo, and F. Hernández, "Microstructure and phase analyses of zirconia-alumina (ZrO_2-Al_2O_3) coatings produced by thermal spray," Dyna-Colombia, vol. 77, pp. 151-160, Jun 2010.

[8]. W. B. Gong, C. K. Sha, D. Q. Sun, and W. Q. Wang, "Microstructures and thermal insulation capability of plasma-sprayed nanostructured ceria stabilized zirconia coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 3109-3115, 2006.

[9]. Disponible online: BCC Research. High-Performance Ceramic Coatings: Markets and Technologies. 2012.

[10]. F. Vargas and G. Latorre, Materiales de Ingeniería. Bucaramanga, Colombia, 2007.

[11]. L. Pawlowsky, The science and engineering of thermal spray coating. New York, 1995.

[12]. Z. Han, B. Xu, H. Wang, and S. Zhou, "A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray CeO_2-Y_2O_3-ZrO_2 graded thermal barrier coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 5253-5256, 2007.

[13]. B. Liang, H. Liao, C. Ding, and C. Coddet, "Nanostructured zirconia-30 vol.% alumina composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying," Thin Solid Films, vol. 484, pp. 225-231, 2005.

[14]. R. S. Lima and B. R. Marple, "Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review", Journal of Thermal Spray Technology, pp. 40-63, 2007.

[15]. A. M. Limarga, S. Widjaja, and T. H. Yip, "Mechanical properties and oxidation resistance of plasma-sprayed multilayered Al_2O_3/ZrO_2 thermal barrier coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 197, pp. 93-102, 2005.

[16]. J. Lira - Olivares, S. Gonzalez Rodulfo, and J. De Abreu De Abreu, "Recubrimientos metálicos y cerámicos solucionan el problema económico y ambiental de países desarrollados y en desarrollo". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. 31, pp. 106-121, 2011.

[17]. C. Cano, M. I. Osendi, M. Belmonte, and P. Miranzo, "Effect of the type of flame on the microstructure of $CaZrO_3$ combustion flame sprayed coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 3307-3313, 12/4/ 2006.

[18]. K. A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, M. S. Damra, E. Giménez, and L. Cabedo, "Comparison of flame sprayed Al_2O_3/TiO_2 coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior," Surface and Coatings

Technology, vol. 201, pp. 1436-1443, 2006.

[19]. R. González, M. A. García, I. Peñuelas, M. Cadenas, M. d. R. Fernández, A. H. Battez, "Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes," Wear, vol. 263, pp. 619-624, 2007.

[20]. R. González, M. Cadenas, R. Fernández, J. L. Cortizo, and E. Rodríguez, "Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser," Wear, vol. 262, pp. 301-307, 2007.

[21]. C. Cano, E. Garcia, A. L. Fernandes, M. I. Osendi, and P. Miranzo, "Mullite/ZrO_2 coatings produced by flame spraying," Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, pp. 2191-2197, 2008.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

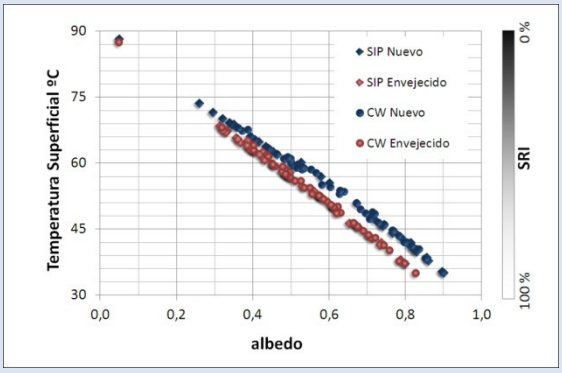
www.rlmm.org

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS MATERIALES EN SU DESEMPEÑO TÉRMICO. EL CASO DE REVESTIMIENTOS TEXTURADOS PARA FACHADAS

Noelia L. Alchapar, Erica N. Correa, M. Alicia Cantón*

Laboratorio de Ambiente Humano y Vivienda –INCIHUSA-CCT Mendoza-CONICET. Av. Ruiz Leal S/N. Parque Gral. San Martín. C.C.131 C.P. 5500 – Mendoza .Tel. 0261-5244322 – Fax 0261-4287370.

**e-mail: nalchapar@mendoza-conicet.gob.ar*



RESUMEN

Los resultados presentados en éste artículo se encuadran dentro de una investigación que estudia soluciones de diseño para los espacios urbanos (morfología, materiales, tecnologías constructivas, etc.) con el objeto de atenuar el efecto de los Islas de Calor Urbanas. Los materiales con alto albedo y alta emitancia térmica (cool material) presentes en la envolvente urbana contribuyen a disminuir la demanda de energía para refrigeración en edificios con aire acondicionado y mejoran el confort de los espacios abiertos, contribuyendo a la sustentabilidad ambiental mediante un uso racional de la energía. Las reflectancias solares de materiales de la envolvente edilicia tienden a cambiar con el tiempo, debido a la intemperie y a la acumulación de suciedad. Es por ello, durante un período de dos años se monitoreó el comportamiento termo-físico de 80 revestimientos texturados para fachadas en dos composiciones acrílica (SIP) y cementicia (CW), con colores y terminaciones difundidas a nivel local para la resolución de las envolventes verticales. La variación de su comportamiento térmico con el desgaste se evaluó mediante la modificación del indicador de Reflectancia Solar a través del tiempo. El Índice de Reflectancia Solar -SRI- se define como la determinación de la reflectancia solar, la emitancia térmica y la temperatura relativa de las superficies con respecto a una temperatura de referencia de un patrón blanco y negro. Este índice permite ponderar el efecto del envejecimiento sobre el comportamiento térmico de los materiales evaluados. Los resultados muestran que el 35% de los revestimientos acrílicos disminuyeron su habilidad para mitigar los efectos de la isla de calor, mientras que el 98% de los cementicios mantuvieron o aumentaron su capacidad de mitigación.

Palabras Claves: Envejecimiento de materiales, Propiedades Ópticas, Índice de Reflectancia Solar.

INFLUENCE OF MATERIALS AGE ON THEIR THERMAL PERFORMANCE THE CASE OF TEXTURED COATINGS FOR FACADES

ABSTRACT

The results presented in this article are framed within a research project that studies solutions for urban spaces (morphology, materials, construction techniques, etc.) in order to mitigate the impact of Urban Heat Islands. The cold materials present in the urban envelope help to reduce energy demand for cooling in air conditioned buildings and improve the comfort of open spaces, contributing to environmental sustainability through the rational use of energy. Solar reflectance of the building envelope tends to change with time due to outdoors and dirt accumulation. Therefore, for a period of two years it was measured thermo-physical behavior of 80 textured coatings for facades on two compositions: acrylic (SIP) and cement (CW), with colors, textures and finishes spread locally to the vertical resolution of the urban envelopes. The variation of the thermal behavior with erosion was evaluated by modifying the Solar Reflectance indicator over time. Solar Reflectance Index -SRI- is defined as the determination of the solar reflectance, thermal emitancia and the relative temperature of the surfaces with respect to a reference temperature of a black and white pattern. This index allows weighting the effect of aging on the thermal behavior of the materials evaluated. The results show that 35% of acrylic coatings decrease their ability to mitigate the effects of heat island, while 98% of the cementitious maintained or increased their capacity of mitigating.

Keywords: Aging of materials, Optical Properties, Solar Reflectance Index.

Recibido: 03-07-2012 ; **Revisado:** 27-08-2012

Aceptado: 04-09-2012 ; **Publicado:** 12-09-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 282-291

1. INTRODUCCIÓN

La urbanización es una tendencia mundial que se traduce en la concentración de la población en las ciudades. La escasa vegetación, la condición artificial del medio y las superficies selladas con bajos albedos derivan en la formación de islas de calor urbanas. Este fenómeno puede producir disconfort, incrementar los consumos energéticos, disminuir la calidad ambiental y agravar enfermedades relacionadas con el estrés térmico y la contaminación. Las temperaturas altas del aire aceleran la formación de smog y aumentan la demanda de aire acondicionado.

A mediados de la década del 80", diversas investigaciones comenzaron a estudiar el impacto de los materiales reflectivos de la envolvente edilicia (techos, pisos y fachadas) para mitigar las islas de calor urbanas. Los materiales fríos (cool materials) reducen la demanda de energía para refrigeración en edificios con aire acondicionado y mejoran el confort de los edificios sin acondicionamiento. (Akbari et al, 1992 [1]; Givoni, 1998 [7]; Scudo y Ochoa, 2003 [15]). Debido a que ellos reflejan la mayor parte de la radiación solar incidente al cielo, disminuyendo sus temperaturas superficiales.

Es por ello que definir parámetros que caractericen el comportamiento térmico y óptico de los materiales de la envolvente urbana resulta indispensable. Las investigaciones sugieren que el albedo y la emitancia térmica tienen una gran influencia en la forma con la que un material eleva o disminuye su temperatura (Sailor y Fan, 2002 [14]; Simpson y Mc Pherson, 1997 [17]; Santamouris et al., 1998 [15]; Doulos et al 2004 [5]; Araújo y Laurenco, 2005 [2]; Niachou et al, 2008 [10]).

El albedo o reflectancia solar, es el porcentaje de la energía solar reflejada por una superficie. Esta propiedad es determinante de las máximas temperaturas en un material. (Levinson, et al, 2002 [9]). Para demostrar la influencia significativa del albedo en la temperatura de una superficie se realizó una experiencia sobre una pared de ladrillo visto pintando una columna en color claro, es decir con un mayor albedo. (Cool Pavements Compendium, EPA 2008 [6]). El resultado de la imagen indica un intervalo térmico que oscila entre los 38º (área pintada) y 59ºC en el área de ladrillo sin pintar. La Figura 1 ejemplifica cómo con la sola modificación de albedo se altera significativamente la temperatura superficial de un material.

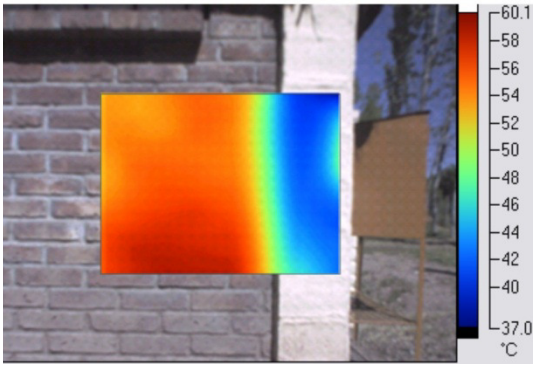


Figura 1. El efecto del albedo en las Temperaturas Superficiales.

La emitancia térmica de un material determina la cantidad de calor que se irradia por unidad de superficie a una temperatura dada, es decir, la facilidad con la que una superficie arroja calor. Cualquier material expuesto a la energía radiante se calienta hasta que alcanza el equilibrio térmico. Cuando una superficie con emitancia térmica elevada es expuesta a la luz solar alcanza el equilibrio a una temperatura inferior en comparación a una superficie con baja emisión. Debido a que las superficies con alta emitancia emiten calor más fácilmente. (Avdelidis and Moropoulou, 2003 [3])

La determinación de la reflectancia solar, la emitancia térmica y la temperatura relativa de las superficies con respecto a una temperatura de referencia de un patrón blanco y negro se define como Índice de Reflectancia Solar, -SRI-, este indicador es adecuado para ayudar a diseñadores y usuarios a elegir los materiales apropiados en torno a mejorar la eficiencia energética de edificios y comunidades.

El Índice de Reflectancia Solar (SRI) es inicialmente influenciado por dos factores: la composición del material y la textura superficial. Con el tiempo, el SRI puede ser modificado como resultado del desgaste, y decoloración.

Investigaciones realizadas por EPA 2008 [6] descriptas en el Compendio de Pavimentos Fríos demostraron que las reflectancias solares de materiales de la envolvente edilicia tienden a cambiar con el tiempo, debido a la intemperie y a la acumulación de suciedad.

Por ejemplo, materiales convencionales para

©2013 Universidad Simón Bolívar

pavimento vehicular, tales como asfalto y concreto tienen reflectancias solares que oscilan entre 5 a 40 por ciento, lo que significa que absorben 95 a 60 por ciento de la energía que llega a ellos en lugar de reflejarla a la atmósfera. El asfalto se compone principalmente de derivados de petróleo como mezcla aglutinante con arena o piedras agregadas. El asfalto tiende a aligerar, el aglutinante se oxida y los agregados se desgastan. El hormigón también utiliza arena y agregado de piedra, pero en contraste con el asfalto, normalmente utiliza cemento Portland como aglutinante. (The Portland Cement Association [18]). El tráfico peatonal y vehicular en general ensucian el cemento oscureciéndolo con el tiempo.

El objetivo del trabajo es evaluar la influencia del desgaste en la modificación del desempeño térmico de diversos revestimientos para fachadas. Para ello en un lapso de dos años se ha calculado la variación del índice de Reflectividad Solar (SRI), de acuerdo al método descrito por la norma ASTM E1980-11 [12], de 80 revestimientos texturados de distinta composición, color y textura, presentes en la envolvente urbana local.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Casos de estudio

Se estudiaron 80 tipos de revestimientos para fachada de composición acrílica (SIP) y cementicia (CW) durante un período de dos años de exposición a condiciones de intemperie.

Los revestimientos texturados acrílicos (SIP), están compuestos a base polímeros acrílicos, cargas minerales de granulometría múltiple, pigmentos inorgánicos con elevada resistencia U. V., y aditivos químicos.

Los morteros cementicios (CW), están compuestos a base de cemento blanco, marmolinas, cal, pigmentos, aditivos orgánicos e inorgánicos, cargas minerales de granulometría clasificada, resinas sintéticas, funguicidas y alguicidas en polvo aptos para revestimientos de muros y fachadas.

De acuerdo a la demanda en el mercado local y frecuencia de uso, se seleccionaron ocho colores y cinco texturas de granulometría y acabado variado para la composición acrílica y cementicia.

Para ésta etapa se seleccionaron 8 colores, de acuerdo a la demanda en el mercado local y frecuencia de uso: blanco, marfil, piedra parís, ocre, terracota, gris perla, gris cemento y gris plomo. Los colores se describen según el sistema CIE (Comisión Internacional de la Iluminación) según diagrama de color CIELAB. (CIE, 1931[4]).

Las texturas monitoreadas de composición acrílica, se clasificaron en: rulato travertino fino (rf) y grueso (rg), llaneado fino (lf) y grueso (lg), granitex mediano (gm). Los revestimientos cementicios (CW) fueron clasificados en: texturable rulato (tr) y travertino (tt), salpicrate salpic (ss) y planchado (sp), granitex mediano (gm). Ésta denominación fue dada según fabricante. (ver Tabla 1).

2.2 Descripción de la experiencia e instrumentación

Las mediciones se realizaron durante el período estival del año 2011 y 2012, en condiciones ambientales estándar a las 13.00hs y sobre superficie horizontal (< 9.5º), según lo que establece la norma que sustenta la investigación (ASTM E 1980-11[12]). En el año 2011 se registró un flujo de radiación solar de 846.3 W/m^2, temperatura media de aire 33ºC, humedad relativa de 36.4% y velocidad de viento promedio de 1.2 m/s. En el periodo 2012 se obtuvieron los siguientes datos: 938.2 W/m^2 de radiación solar, 27ºC de temperatura media de aire, 31.5% de humedad relativa y 1.3 m/s de velocidad de viento.

Para estudiar el comportamiento térmico de las muestras, éstas fueron expuestas a la intemperie de forma continua durante el período 2011-2012 y dispuestas sobre una plataforma horizontal de 7cm de espesor de poliestireno expandido ubicada en un predio del Centro Regional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Mendoza, Argentina. Coordenadas geográficas: 32°53'45" de latitud sur y 68°52'28"de longitud Oeste. (ver figura 2).

Se estimó el envejecimiento de los revestimientos mediante el registro de emisividad, temperatura superficial, radiación solar sobre superficie horizontal y temperatura del aire correspondiente a las 13:00hs utilizados para calcular el SRI, de acuerdo a lo establecido por la norma de referencia ASTM E1980-11 [12].

Para determinar el valor del albedo (â), se utilizó un albedómetro tipo Kipp & Zonen CMA11. Éste instrumento posee un rango espectral de 285 a 2800 nm, con una irradiancia solar máxima de 4000 W/m² (Kipp & Zonen Product Catalogue, 2012 [8]). El albedómetro registra la radiación solar recibida

©2013 Universidad Simón Bolívar

sobre superficie horizontal y la radiación solar reflejada, de éste modo se determina por diferencia, el albedo de cada revestimiento.

Tabla 1. Clasificación de muestras, según composición, textura, terminación[a] y color.

REVESTIMIENTOS VERTICALES				
COMPOSICIÓN	TEXTURA	TERMINACIÓN	COLOR	L*a*b
ACRÍLICA (SIP)	Rulato Travertino	Fino (rf)	Blanco	98.618/0.005/-0.010
			Marfil	94.320/-1.381/22.189
		Grueso (rg)	Piedra Paris	67.857/6.516/23.710
	Llaneado	Fino (rf)	Ocre	58.607/13.716/58.966
			Terracota	32.882/42.305/25.852
		Grueso (rg)	Gris Perla	76.309/-1.156/-2.14
	Granitex	Medio (gm)	Verde Hormigón	58.426/-5.622/7.638
			Gris Plomo	50.070/2.358/-2.886
CEMENTICIA (CW)	Texturable	Rulato (tr)	Blanco	98.618/0.005/-0.010
			Marfil	94.320/-1.381/22.189
		Travertino (tt)	Piedra Paris	67.857/6.516/23.710
	Salpicrate	Salpic (ss)	Ocre	58.607/13.716/58.966
			Terracota	32.882/42.305/25.852
		Planchado (sp)	Gris Perla	76.309/-1.156/-2.14
	Granitex	Medio (gm)	Verde Hormigón	58.426/-5.622/7.638
			Gris Plomo	50.070/2.358/-2.886

[a]Designación dada por el fabricante "Weber-Sanit Gobain". Argentina S.A.



Figura 2. Evaluación térmica y óptica de los materiales en el predio.

Para el cálculo de emisividad (ε) se empleó un sensor de temperatura de termocupla tipo T asociado a un data logger hobbo U12, el mismo fue programado en registros de medición de temperatura superficial en intervalos de 2 segundos. El valor del flujo radiante emitido por el material es comparado con el dato que registra un termómetro IR Fluke 568 con ajuste de emisividad. De modo tal que la emisividad del material corresponde a aquella que hace coincidir la temperatura de la termocupla con la del termómetro IR (ASTM E 1933-99[a] [11]).

Los registros del comportamiento térmico superficial (Ts) se tomaron con la cámara IR Fluke Ti 55 que detecta la radiación infrarroja de onda larga en el rango de 7.5 a 14 µm dentro del espectro electromagnético. Con este instrumento se obtuvieron imágenes térmicas que registran el calor radiante de cada material. En las fotografías termográficas cada píxel contiene un valor de temperatura determinado. El software Smart-View 2.1, a través de algoritmos, asigna un color específico que corresponde a un valor de temperatura en las coordenada x-y de la imagen.

La energía radiante registrada por la cámara infrarroja no sólo está en función de la temperatura del objeto, sino que también de su emisividad. La misma fue seteada previamente de acuerdo al valor medido para cada material in situ.Debido a la falta de uniformidad de las temperaturas superficiales de

©2013 Universidad Simón Bolívar

un mismo material estudiado, los valores corresponden al promedio del total de la superficie horizontal. Ésta escasa uniformidad se debe principalmente a una concentración de pigmentación en algunos sectores, rugosidades diversas de una misma textura, o por componentes varios del mortero. Éste efecto se acentúa en terminaciones de granulometría gruesa. (ver Figura 3).

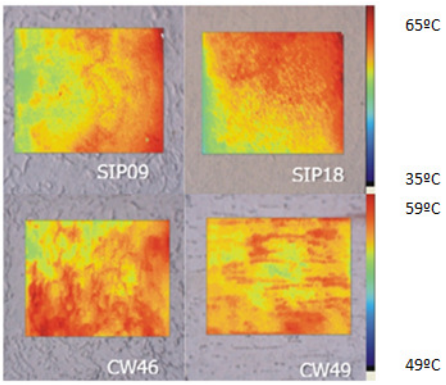


Figura 3. Distribución infrarroja no uniforme, en revestimientos acrílicos y cementicios.

Se utilizó un luminancímetro colorímetro Konica Chroma Meter CS-100A para determinar la composición de color de las muestras, según establece la norma ASTM D2244-11[13]). Éste instrumento percibe las longitudes de onda de luz reflejada como valor numérico según diagrama de cromaticidad Yxy. Mediante el software Data Management Software CS- C10W estándar se expresa en CIE Lab los datos obtenidos en cada muestra.

2.3 Cálculo de Índice de Reflectancia Solar

El Índice de Reflectividad Solar (SRI) se obtiene bajo la norma ASTM E1980 [12]. Éste es un indicador que incorpora la reflectancia y la emitancia en un único término que representa la temperatura de un material expuesto al sol.

El SRI cuantifica el calor que acumularía un material en relación a una superficie estándar negra y una blanca, bajo condiciones ambientales estándar. Se define como patrón negro a un material con una reflectancia de 0.05 y una emitancia 0.90; y el patrón blanco posee una reflectancia 0.80 y una emitancia 0.90. El SRI es un valor entre 0% (tan caliente como una superficie de color negro) y 100% (tan fresco como una superficie blanca).

Para una superficie expuesta al sol y aislada por debajo, la temperatura superficial de equilibrio (Ts) se obtiene a partir de:

$$T_s = 309{,}07 + \left((1066{,}07\alpha - 31{,}98\varepsilon) / (6{,}78\varepsilon + h_c)\right) - \left((890{,}94\alpha^2 + 2153{,}831.98\alpha\varepsilon)/(6{,}78\varepsilon + h_c)^2\right) \quad (1)$$

El índice de Reflectividad Solar se define como:

$$SRI = 100(T_b - T_s)/(T_b - T_w) \quad (2)$$

Dónde:

α= absortancia solar = 1- reflectancia solar.

ε= emisividad térmica

T_s= temp. superficial en estado estacionario. K.

h_c= coeficiente convectivo. $W.m^{-2}.K^{-1}$, and

T_b= temperatura superficial patrón negro. K.

T_w= temperatura superficial patrón blanco. K.

Mediante el uso de Ec. (1) se calcularon las temperaturas superficiales de los patrones, bajo condiciones ambientales locales. (Ver tabla 2).

A través del cálculo de Ec. (2) se obtuvieron los índices de reflectividad solar iniciales (SRI_1) para los revestimientos acrílicos y cementicios. (Ver tabla 3 y 4).

Tabla 2. Albedo (*â*); Emisividad (ε); Temperatura superficial inicial (Ts_1) y Temperatura Superficial de material envejecido (Ts_2); e Índice de Reflectividad Solar (SRI) de superficies patrones.

Patrones	*â*	ε	*Ts_1(ºC) 2011*	*Ts_2(ºC) 2012*	*SRI (%)*
Negro (T_b)	0,05	0,90	88	88	0
Blanco (T_w)	0,80	0,90	33	33	100

Tabla 3. Enumeración de los revestimientos verticales de composición acrílica (SIP) y cementicia (CW) estudiados durante el primer y segundo año, con sus respectivos códigos asignados; albedo (â); emisividad (ε); Índices de Reflectancia Solar (SRI_1 - SRI_2) en porcentajes; y diferencias de Índice de reflectancia Solar (Δ SRI).

Cod.		1ª Año			2ª Año			Δ SRI	Cod.		1ª Año			2ª Año			Δ SRI
		SRI %	â	ε	SRI %	â	ε				SRI %	â	ε	SRI %	â	ε	
SIP	1	97	0.86	0.85	82	0.65	0.95	**-15**	CW	41	98	0.85	0.90	99	0.79	0.90	**1**
SIP	2	104	0.90	0.90	84	0.68	0.90	**-20**	CW	42	88	0.78	0.85	89	0.71	0.90	**1**
SIP	3	92	0.81	0.88	70	0.58	0.90	**-22**	CW	43	77	0.72	0.80	84	0.68	0.90	**6**
SIP	4	57	0.51	0.95	53	0.43	0.95	**-4**	CW	44	58	0.55	0.85	62	0.50	0.95	**4**
SIP	5	50	0.45	0.95	50	0.39	0.97	**0**	CW	45	58	0.53	0.93	57	0.46	0.95	**-1**
SIP	6	64	0.60	0.85	61	0.49	0.95	**-3**	CW	46	68	0.64	0.82	70	0.58	0.90	**2**
SIP	7	49	0.44	0.95	56	0.45	0.95	**7**	CW	47	51	0.47	0.95	67	0.55	0.90	**15**
SIP	8	37	0.34	0.95	50	0.40	0.95	**13**	CW	48	41	0.37	0.95	56	0.45	0.95	**15**
SIP	9	89	0.79	0.85	75	0.61	0.90	**-13**	CW	49	60	0.57	0.85	104	0.83	0.85	**44**
SIP	10	99	0.86	0.90	75	0.61	0.90	**-24**	CW	50	86	0.77	0.85	92	0.75	0.85	**6**
SIP	11	94	0.82	0.90	58	0.48	0.90	**-36**	CW	51	79	0.71	0.90	86	0.69	0.90	**7**
SIP	12	51	0.47	0.95	42	0.33	0.95	**-10**	CW	52	69	0.63	0.90	67	0.54	0.95	**-2**
SIP	13	38	0.35	0.94	47	0.37	0.97	**9**	CW	53	53	0.48	0.95	70	0.56	0.95	**16**
SIP	14	56	0.51	0.95	61	0.49	0.95	**5**	CW	54	78	0.70	0.90	75	0.62	0.85	**-3**
SIP	15	46	0.42	0.95	42	0.33	0.97	**-4**	CW	55	58	0.54	0.90	62	0.50	0.95	**4**
SIP	16	38	0.34	0.95	45	0.36	0.95	**7**	CW	56	54	0.50	0.90	50	0.40	0.95	**-3**
SIP	17	91	0.82	0.80	75	0.61	0.90	**-16**	CW	57	91	0.81	0.85	89	0.72	0.85	**-2**
SIP	18	55	0.53	0.85	70	0.58	0.90	**15**	CW	58	91	0.80	0.90	88	0.70	0.90	**-3**
SIP	19	104	0.90	0.90	66	0.53	0.95	**-37**	CW	59	76	0.68	0.90	73	0.60	0.90	**-3**
SIP	20	95	0.83	0.90	60	0.50	0.90	**-35**	CW	60	65	0.58	0.95	70	0.58	0.90	**5**
SIP	21	48	0.43	0.95	42	0.32	0.97	**-6**	CW	61	66	0.60	0.90	56	0.45	0.95	**-10**
SIP	22	87	0.77	0.90	68	0.56	0.90	**-18**	CW	62	79	0.72	0.85	78	0.63	0.90	**-1**
SIP	23	45	0.41	0.95	51	0.41	0.95	**6**	CW	63	56	0.52	0.90	52	0.44	0.90	**-4**
SIP	24	29	0.26	0.95	51	0.43	0.90	**22**	CW	64	41	0.39	0.90	40	0.32	0.95	**-1**
SIP	25	94	0.83	0.85	98	0.79	0.85	**5**	CW	65	94	0.84	0.80	94	0.76	0.85	**0**
SIP	26	83	0.75	0.85	91	0.74	0.85	**8**	CW	66	83	0.75	0.85	82	0.66	0.90	**-1**
SIP	27	61	0.58	0.85	71	0.58	0.90	**10**	CW	67	68	0.63	0.85	72	0.59	0.90	**4**
SIP	28	83	0.74	0.90	48	0.39	0.95	**-34**	CW	68	58	0.52	0.95	64	0.51	0.95	**6**
SIP	29	56	0.50	0.95	55	0.43	0.97	**-1**	CW	69	54	0.48	0.95	61	0.49	0.95	**7**
SIP	30	83	0.74	0.90	62	0.50	0.95	**-21**	CW	70	73	0.67	0.85	78	0.62	0.95	**5**
SIP	31	39	0.36	0.95	45	0.36	0.95	**6**	CW	71	54	0.50	0.90	61	0.49	0.95	**7**
SIP	32	33	0.30	0.95	46	0.39	0.90	**13**	CW	72	40	0.36	0.95	50	0.40	0.95	**10**
SIP	33	98	0.86	0.85	92	0.73	0.90	**-6**	CW	73	92	0.82	0.85	88	0.70	0.90	**-5**
SIP	34	86	0.77	0.85	84	0.67	0.90	**-2**	CW	74	85	0.77	0.85	82	0.67	0.90	**-3**
SIP	35	73	0.67	0.85	60	0.48	0.95	**-14**	CW	75	82	0.73	0.90	75	0.61	0.90	**-7**
SIP	36	80	0.72	0.90	52	0.42	0.95	**-28**	CW	76	57	0.53	0.90	64	0.53	0.90	**6**
SIP	37	49	0.44	0.95	50	0.40	0.95	**1**	CW	77	57	0.53	0.9	58	0.48	0.90	**0**
SIP	38	54	0.50	0.92	60	0.48	0.95	**6**	CW	78	78	0.72	0.80	74	0.61	0.90	**-4**
SIP	39	43	0.39	0.95	49	0.39	0.95	**5**	CW	79	53	0.49	0.9	53	0.44	0.90	**0**
SIP	40	35	0.32	0.95	40	0.31	0.95	**5**	CW	80	80	0.71	0.95	48	0.40	0.90	**-32**

©2013 Universidad Simón Bolívar

2.4 Cálculo de diferencias de Índice de Reflectancia Solar entre registros térmicos 2011 - 2012

Para ponderar cómo han resistido los revestimientos al paso del tiempo, al clima, y a la suciedad se utilizó la siguiente fórmula:

$$SRI_1 - SRI_2 = \Delta SRI \qquad (3)$$

Dónde:

SRI_1= Índice de Reflectancia Solar *inicial*

SRI_2= Índice de Reflectancia Solar *de materiales envejecidos*.

ΔSRI= Diferencia entre valores de SRI_1 y SRI_2.

Para simplificar el análisis se estableció un rango de valores que determina que un material muestra un comportamiento estable cuando presenta diferencias de SRI menores a (±) 10 % entre ambos periodos. Resulta favorable su envejecimiento cuando el SRI inicial (SRI_1) es menor que el SRI del material envejecido (SRI_2). En caso contrario, registros de SRI_1 mayores que el SRI_2 registros de SRI_1 mayores que el SRI_2 se clasifican como materiales cuya habilidad para disminuir las temperaturas urbanas disminuye cuando se los somete al paso del tiempo.

Es decir:

$$\Delta SRI > 10\ \% = \text{Degradado};$$
$$\Delta SRI \leq (\pm)\ 10\% = \text{Estable};$$
$$\Delta SRI < 10\ \% = \text{Mejorado}.$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la Ec. (3) se calcularon los índices de reflectividad solar para los revestimientos acrílicos y cementicios de materiales envejecidos (SRI_2) y se obtuvieron sus correspondientes diferencias (Δ SRI) durante el solsticio de verano 2011 y 2012. (ver Tabla 3).

3.1 Diferencias de Índice de Reflectancia Solar según composición

3.1.1 Revestimientos acrílicos (SIP) versus Revestimientos cementicios (CW).

Después de someter a los revestimientos a condiciones climáticas exteriores, se calcularon diferencias en los niveles de SRI para los materiales de composición acrílica y cementicia.

El 35% de los materiales acrílicos disminuyeron su capacidad para mitigar los efectos negativos de las ICU y tan solo 2.5% de los cementicios integraron éste rango. Dentro de los materiales que se mantienen estables, se encuentran el 32.5% de los acrílicos y el 65% de los cementicios evaluados. Se registró que el 32.5% de cada composición mejoró su índice entre un 10% y un 35%.

La figura 5 muestra que el SRI de los revestimientos cementicios sufre menos degradación y por lo tanto son mayormente estables. Mientras que el 22.5 % de los materiales de composición acrílica registra una disminución de los niveles de SRI mayor al 20% de degradación. (ver Figura 4 y Tabla 4).

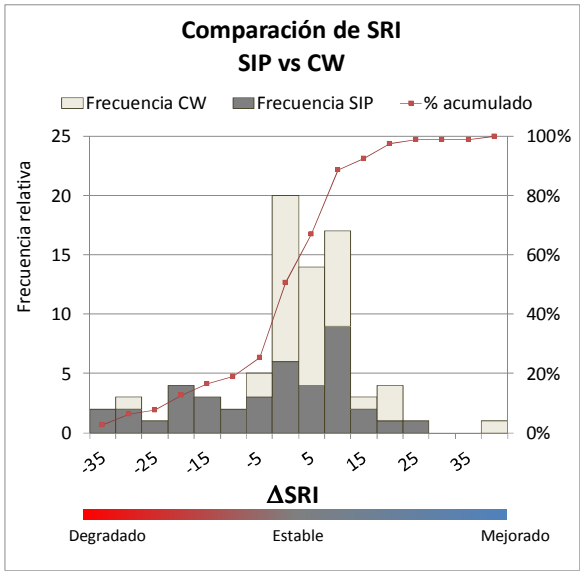


Figura 4. Distribución de frecuencias relativas de diferencias de SRI (ΔSRI) en revestimientos según composición (acrílicos y cementicios).

3.2 Diferencias de Índice de Reflectancia Solar entre colores

Al evaluar de forma aislada la variable color, para ambas composiciones, detectamos que el 80% de los materiales de color verde cemento, el 70% de los gris plomo y el 50% de los terracota, han mejorado su habilidad reflectiva entre un 10 y un 40 por ciento.

Dentro de los colores que mantuvieron constante su SRI a lo largo del tiempo se encuentra, en primer lugar, los revestimientos de tonalidad terracota, ya que la mitad (50%) de las muestras no han sufrido el desgaste de la exposición a la intemperie. En segundo lugar, se ubican las tonalidades marfil y gris perla, con un 40% para cada color.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Los colores que más redujeron sus propiedades reflectivas son: el piedra París (40%) y el blanco (30%), con disminuciones de SRI entre 10 y un 35%.(ver Figura 5).

Tabla 4. Frecuencias absolutas, relativas y porcentajes acumulados de revestimientos acrílicos (SIP) y cementicios (CW) degradados, estables y mejorados con el envejecimiento.

Comportamiento	*Δ SRI*	*Rev. Acrílicos (SIP)*			*Rev. Cementicios (CW)*		
		Frec. Absoluta SIP	*Frec. Relativa SIP*	*% acumulado SIP*	*Frec. Absoluta CW*	*Frec. Relativa CW*	*% acumulado CW*
Degradado	-35	2	5%	5%	0	0%	0%
	-30	2	5%	10%	1	3%	3%
	-25	1	3%	13%	0	0%	3%
	-20	4	10%	23%	0	0%	3%
	-15	3	8%	30%	0	0%	3%
	-10	2	5%	35%	0	0%	3%
Estable	-5	3	8%	43%	2	5%	8%
	0	6	15%	58%	14	35%	43%
	5	4	10%	68%	10	25%	68%
Mejorado	10	9	23%	90%	8	20%	88%
	15	2	5%	95%	1	3%	90%
	20	1	3%	98%	3	8%	98%
	25	1	3%	100%	0	0%	98%
	30	0	0%	100%	0	0%	98%
	35	0	0%	100%	0	0%	98%
	mayor...	0	0%	100%	1	3%	100%

3.3 Diferencias de Índice de Reflectancia Solar entre texturas y terminaciones.

Al analizar por separado a los materiales de acuerdo a su textura y terminación, se observa que la textura más eficiente es la Llaneada fina. Es decir, que el 50% de los materiales que poseen dicho acabado han disminuido su capacidad reflectiva entre un 10 y un 45%. Luego continúa con un 39% de frecuencia la Llaneada Gruesa.

Las texturas que han mantenido su índice de reflectancia más estable al paso del tiempo, al clima y a la suciedad son: en primer lugar, la Salpicrate salpic con una frecuencia relativa del 88%; seguida por la Texturable travertino, Granitex medio y Rulato travertino fino con iguales porcentajes registrados (38% en cada caso).

La textura Salpicrate planchada y la Texturable travertino han mostrado una notable mejoría en su comportamiento térmico. El 88% de ambas texturas aumentó su SRI en un rango de 10 a 40%. El segundo lugar lo ocupan los acabados Llaneado grueso y Texturable travertino, con un 63% de frecuencia en cada configuración. (ver Figura 6).

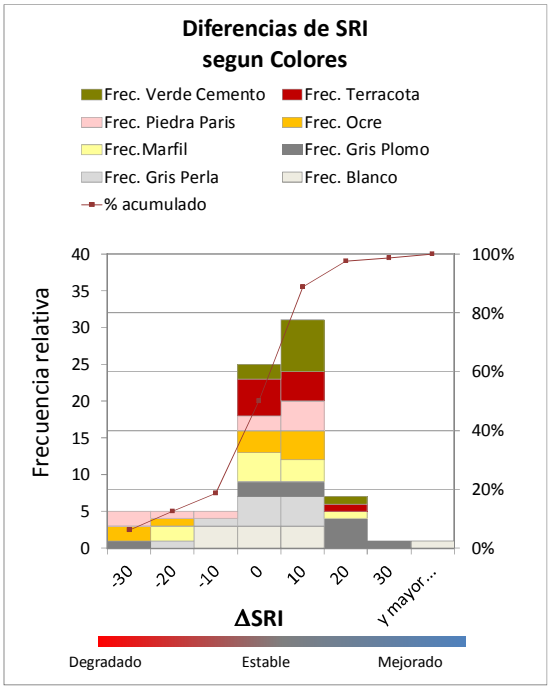


Figura 5. Distribución de frecuencias relativas de diferencias de Índice de Reflectancia Solar (Δ SRI) en revestimientos según color.

4. CONCLUSIONES

El papel de la envolvente urbana es decisivo para la reducción de las ganancias térmicas y el sobrecalentamiento de una ciudad. Éste estudio demostró que las reflectancias solares de revestimientos texturados para fachadas tienden a cambiar con el tiempo, debido al desgaste producido por las condiciones de intemperie y acumulación de suciedad.

Los niveles del Índice de Reflectancia Solar dependen de la edad y del material, y por lo tanto en la mayoría de los casos cambian con el tiempo.

Al momento de seleccionar un revestimiento para fachada de acuerdo a su resistencia al envejecimiento según su *composición*, se recomienda la elección de los cementicios (CW), ya que el 98% de ellos han mostrado estabilidad o crecimiento en sus capacidades para disminuir su temperatura superficial. En contraste con un 65% de frecuencia en los materiales de composición acrílica.

La variable *color* evidencia un comportamiento más eficiente en la tonalidades oscuras, en el orden de mitigar los efectos negativos de la ICU a lo largo del tiempo. Es decir que el desgaste aumenta los niveles de SRI registrados inicialmente. El 80% de las muestras de color verde cemento, el 70% del gris plomo y el 50% del terracota, han aumentado su SRI entre un 10 y 45%. Para el resto de los colores de tonalidades más claras la mejoría fue en un 40% de los casos estudiados.

Resulta distintiva la elección de la textura y terminación, ya que se registraron aumentos de SRI en un 88% de las muestras de acabado Salpicrate planchado y Texturable rulato. Manteniéndose en condiciones estables la textura Salpicrate salpic con registros del 88% de frecuencia.

El seguimiento y categorización anual de las modificaciones de niveles de SRI, permite ponderar el efecto del envejecimiento sobre el comportamiento térmico de los materiales evaluados. Con ello se pretende obtener una visión global del comportamiento térmico de los materiales a través de los años. Para transferir esta información a los responsables del desarrollo del hábitat en nuestra región.

5. REFERENCIAS

[1]. Akbari H., Davis S., Dorsano S. Huang J. And Winert S. 1992. Cooling our Communities- US Environmental Protection Agency, Office of Policy Analysis, Climate Change Division.

[2]. Araújo P. and Laurenco F. 2005.Measurement of Albedo and Analysis of Influence the Surfaace Temperature of Billding Roof Materials. Energy and Buildings; 37: 295-300.

[3]. Avdelidis N., Moropoulou A. 2003. Emissivity considerations in building thermography, Energy and Buildings; 35: 663–667.

[4]. Comisión Internacional de la Iluminación. CIE. 1937.

[5]. Doulos M., Santamouris M., and Livada I., 2004. Passive Cooling of Outdoor urban spaces. The Role of Materials. Solar Energy; 77: 231-249.

[6]. Environmental Protection Agency.EPA, 2008. Reducing Urban Heat Islands: Compendium of Strategies: Basic and Cool Pavements Compendium.

[7]. Givoni, B.,1998. Climate Considerations In Building And Urban Design. John Wiley & Sons, Inc. New York, P-241.

[8]. Kipp & Zonen Product Catalogue. Disponible en: <http://www.kippzonen.com>. Acceso: 1 mar. 2012.

[9]. Levinson, R., H. Akbari, S. Konopacki, and S. Bretz. 2002. Inclusion of Cool Roofs in Nonresidential Title 24 Prescriptive Requirements. Paper LBNL-50451.Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA.

[10]. Niachou, K., Livada, L., Santamouris, M., 2008. Experimental study of temperature and airflow distribution inside and urban street canyon during hot summer weather conditions.-Part I: Air and surface temperatures. Building and Environment, vol.43, pp.1383-1392.

[11]. Norma ASTM E 1933-99[a], Standard Test Methods for Measuring and Compensating for Emissivity Using Infrared Imaging Radiometers. American Society for Testing And Materials, 2006.

[12]. Norma ASTM E-1980-11, Standard Practice for Calculating Solar Reflectance Index of Horizontal and Low-Sloped Opaque Surfaces. American Society For Testing And Materials, 2011.

[13]. Norma ASTM D2244-11. Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, 2011.

[14]. Sailor D., Fan H., 2007. Modeling the diurnal variabilityof effective albedo for cities.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Atmospheric Environment, vol.36, pp. 713–725.

[15]. Santamouris M., Papanikolaou N., and Georgakis C., 1998. Square, Athens, Greece. Internal Report.Group Building Environmental Studies, Physics Department, University of Athens, Athens, Greece.

[16]. Scudo, G. y Ochoa, J.M., 2003. Spazi Verdi Urbani. La Vegetazione Come Strumento Di Progetto Per Il Comfort Ambientale Negli Spazi Abitati. Napoli: Sistemi Editoriali.

[17]. Simpson J., McPherson, E., 1997.The effects of roof albedo modification on cooling loads of scale model residences in Tucson, Arizona. Energy and Buildings, vol. 25, pp.127-137.

[18]. The Portland Cement Association. Disponible en www.cement.org/tech/cct_concrete_prod.asp.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

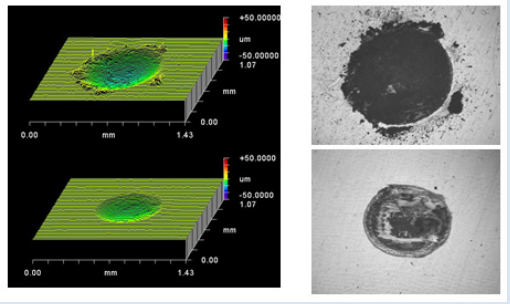
www.rlmm.org

ESTUDIO DE DESGASTE POR "FRETTING" DE UN RECUBRIMIENTO TIPO DÚPLEX DEPOSITADO SOBRE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6

Ercilia T. Moreno[1], Edwuin J. Carrasquero[1], Yucelys Y. Santana[1], José G. La Barbera-Sosa[1], Eli S. Puchi-Cabrera[1,2] , Mariana H. Staia[1]

1: CENMACOR- Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales, Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, Venezuela. 2: Venezuelan National Academy for Engineering and Habitat, Palacio de las Academias, Postal Address 1723, Caracas 1010, Venezuela.

**e-mail: ercilia_moreno@yahoo.es.*



RESUMEN

Este estudio se llevó a cabo con el fin de determinar la respuesta al desgaste por rozamiento, "fretting", de una aleación de aluminio 7075-T6 con un recubrimiento dúplex NiP/ZrN. El recubrimiento electrolítico de NiP, con 11% en peso de P y 30 ± 6 micras de espesor, fue depositado sobre el sustrato pulido de la aleación de aluminio. Posteriormente, se depositó en la parte superior del recubrimiento electrolítico de NiP un recubrimiento de ZrN con 3 ± 0,3 micras de espesor, mediante la técnica de bombardeo iónico reactivo con magnetrones desbalanceados de campo cerrado (closed field unbalanced magnetrón sputter ion plating- CFUBMSIP). Los ensayos de desgaste por "fretting" se llevaron a cabo para las muestras con y sin recubrimiento dúplex. Como contraparte estática del ensayo se utilizaron bolas de WC-Co de 6 mm y los ensayos se realizaron en aire, sin lubricación. Se utilizó una frecuencia de 30 Hz para varias amplitudes de desplazamientos (entre 50 y 250 micras) y el número de ciclos alcanzado fue de 10^4 y 10^5, respectivamente. Los valores de la carga normal aplicada variaron entre 25 y 75 N. El volumen de desgaste se calculó mediante la integración numérica de las huellas del perfil de profundidad, empleando una función tipo "spline cúbico". La morfología de las huella se analizó mediante técnicas de SEM y análisis por EDS, con el fin de determinar los mecanismos de desgaste. Se encontró que, para las condiciones extremas del ensayo por "fretting" (10^5 ciclos, 250 micras de amplitud y 75 N de carga normal), el sistema dúplex presentó un incremento en el valor del volumen de desgaste (4,9 x 10^{-2} mm^3) de 28% en comparación con el valor del volumen de desgaste correspondiente al substrato de aluminio sin recubrir (3,8 x 10^{-2} mm^3), indicando un mecanismo de desgaste de tipo abrasivo.

Palabras Claves: Recubrimiento dúplex, Aluminio 7075-T6, Desgaste por "fretting".

STUDY OF THE FRETTING WEAR OF A DUPLEX COATING DEPOSITED ONTO A 7075-T6 ALUMINUM ALLOY

ABSTRACT

This study was conducted with the aim of determining the response to fretting wear of a 7075-T6 aluminum alloy coated with a NiP/ZrN duplex coating. Initially, polished aluminum alloy samples were coated with an electroless NiP coating having 11 wt% P and 30 ± 6 microns in thickness. Subsequently, a ZrN coating of 3 ± 0.3 microns in thickness was deposited on top of the electroless NiP coating, by means of a closed field unbalanced magnetron sputter ion plating (CFUBMSIP) system. Fretting tests were performed on both coated and uncoated samples of the 7075-T6 alloy substrate. A WC-Co ball 6 mm in diameter was used as a static counterpart and the tests were carried out in air without lubrication. A frequency of 30 Hz was employed for various fretting amplitudes (between 50 and 250 microns) and the number of cycles was set between 10^4 and 10^5, respectively. The applied normal load values varied between 25 and 75 N. The wear volume values were obtained by carrying out a numerical integration of the wear scars profile employing a cubic spline function. The morphology of the scars was analyzed by SEM coupled with EDS, which allowed the evaluation of the wear mechanisms. It was found that for the extreme conditions employed during the "fretting" tests (i.e. 10^5 cycles, 250 microns amplitude and 75 N normal load), the duplex system showed an increase of 28% in the wear volume value (4.9 x 10^{-2} mm^3) in comparison with the wear value corresponding to the uncoated aluminum substrate (3.8 x 10^{-2} mm^3), indicating an abrasive wear mechanism.

Keywords: Duplex coating, Aluminum 7075-T6, fretting wear.

Recibido: 23-04-2012 ; **Revisado:** 03-07-2012

Aceptado: 05-09-2012 ; **Publicado:** 01-10-2012

1. INTRODUCCIÓN

El *"fretting"* es un tipo específico de desgaste, el cual, de acuerdo a Waterhouse [1], constituye un proceso complejo que implica la interacción de varios fenómenos físicos (fricción, desgaste, adhesión, transferencia, etc.) entre dos superficies en contacto. Además, se deben considerar las reacciones químicas, las cuales ocurren en la superficie y en las intercaras, estando todos estos fenómenos asociados a un movimiento oscilatorio relativo de amplitud pequeña, usualmente inducido por vibraciones.

Este fenómeno constituye un problema en los diversos campos del sector transporte y se ha identificado, por ejemplo, en cojinetes del balanceo, llaves, empalme de tornillos, torones de acero, contactos eléctricos y hasta en implantes médicos, entre otros. Las investigaciones experimentales planteadas en la literatura referentes al desgaste por *"fretting*" se han concentrado en el análisis del efecto de las variables físicas específicas tales como amplitud del deslizamiento, carga normal, frecuencia de la vibración, así como en las características del fenómeno, las cuales incluyen el tipo de contacto, modo de vibración y condición inicial de las superficies. Tal como ha sido reportado por Fouvry *et al*. [2], estos trabajos se han realizado con el fin de dar a conocer cómo estos parámetros afectan al desgaste por *"fretting"* y cómo se podría evitar o reducir dicho fenómeno en el futuro, mejorando de esta forma el diseño de componentes que estén en contacto.

Una de las limitaciones experimentales de los ensayos se presenta en la cuantificación del fenómeno de desgaste por *"fretting"*, ya que es necesario determinar la pérdida de masa por unidad de tiempo o si es posible el volumen desgastado, con el fin de predecir de alguna forma la velocidad de desgaste. Whitenton y Blau [3], Raciti *et al* [4], y Klaffke [5], han propuesto diferentes expresiones para el cálculo del volumen desgastado durante los ensayos de *"fretting*". Sobre esta base, Kalin y Vizintin [6] realizaron una comparación de la utilización de las ecuaciones empíricas propuestas para la determinación del volumen desgastado en la configuración de contacto puntual (esfera sobre plano), estudiando el efecto del uso de diferentes materiales, tamaño de las huellas, amplitud de deslizamiento y uso de lubricantes. Estos investigadores reportaron que se pueden cometer errores experimentales de hasta 20%, dependiendo de las suposiciones en las cuales están basadas dichas expresiones propuestas.

Los materiales livianos, tales como las aleaciones de aluminio, han sido empleados con éxito en componentes utilizados en la industria aeronáutica. La protección de estos materiales en servicio constituye un enorme reto debido a los requerimientos tan específicos que deben cumplir, tales como una excelente resistencia a la corrosión y desgaste, resistencia al desgaste por *"fretting"*, estabilidad en vacío, resistencia a la tendencia de adhesión debido al fenómeno soldadura en frío y resistencia al choque térmico y a la degradación por rayos ultravioletas, entre otros. En la industria aeronáutica el principal material empleado es el aluminio, específicamente las aleaciones de la serie 2xxx y 7xxx debido a la excelente relación resistencia mecánica-peso. La aleación 7075-T6 es considerada en una categoría especial porque posee la mayor respuesta al endurecimiento por envejecimiento de todas las aleaciones de aluminio. Sin embargo, estas aleaciones no presentan buenas propiedades tribológicas razón por la cual se busca aplicar algunas formas de tratamientos superficiales que puedan asegurar el óptimo comportamiento del componente en servicio [7]. De acuerdo a Ashrafizadeh *et al*. [8], entre las técnicas que han sido investigadas para conferirle mayor resistencia al desgaste a estas aleaciones se encuentran el anodizado [9, 10], la proyección térmica [11-13], la deposición física en fase vapor [14, 15], la deposición electrolítica [16, 17] y química [18 - 21]. Debido a la combinación de sus propiedades frente al desgaste y su baja temperatura de deposición, los recubrimientos autocatalíticos o "electroless" son considerados como una opción viable para modificar la superficie de los materiales livianos, incrementando su resistencia. De acuerdo a Parker[22] y Keong *et al.* [23], las investigaciones realizadas sobre el comportamiento tribológico de los recubrimientos «electroless» Ni-P indican que tienen una alta resistencia al desgaste para aplicaciones ingenieriles, asociada a la lubricidad inherente que poseen. Tal como ha sido reportado por Zhou *et al* [24] y Freimanis *et al* [25], una solución comúnmente encontrada para proteger la superficie de los componentes contra el desgaste por *"fretting"* ha sido el uso de recubrimientos termorrociados o de lubricantes sólidos. Sin embargo, aunque se determinó que en estos casos

©2013 Universidad Simón Bolívar

ocurre un aumento apreciable en la vida útil de los componentes recubiertos, los costos asociados con los programas de mantenimiento de estos sistemas son considerables. Como consecuencia, el desarrollo de nuevos recubrimientos, procesos, lubricantes o nuevos sistemas de protección capaces de reducir el fenómeno de desgaste por *"fretting"* en servicio permitirán reducir drásticamente los costos de mantenimiento. En el presente trabajo se evaluará el desempeño tribológico frente al desgaste por *"fretting"* de un recubrimiento dúplex depositado sobre una aleación de aluminio 7075-T6. Las dos tecnologías a aplicar de manera secuencial sobre esta aleación serán: una deposición autocatalítica de un recubrimiento de NiP seguido de la deposición de una película de ZrN mediante técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD). Se pretende combinar las excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste que tiene el recubrimiento de NiP [26], con la dureza y el bajo coeficiente de fricción que posee el ZrN [27], ambos depositados secuencialmente sobre la aleación de aluminio 7075-T6. Pese al creciente uso de dichos tratamientos en la actualidad, existen pocos trabajos reportados sobre el efecto que tienen los recubrimientos dúplex ante el fenómeno de desgaste por *"fretting"* de la aleación de aluminio 7075-T6. Esta carencia de información hace necesario evaluar la modificación que tal tratamiento introduce en el comportamiento al desgaste por *"fretting"*, sobre todo, teniendo en cuenta que los resultados que se obtengan de este estudio permitirán optimizar el uso de dicho recubrimiento para determinadas aplicaciones específicas, lo cual redundaría en diseños más eficientes y perdurables.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las Muestras

La fabricación de las probetas se llevó a cabo en un taller mecánico de precisión y consistió en el maquinado de las barras de la aleación 7075-T6, con el fin de obtener discos de 28 mm de diámetro y 5 mm de altura. Las muestras fueron preparadas metalográficamente, previo a la deposición de los recubrimientos, hasta obtener una rugosidad (R_a) de 0,04 ± 0,01 µm. Posteriormente, los especímenes se enviaron a la empresa *Reliable Planting Inc (USA)* para ser recubiertas con un depósito autocatalítico de NiP (EN), con aproximadamente 11% en peso de fósforo, reportado por el análisis elemental realizado mediante EDX. El espesor del recubrimiento obtenido fue de 30 ± 6 µm con una rugosidad promedio (R_a) de 0,2 ± 0,01 µm. Previo a la realización de la evaluación mecánica y microestructural, así como de la deposición del recubrimiento duro, los depósitos de EN fueron preparados metalográficamente hasta presentar un valor medio de rugosidad de (R_a) ~ 0,02 µm. Subsecuentemente, se llevó a cabo la deposición del recubrimiento de ZrN sobre las muestras previamente recubiertas con EN, a fin de obtener los recubrimientos dúplex. El recubrimiento de ZrN fue depositado comercialmente por la Empresa *Teer Coatings Ltd*, *Inglaterra*, mediante la técnica de bombardeo iónico reactivo con magnetrones desbalanceados de campo cerrado ("Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating-CFUBMSIP"). El espesor del recubrimiento de ZrN fue determinado mediante la técnica del casquete esférico, empleando un equipo "Calotest" (modelo CSM, Suiza), encontrándose que el mismo era de ~3 µm. El estudio morfológico de los recubrimientos se realizó principalmente mediante la observación tanto de la superficie de los recubrimientos, como de las secciones transversales del conjunto substrato-recubrimiento empleando técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). La dureza absoluta del ZrN no puede ser determinada directamente, ya que las mediciones efectuadas mediante un microdurómetro estarán influenciadas por la presencia del substrato, debido al pequeño espesor del recubrimiento depositado de ZrN. Para tener en cuenta estos efectos resulta conveniente aplicar pequeñas cargas de indentación y hacer uso de algún modelo teórico que permita separar la contribución del substrato a la dureza compuesta, de la contribución aportada por el recubrimiento.

Es por ello que, para estimar la dureza absoluta del recubrimiento de ZrN, se han efectuado ensayos de dureza con un indentador Vickers y se ha empleado el modelo propuesto por Puchi-Cabrera [15], el cual describe satisfactoriamente la variación de la dureza para diferentes sistemas recubiertos. Las pruebas o ensayos de dureza se realizaron utilizando un durómetro marca *LECO*, modelo *862-100-100*, acoplado al sistema del analizador de imágenes. Para obtener la dureza tanto del substrato (7075-T6), como la del material recubierto (7075-T6/NiP y 7075T6/ZrN) se efectuaron siete (7) indentaciones aplicando siete (7) cargas distintas de 25, 50, 100,

©2013 Universidad Simón Bolívar

200, 300, 500 y 1000 g, respectivamente. Estas indentaciones se realizaron sobre la cara transversal (sección circular) de probetas cilíndricas tanto del substrato, como del material recubierto. Para cada indentación, la carga fue aplicada por un lapso de quince (15) segundos. Con ayuda del analizador de imágenes y de un programa computacional se midieron las diagonales, d_1 y d_2 de cada huella, en micras. De las siete (7) indentaciones correspondientes a cada carga, se obtuvo un valor promedio de d_1 y un valor promedio de d_2. Con el promedio de estos últimos valores se obtuvo el valor promedio de la diagonal d. El valor de esta última permitió el cálculo de la dureza Vickers (H_V), expresada como:

$$H_V = 1.8544\frac{P}{d^2}, \qquad (1)$$

donde P es la carga aplicada en kg y la diagonal d está en milímetros. Asimismo, es posible calcular la profundidad de indentación (h), ya que para el ensayo Vickers esta viene dada por:

$$h = \frac{d}{7} \qquad (2)$$

El valor de h fue de suma utilidad puesto que el modelo para el cálculo de la dureza absoluta [28] se expresa en función de la Profundidad Relativa de Indentación (*Relative Identation Depth, RID*), dada por:

$$RID = \frac{h}{E_r}, \qquad (3)$$

siendo E_r el espesor del recubrimiento.

Dentro del intervalo de cargas aplicadas existe una influencia significativa de las mismas sobre el valor de dureza Vickers (H_V). Esto se debe al denominado Efecto del Tamaño de la Huella (*Indentation Size Effect, ISE*). Para expresar la dureza del substrato (H_S) en función de la Profundidad Relativa de Indentación (*RID*), incorporando el ISE, se ha utilizado el modelo propuesto por Meyer [29], que tiene la forma:

$$H_S = H_{0S}(RID)^{n-2}, \qquad (4)$$

donde los parámetros H_{0S} y n son constantes y pueden determinarse mediante regresión lineal, para valores conocidos de H_S y *RID*. Cada valor de H_V medido para el substrato corresponde a un valor de H_S. Tomando los valores de dureza obtenidos para el substrato (H_S) y para el material recubierto (H_C), o dureza compuesta, se procedió a utilizar el modelo planteado [27], mencionado anteriormente para la estimación de dureza absoluta del recubrimiento (H_R). De acuerdo a este modelo, la dureza compuesta del sistema substrato-recubrimiento se expresa como:

$$H_C = H_S + \frac{(H_R - H_S)}{exp\left[\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n\right]} \qquad (5)$$

donde $\beta = RID$ y β_0 es un parámetro del material que puede determinarse mediante regresión no lineal, para valores conocidos de H_C, H_S y *RID*.

El modelo utilizado en la forma así expresada no toma en consideración el ISE. Todos los parámetros característicos tanto para el substrato, como para el material recubierto fueron calculados y de esta manera fue posible obtener el valor de H_C para muy bajas cargas, a fin de identificar con mayor precisión la influencia del substrato.

2.2 Ensayos de desgaste por "fretting"

Los ensayos de desgaste por "*fretting*" se realizaron en un equipo experimental (Figura 1) diseñado y construido en las instalaciones del Centro de Ciencia e Ingeniería de Nuevos Materiales y Corrosión (CENMACOR-UCV) de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por Hernández [30].

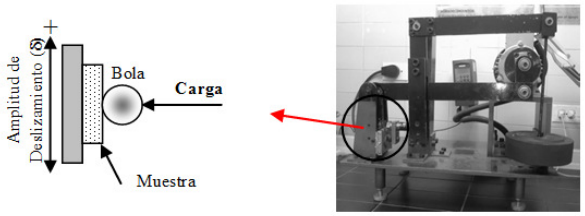


Figura 1. Esquema de la máquina de Desgaste por Frotamiento al desgate por "*fretting*".

Inicialmente, se pusieron a punto todas las condiciones de operación. Las muestras a ser ensayadas fueron montadas de manera apropiada en un porta muestra, que evita cualquier deslizamiento de la misma durante la realización del ensayo. Los experimentos fueron llevados a cabo a cinco

amplitudes de deslizamiento cuyos valores fueron de 50, 100, 150, 200 y 250 µm, empleando una frecuencia constante de deslizamiento de 30 Hz. Las cargas normales aplicadas fueron de 25, 50 y 75 N, y el número total de ciclos realizados para cada muestra fueron de 10^4 y 10^5, respectivamente. Cada condición de ensayo se llevó a cabo por duplicado. Tanto el recubrimiento como el substrato fueron ensayados en aire, sin lubricación, a una temperatura de 22 ± 2 ◦C y una humedad relativa entre 55-60 %. Como contraparte estática en el ensayo se utilizaron bolas de WC-6% Co de 6 mm diámetro. El radio de contacto *(a)*, la presión máxima de contacto *Pmax* y la distribución de esfuerzos de von Mises a través del sistema recubrimiento-substrato, fueron calculados mediante las ecuaciones clásicas propuestas por Hertz, tomando en consideración las propiedades de la bola de WC, del recubrimiento y del substrato, tal como se señala en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los materiales utilizados en los cálculos.

Material	*Módulo de Young, E, (GPa)*	*Relación de Poisson, v*	*Resistencia a la Fluencia, σ_y, (GPa)*
Aleación 7075-T6	72 [31]	0,35 [31]	0,55 [31]
Recubrimiento NiP	160*	0,30 [32]	1,67*
Recubrimiento ZrN	460 [33]	0,19 [33]	21*
Bola de WC-Co (radio = 3mm)	475 [34]	0,22 [34]	-

*Determinado Experimentalmente

2.3 Determinación del volumen de las huellas de desgaste

Luego de realizar cada ensayo de desgaste por "*fretting*", las superficies de las huellas fueron limpiadas por cinco minutos en ultrasonido con acetona y posteriormente con alcohol, con el fin de eliminar los residuos producto del desgaste o "*debris*" atrapados dentro de las huellas. El volumen de desgaste de las huellas de "*fretting*" fue calculado asumiendo que el área de contacto se aproxima a una superficie esferoidal el cual es un tipo especial de elipsoide con dos de los tres semi-ejes iguales. Los perfiles transversales de profundidad de las huellas tanto en la dirección del deslizamiento (semi-eje b), así como en la dirección perpendicular (semi-eje a) fueron medidos por medio de un perfilómetro de interferometría óptica, marca Zygo, modelo NewView 200. Cada perfil con forma arbitraria y curvatura variable fue medido con una precisión de 0.01 µm. Una vez obtenidos ambos perfiles de cada huella, se utilizó una función de interpolación polinómica tipo "spline" cúbica, para todos los puntos experimentales del perfil de profundidad con el fin de describir el referido perfil. El volumen de desgaste se determinó subsecuentemente mediante el promedio del volumen obtenido para cada semi-eje realizando la integración numérica de la función interpolada *f(z)* entre el punto inicial y final del perfil de profundidad, Carrasquero *et al* [35]. Esta integración se llevó a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$V = \int_{h_1}^{h_N} \pi \left[f(z) \right]^2 dz \qquad (6)$$

Para la determinación de los valores de V se utilizó el programa MathCad versión 14, creando una rutina para la llevar a cabo el tratamiento de los datos, interpolación, integración y validación de los resultados. Esta metodología difiere de las expresiones del modelo planteado por Endo y Marui [36], ya que al poder obtener la función que describe el perfil de la huella se garantiza que al realizar la integración del volumen el valor obtenido corresponde al verdadero valor experimental y no una aproximación de una geometría especifica. Para el cálculo del volumen de desgaste del recubrimiento Ni-P de este estudio se planteó una modificación para la obtención de la función de interpolación utilizada por Carrasquero [37]. Dicha modificación, consiste en considerar que el perfil de la huella no es exclusivamente decreciente (en profundidad), que es característico al mecanismo de desgaste abrasivo, sino que se puede generar por el "*fretting*" un perfil ascendente con respecto a la superficie inicial de contacto. Es decir, que en vez de hablar de una huella en profundidad, pudiera generarse una adhesión de material sobre la superficie de la muestra ensayada. En este caso, la integración se llevó a cabo desde el punto inicial y hasta el punto final más elevado del perfil. Adicionalmente, los volúmenes de desgaste fueron

comparados con los resultados obtenidos mediante la utilización del software del perfilómetro óptico en 3D, en el cual también fue necesario el diseño de una subrutina en el software para la determinación de volumen de desgaste [37]. Todas las huellas producidas en los ensayos de desgaste por "*fretting*" fueron analizadas mediante técnicas de MEB con microanálisis químico EDX y Perfilometría en 3D, con el fin de identificar los mecanismos de desgaste. Posteriormente, una vez obtenidos los resultados de los volúmenes de desgaste para cada uno de los sistemas investigados, se realizó un estudio comparativo y evaluación de la influencia de las distintas variables asociadas a los ensayos de desgaste por "*fretting*", generando superficies de respuestas de estas variables. Para ello, se realizó una interpolación utilizando el método de correlación de Renka-Cline con la utilización del programa Origin® versión 7.0 [24].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Microestructural del Recubrimiento

En la Figura 2.a, se presenta una micrografía obtenida por MEB, en el modo de imagen de electrones secundarios, que corresponde a la superficie del recubrimiento de ZrN. En la sección transversal del recubrimiento mostrada en Figura 2.b, se observa la presencia de granos columnares muy finos y compactos, la mayoría orientados desde la intercara hasta la superficie del mismo. Esta morfología corresponde a la "zona T" (Thornton zone) en el diagrama propuesto por Mochvan y Demchishin [38]. Sin embargo, se puede notar que la superficie del recubrimiento es suave, de baja rugosidad y sin la presencia de nódulos, típicos de algunos procesos de deposición por PVD.

En la Figura 2.c, se muestra la sección transversal del recubrimiento dúplex, evidenciando la presencia de NiP y ZrN, depositados secuencialmente sobre el substrato de aluminio. La fotomicrografía permite corroborar los valores de los espesores de ambos recubrimientos, así como el crecimiento columnar de la película de ZrN. La caracterización estructural del recubrimiento de ZrN fue realizada mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X, presentado en la Figura 3. Dicho análisis permitió identificar que el recubrimiento es de naturaleza cristalina y que posee una orientación preferencial de tipo (111). Asimismo, se pueden observar los picos de Aluminio (Al) que corresponden al substrato.

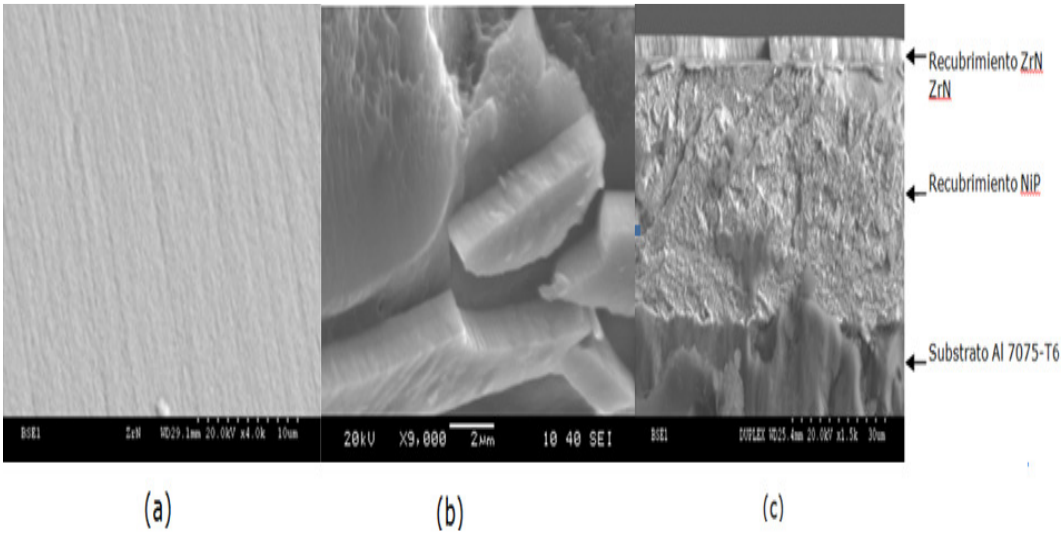


Figura 2. Fotomicrografia del recubrimiento ZrN. (a) Superficie (b) Sección Transversal (c) Recubrimiento Dúplex.

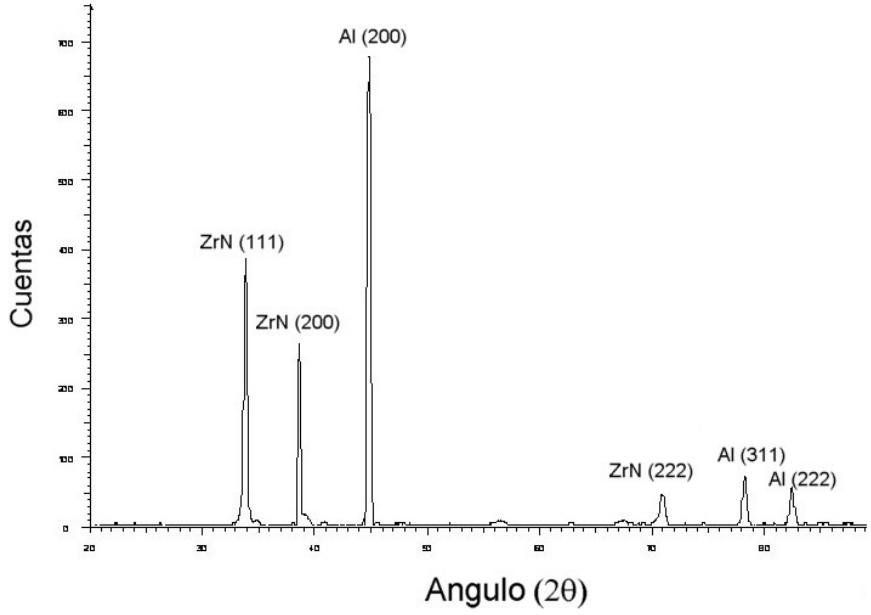


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento ZrN.

3.2 Dureza

Los datos obtenidos a partir de los ensayos de indentación para el recubrimiento dúplex se presentan a continuación en las Tablas 2 a 4.

Tabla 2. Datos de dureza obtenidos en el sistema 7075-NiP-ZrN, mediante la aplicación de diversas cargas de indentación Vickers.

Datos Microidentación	
RID	Dureza (GPa)
0,15	17,75
0,39	6,76
0,56	6,67
0,83	5,94
1,18	5,90
1,47	5,74
1,94	5,50
2,79	5,29

Tabla 3. Datos de dureza obtenidos en el substrato, aleación de Aluminio 7075-T6 mediante la aplicación de diversas cargas de indentación Vickers.

Datos Microidentación	
RID	Dureza (GPa)
2,81	4,09
2,15	4,73
1,63	5,00
1,20	5,12
0,99	5,21
0,77	5,53
0,59	4,88

A partir de estos datos, los cuales corresponden a la medición de la dureza compuesta (Tablas 3-5) obtenidos para el sistema 7075-NiP-ZrN mediante la aplicación de diversas cargas de indentación y, por medio del modelo indicado anteriormente [28],[39], se determinó la dureza absoluta de dicho recubrimiento. Los resultados se presentan en la

©2013 Universidad Simón Bolívar

Figura 4.

Tabla 4. Datos de dureza compuesta obtenidos en el sistema 7075- NiP-ZrN, mediante la aplicación de diversas cargas de indentación.

Resultados de los Ensayos de Nanoidentación			
RID	Dureza (GPa)	RID	Dureza (GPa)
0,06	17,75	0,25	7,49
0,07	15,44	0,25	7,13
0,06	19,76	0,26	6,84
0,06	21,59	0,25	7,17
0,06	17,49	0,26	6,86
0,07	14,28	0,35	5,67
0,07	15,55	0,34	6,19
0,07	15,64	0,37	5,28
0,07	15,72	0,34	6,08
0,06	19,34	0,37	5,28
0,12	13,39	0,36	5,38
0,11	15,99	0,35	5,64
0,14	11,25	0,36	5,56
0,11	16,47	0,04	19,22
0,13	11,97	0,04	16,52
0,14	11,34	0,04	21,24
0,11	16,47	0,04	18,04
0,13	12,50	0,05	15,11
0,14	11,04	0,05	13,82
0,13	11,61	0,04	17,51
0,25	7,27	0,04	18,15
0,22	8,99	0,04	19,21
0,24	7,62		

Los resultados demuestran que la determinación de la dureza intrínseca del recubrimiento de ZrN mediante los datos de microindentacion indicados en la Figura 4, permite la predicción de un valor de 21 GPa, el cual es muy cercano al valor medido mediante técnicas de nanoindentación (20 GPa).

3.3 Determinación del Volumen de Desgaste

Una vez realizados los ensayos de desgaste por *"fretting"* se llevó a cabo la determinación experimental de los volúmenes de desgaste mediante el análisis de las huellas. Tal como se señaló anteriormente, para este cálculo se asumió que el área de contacto se aproxima a una superficie esferoidal. En las Tablas 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos.

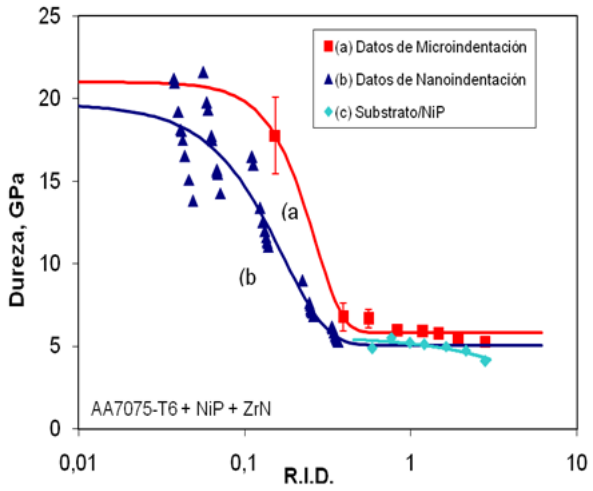


Figura 4. Cambio en la dureza compuesta en función de la Profundidad Relativa de Indentación (RID) del recubrimiento Dúplex, determinado a partir de ensayos de nano y microindentación.

El volumen de desgaste para cada una de las muestras ensayadas ha sido determinado mediante la utilización de la nueva metodología propuesta en el presente estudio, basada principalmente en la obtención e integración de la función que describe el perfil de cada huella de desgaste. Cabe destacar que, en este caso, los errores relativos entre los valores determinados empleando la metodología propuesta y los valores del volumen de desgaste obtenidos mediante el uso de la técnica de perfilometría 3D fueron menores al 10%. Este resultado confirma que el método propuesto, el cual implica la utilización de los perfiles transversales de profundidad garantizando el cálculo del volumen de desgaste a lo largo y ancho de la huella, permite una cuantificación satisfactoria de este parámetro. Con el fin de visualizar la dependencia del volumen de desgaste generado en las muestra con respecto a las variables experimentales utilizadas durante los ensayos de desgaste por "*fretting*" presentados en las Tablas 5 y 6, se realizó una interpolación a partir de los datos obtenidos para cada condición bajo estudio. En las Figuras 5-8, se muestran las superficies en 3D y las curvas de nivel obtenidas por interpolación, que indican la dependencia del volumen de desgaste con respecto a la carga normal aplicada y la amplitud de deslizamiento para cada número total de ciclos ensayados, tanto para el substrato, como a los sistemas recubiertos. Para las muestras de la aleación 7075-T6 (Figuras 5-6) ensayadas a un número total de ciclos de 10^4 y 10^5,

©2013 Universidad Simón Bolívar

respectivamente, se obtuvieron valores del volumen de desgaste (VD) que varían desde 1,1 x 10^{-5} mm^3 hasta 3,8 x 10^{-2} mm^3, para el intervalo de carga y amplitud de deslizamiento ensayados.

Tabla 5. Volumen de desgaste determinado de las huellas de "fretting" de la Aleación de Aluminio 7075-T6 para 10^4 y 10^5 ciclos de ensayos.

Ciclos: 10000			
AD (micras)	**P (Newton)**	**VD (mm^3)**	**DS**
50	25	1,1E-05	1,2E-06
	50	4,6E-05	6,2E-06
	75	5,4E-05	6,8E-06
100	25	3,5E-05	2,3E-06
	50	3,3E-05	8,6E-06
	75	3,7E-04	3,2E-05
150	25	2,6E-04	2,5E-05
	50	1,3E-04	8,7E-06
	75	2,3E-04	8,4E-05
200	25	1,6E-03	2,1E-04
	50	1,7E-03	1,6E-04
	75	1,5E-03	1,3E-04
250	25	4,4E-03	5,5E-04
	50	5,4E-03	4,6E-04
	75	4,6E-03	3,6E-04
Ciclos: 100000			
50	25	3,6E-04	3,6E-05
	50	1,7E-03	8,8E-04
	75	8,2E-04	5,1E-05
100	25	2,7E-03	1,2E-04
	50	2,9E-02	8,6E-03
	75	2,2E-02	2,9E-03
150	25	5,6E-02	7,8E-03
	50	3,0E-02	4,3E-03
	75	2,6E-02	2,7E-03
200	25	4,7E-02	4,5E-03
	50	3,6E-02	2,0E-03
	75	3,9E-02	7,1E-03
250	25	3,2E-02	6,1E-03
	50	2,5E-02	1,6E-03
	75	3,8E-02	9,7E-03

Leyenda: AD=Amplitud de Desplazamiento, P=Carga Aplicada, VD=Volumen de Desgaste, DE=Desviación Estándar.

Tabla 6. Volumen de desgaste determinado de las huellas de "fretting" del Recubrimiento Dúplex para 10^4 y 10^5 ciclos de ensayo.

Ciclos: 10000			
AD (micras)	**P (Newton)**	**VD (mm^3)**	**DS**
50	25	8,3E-05	6,5E-06
	50	1,4E-04	1,8E-05
	75	3,7E-04	3,4E-05
100	25	4,4E-03	1,2E-03
	50	1,9E-04	4,2E-05
	75	8,3E-04	2,4E-05
150	25	2,9E-04	2,6E-05
	50	5,0E-04	3,7E-05
	75	1,6E-03	4,6E-04
200	25	4,5E-04	5,0E-05
	50	2,5E-03	2,1E-04
	75	3,5E-03	2,6E-04
250	25	1,3E-03	1,5E-04
	50	5,4E-03	4,4E-04
	75	6,8E-03	3,3E-04
Ciclos: 100000			
50	25	1,9E-04	6,3E-05
	50	1,0E-03	2,7E-04
	75	8,0E-04	4,2E-05
100	25	9,1E-04	5,3E-05
	50	3,2E-03	5,1E-04
	75	3,9E-03	8,7E-04
150	25	1,4E-03	4,6E-04
	50	3,3E-03	8,5E-04
	75	5,8E-03	1,7E-04
200	25	1,3E-03	6,6E-04
	50	4,5E-03	2,4E-04
	75	1,2E-02	3,3E-03
250	25	1,4E-03	9,6E-04
	50	6,4E-03	4,1E-04
	75	4,9E-02	1,9E-03

Leyenda: AD=Amplitud de Desplazamiento, P=Carga Aplicada, VD=Volumen de Desgaste, DE=Desviación Estándar.

Se puede observar (Figura 5.b) que para un menor número de ciclos (10^4) y para cualquier valor de carga aplicada, el VD del substrato no varía significativamente entre amplitudes comprendidas de 50 a 150 µm. No obstante, al aumentar el número de ciclos (10^5), tal como se observa de la Figura 6.b,

©2013 Universidad Simón Bolívar

se obtiene un comportamiento similar al anterior hasta una amplitud de 75 µm. A partir de este valor, se evidencia un régimen de transición hasta superar los 150 µm. Al llegar a la máxima amplitud de deslizamiento a 250 µm, para un número de ciclos constante, el VD aumenta un orden de magnitud. Este comportamiento indica que posiblemente en el caso de la aleación 7075-T6 predominan tres tipos de regímenes de desgaste por "*fretting*": uno poco severo a baja amplitud, seguido de un régimen transitorio y un régimen más severo a mayores amplitudes, en comparación con los ensayos llevados a cabo con un menor número de ciclos, en donde los mecanismos de desgaste juegan un papel muy importante.

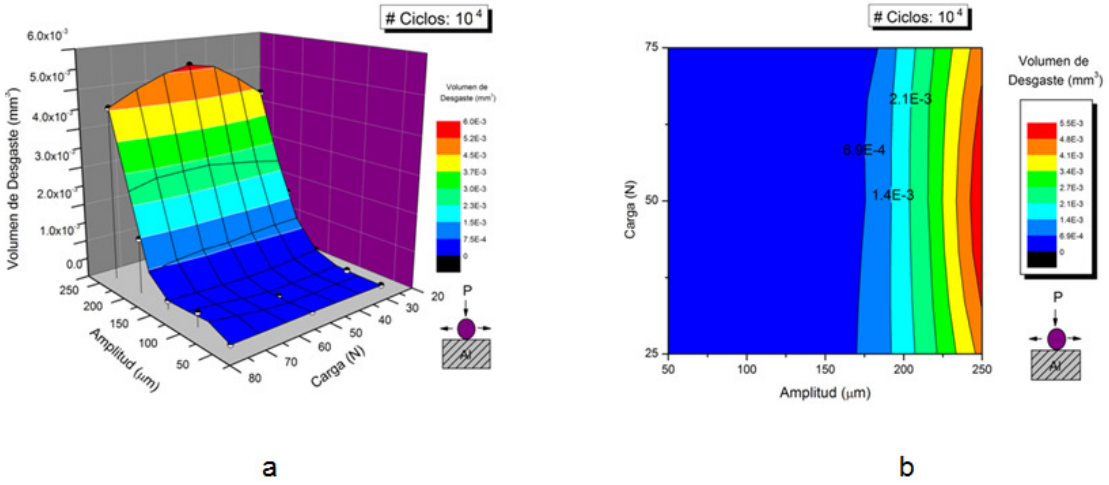


Figura 5. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de "*fretting*" de la aleación 7075-T6 a 10^4 ciclos.

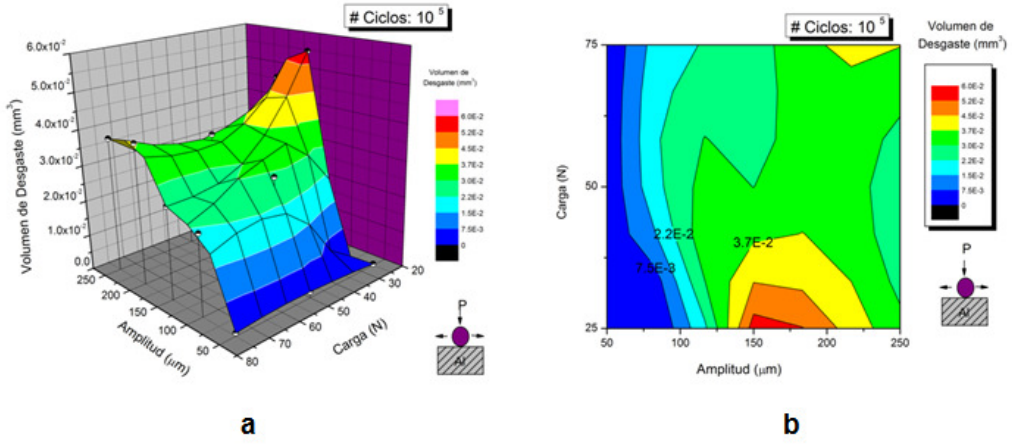


Figura 6. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de "*fretting*" de la aleación 7075-T6 a 10^5 ciclos.

©2013 Universidad Simón Bolívar

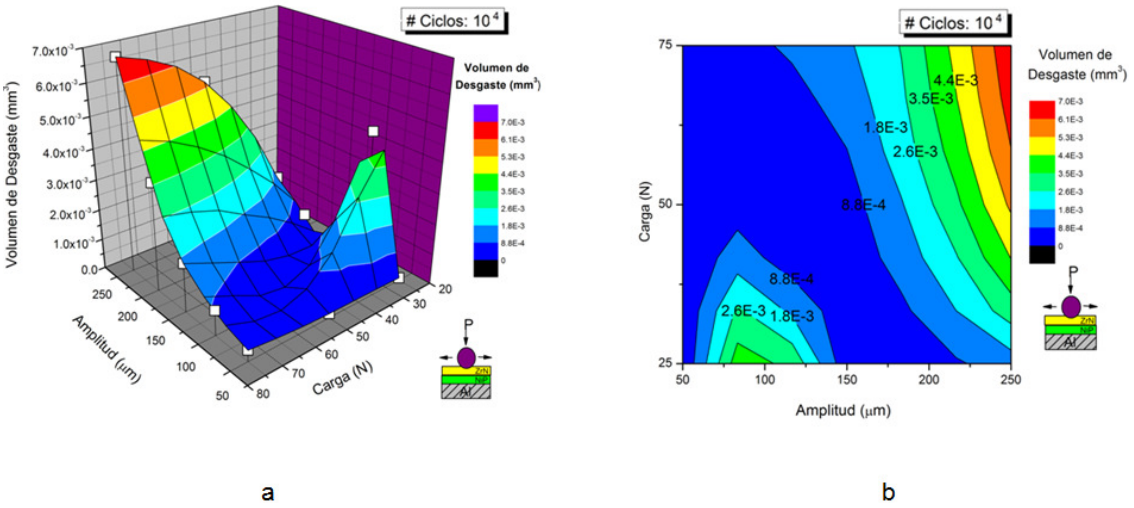


Figura 7. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de "*fretting*" del sistema 7075-T6/NiP/ZrN a 10^4 ciclos.

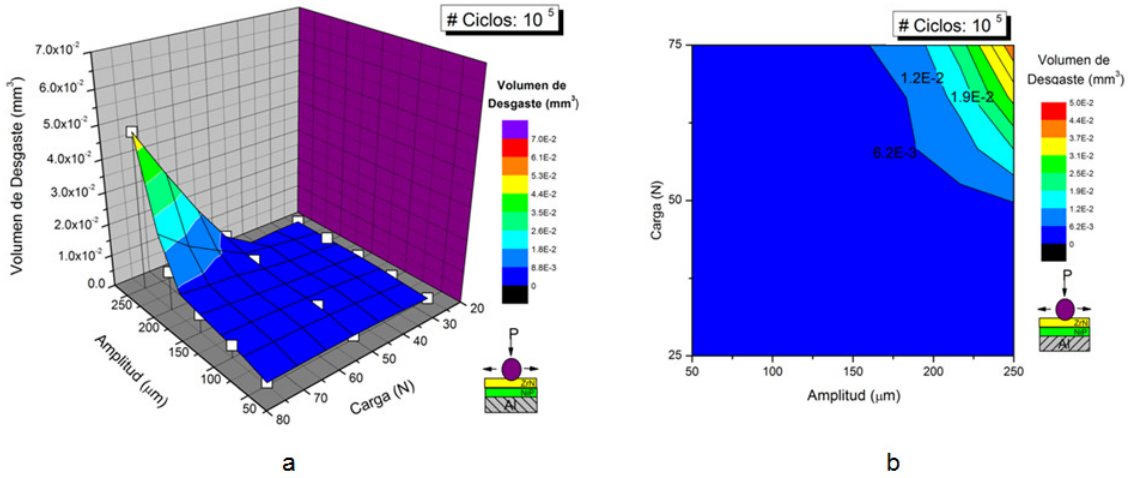


Figura 8. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de "*fretting*" del sistema 7075-T6/NiP/ZrN a 10^5 ciclos.

En cuanto a la comparación de las Figuras 7.b y 8.b, se evidencia que el efecto de las variables carga y amplitud en la variación del valor del VD es similar. Se debe destacar que el incremento en el número de ciclos a 10^5 produce un aumento en el valor del VD de un orden de magnitud con respecto a los ensayos realizados a 10^4 ciclos. Cuando el substrato es recubierto con una primera capa de NiP y posteriormente, con un recubrimiento de ZrN (Figuras 7-8) los valores del VD calculados estuvieron entre 8,3 x 10^{-5} mm^3 - 4,9 x 10^2 mm^3, incrementándose en un 28% el volumen de desgaste con respecto al substrato sin recubrir, lo que indica que la presencia del recubrimiento dúplex no mejoró la resistencia al desgaste por "*fretting*" de esta aleación. En el caso del sistema con el recubrimiento dúplex con respecto al susbtrato, para una amplitud mayor de 200 µm, se determinó un aumento en el volumen de desgaste para el mayor número de ciclos ensayado (10^5) de 3,8 x 10^{-2} mm^3 a 4,9 x 10^2 mm^3. Sin embargo, para la condición de carga que varió entre 25 y 50 N, se observó una disminución del valor del volumen desgastado en un orden de magnitud con respecto al substrato sin recubrir.

©2013 Universidad Simón Bolívar

3.4 Evaluación de la morfología de las huellas de desgaste por *"Fretting"*

La evaluación de la morfología de las huellas generadas en las superficies de los sistemas ensayados fue realizada empleando técnicas de MEB y perfilometría óptica 3D. En las Figuras 9 – 12, se presentan las fotomicrografías obtenidas. En las fotomicrografías correspondientes a las Figuras 9a y 9b, se puede notar que el substrato sufre daño por deformación plástica en el centro de la huellas, en la región indicada como "PS" en estas figuras. Este fenómeno se debe principalmente al deslizamiento parcial del área de contacto de la bola con respecto a la superficie, para la amplitud empleada. Se determinó que el efecto del incremento del número de ciclos en el substrato solo generó un aumento de la cantidad de "debris" en el borde de la huella, tal como se puede observar en las figuras señaladas. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Ramesh y Gnanamorthy [40], quienes han indicado una acumulación considerable de "debris", como consecuencia de los mecanismos de la deformación plástica, adherencia y fatiga que ocurren en el material en la medida que transcurre el ensayo de "*fretting*".

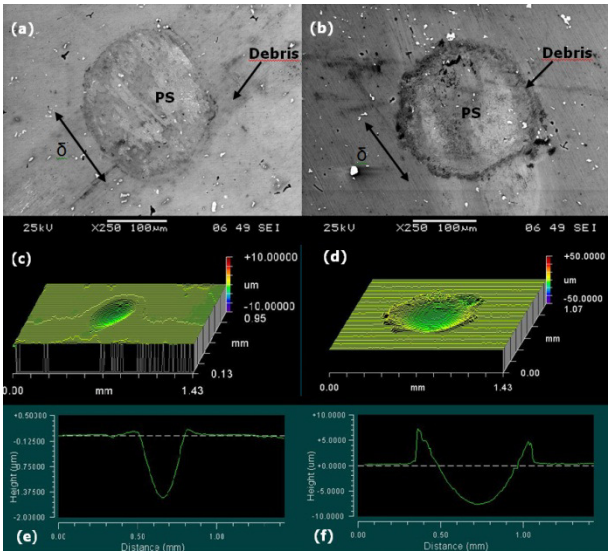


Figura 9. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de la aleación 7075-T6 ensayada a un carga normal aplicada de 25 N, δ= 50 µm: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste de substrato a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) y (d) Perfiles 3D del substrato a 10^4 ciclos y 10^5 ciclos. (e) y (f) Perfiles 2D del substrato a 10^4 y 10^5 ciclos.

El efecto del aumento de la amplitud y la carga para el mismo número de ciclos durante el ensayo para las muestras de la aleación 7075-T6 se puede apreciar en las Figuras 10a y 10b, en comparación con las Figuras 9a y 9b, respectivamente. Se nota un cambio drástico en la morfología de las huellas, siendo ahora de forma elíptica por efecto del aumento de dichos parámetros. También, en este caso, se determinó que a menor número de ciclos el mecanismo de desgaste que predomina es de tipo abrasivo (Figura 10c), mientras que al aumentar el número de ciclos (Figura 10d), en la parte central de la huella, se observa una zona de deslizamiento parcial (PS) y la acumulación de "debris", que han sido desplazados hacia la parte externa de la huella. Aun más, los perfiles en 3D (Figuras 10e y 10f) evidencian claramente que al incrementarse el número de ciclos el área de la superficie dañada se incrementa.

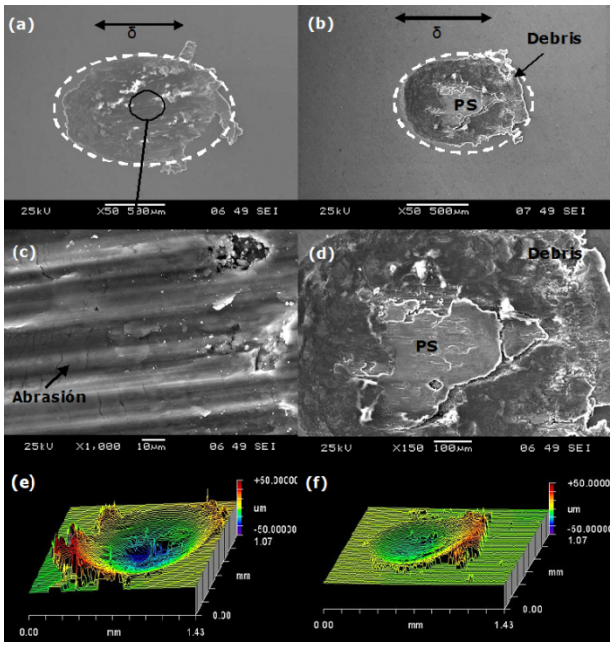


Figura 10. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de AA 7075-T6 ensayada a una carga normal aplicada de 75 N, δ= 250 µm: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste de substrato a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) Vista detallada del área indicada en (a). (d) Morfología de la huella de desgaste del substrato a 10^5 ciclos, a una magnificación de 150x. (e) y (f) Perfiles 3D del substrato a 10^4 y 10^5 ciclos.

La Figura 11, presenta la morfología de las huellas de desgaste correspondiente al sistema con el recubrimiento dúplex, ensayado a una amplitud de deslizamiento de 50 µm y una carga de 25 N. Cuando este es ensayado hasta 10^4 ciclos, el daño

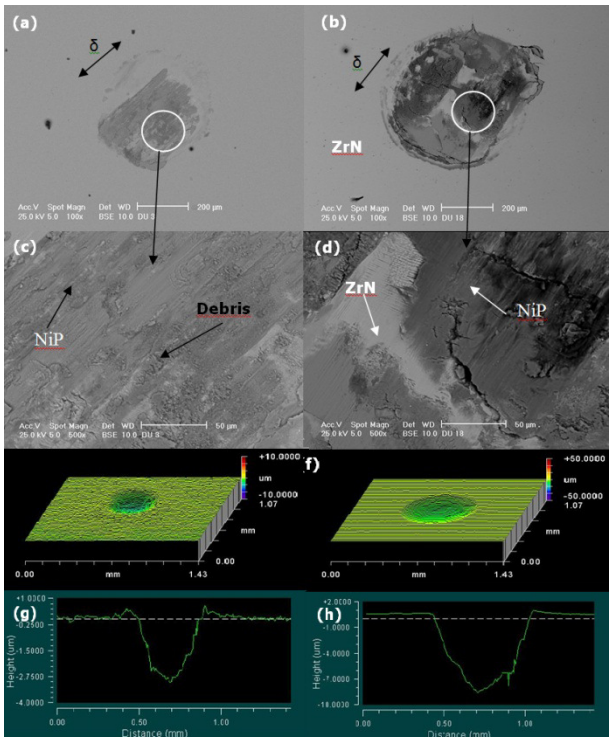


Figura 11. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de la aleación 7075-T6 con recubrimiento dúplex, ensayado a un carga normal de 25 N, δ= 50 µm: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) y (d) Vistas detalladas de las áreas indicadas en (a) y (b). (e) y (f) Perfiles 3D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (g) y (h) Perfiles 2D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos.

generado sobre la superficie, de acuerdo a lo observado en las fotomicrografías obtenidas por MEB (Figuras 11a y 11c), indica que el recubrimiento de ZrN es removido por efecto de la carga, con la diferencia que el recubrimiento de NiP sigue protegiendo al substrato, por lo que se puede afirmar que el recubrimiento dúplex (NiP + ZrN) mejora el desempeño tribológico del sistema recubierto. Los perfiles en 3D y 2D (Figuras 11e y 11g), indican que el daño generado es superficial, siendo la profundidad de la huella obtenida cercano a las 3 µm. Al incrementarse el numero de ciclos a 10^5, se observa en la morfología de la huella obtenida por MEB (Figura 11b y 11d) que el recubrimiento dúplex presenta un mecanismo de desgaste abrasivo, debido al desprendimiento del recubrimiento de ZrN con la generación de un agrietamiento superficial del recubrimiento de NiP. Un análisis por EDX de las diferentes zonas permite verificar la presencia de áreas donde aún existe el recubrimiento de ZrN, quedando expuesto el recubrimiento de NiP, el cual es el que sufre daño superficial. No obstante, este daño no llega en profundidad hasta el substrato, tal como lo indica el perfil en 2D presentado en la Figura 11, siendo este valor cercano a 10 µm, por lo que se determina que aun el recubrimiento de NiP protege al substrato.

Cuando el recubrimiento dúplex es ensayado a una carga de 75 N y a la máxima amplitud de deslizamiento utilizada (250 µm) hasta 10^4 ciclos de "*fretting*", se determinó que la morfología de las huellas en la superficie de la muestra presentan un mecanismo mixto de desgaste de adhesión y abrasión, siendo la abrasión generada por el desprendimiento del recubrimiento de ZrN, observándose también zonas donde ocurrió desprendimiento de NiP (ver Figuras 12a y 12c respectivamente). Los perfiles en 3D y 2D (Figura 12e y 12g) indican que en el centro de la huella el mecanismo de desgaste fue abrasivo y la profundidad alcanzada fue de aproximadamente 30 µm, por lo que en estas condiciones el recubrimiento dúplex es removido casi en su totalidad. Para el máximo número de ciclos ensayado de 10^5, el mecanismo de desgaste observado (Figuras 12b y 12c) es mucho más severo, con un mayor agrietamiento de la superficie tal como se evidencia en los perfiles 3D y 2D presentados en las Figuras 12f y 12h, respectivamente. La profundidad de la huella en este caso llega a superar el espesor del recubrimiento de NiP. Aun cuando el recubrimiento dúplex es removido por efecto de la carga, amplitud y número de ciclos, estos resultados indican que este tipo de recubrimiento tiene un buen desempeño tribológico en comparación al substrato sin recubrir, solo bajo las condiciones especificadas.

Considerando la clasificación propuesta por Vincent *et al* [41] sobre los mapas de "*fretting*" para la condición inicial (RCFM), en función de la fuerza normal y amplitud de deslizamiento, se deduce que para el aluminio predominó un régimen de "fretting" mixto (MFR), ya que el deterioro de la superficie por desgaste y agrietamiento están presentes, mientras que por el efecto del incremento del número de ciclos y la amplitud, predominó un régimen de deslizamiento total (GSR), como se evidenció por MEB, donde el daño generado en la superficie fue inducido por la formación de "*debris*" en el área de contacto [42]. Estos resultados concuerdan con los reportados Elleuch y

©2013 Universidad Simón Bolívar

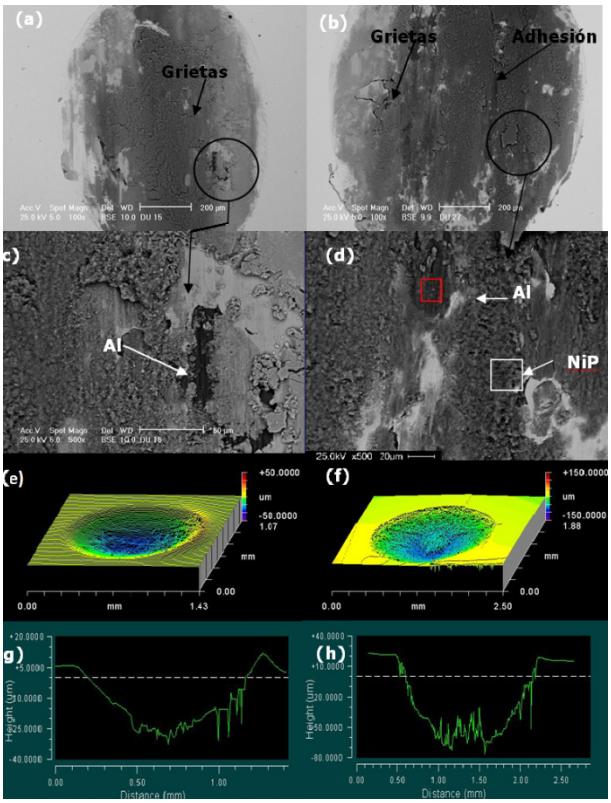


Figura 12. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de la aleación 7075-T6 con recubrimiento dúplex, ensayada a un carga normal de 75 N, δ= 250 µm: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) y (d) Vistas detalladas del área indicada en (a) y (b). (e) y (f) Perfiles 3D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (g) y (h) Perfiles 2D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos.

Fouvry [43], quienes indicaron que la cantidad de "debris" es una función de la amplitud de deslizamiento. A mayor amplitud de deslizamiento mayor formación de "debris". Adicionalmente, estos investigadores reportaron que en ensayos realizados sobre substratos de acero la presencia de distintos regímenes de *"fretting"* en función del valor de la carga normal para una misma amplitud de deslizamiento [40]. En el caso de las muestras ensayadas de la aleación 7075-T6 se observó que para un número de ciclos de "*fretting*" de 10^4 el volumen de desgaste no varió significativamente con respecto a la carga aplicada y la amplitud de deslizamiento hasta los 150 µm. No obstante, cuando el número de ciclos de "*fretting*" incrementa a 10^5 el volumen de desgaste aumentó en un orden de magnitud, generando un daño mayor en la aleación de aluminio. En cuanto al sistema dúplex se observó que el volumen de desgaste varió con respecto al substrato disminuyendo en un orden de magnitud, para la condición extrema de amplitud de deslizamiento de 250 µm y a valores de carga aplicada de 25 y 50 N, indicando que este tipo de recubrimiento podría ser efectivo en la disminución del daño por desgaste de "*fretting*". Estos resultados han sido corroborados por la investigación llevada a cabo por Fu *et al* [44], quienes determinaron al menos cinco métodos para incrementar la resistencia al desgaste por "*fretting*", entre ellos las superficies tratadas o recubiertas.

4. CONCLUSIONES

El recubrimiento de ZrN presentó una morfología densa, con presencia de granos columnares muy finos y compactos, la mayoría orientados desde la intercara hasta la superficie del mismo, típicos de una estructura tipo T, característica de los recubrimientos depositados mediante la técnica de deposición física en fase de vapor (PVD).

El análisis del patrón de rayos X permitió determinar que el recubrimiento de ZrN es de naturaleza cristalina y que posee una orientación preferencial (111).

El valor de la dureza intrínseca del recubrimiento de ZrN determinado a partir de los datos experimentales obtenidos de los ensayos de indentación y empleando el modelo de Puchi-Cabrera, fue de 21 GPa. Este valor es muy similar al valor de 20 GPa que fue reportado en la literatura y encontrado mediante técnicas de nanoindentación.

La comparación entre los valores de los volúmenes de desgaste calculados empleando el método de integración numérica propuesta y los determinados experimentalmente a través de perfilometría 3D, indicaron que existe una excelente correlación entre ellos y que esta metodología se puede utilizar con éxito para determinar el volumen desgastado durante el ensayo de "*fretting*". Se determinó que para una carga aplicada constante, al aumentar la amplitud de deslizamiento durante el ensayo de "*fretting*", se genera un incremento del volumen desgastado para todos los sistemas ensayados. Cuando la amplitud de desplazamiento es constante se incrementa el volumen de desgaste con la variación de la carga aplicada para todos los sistemas ensayados. El mecanismo de desgaste que predominó en el caso de los ensayos de "*fretting*" realizados para el substrato sin recubrir fue de tipo abrasivo, lo cual corresponde a una deformación plástica, seguido por la

©2013 Universidad Simón Bolívar

adherencia del material deformado entre las superficies en contacto y, por último, la fatiga que ocurre en el material en la medida que transcurre el ensayo. En el caso del sistema recubierto con el recubrimiento dúplex, el mecanismo de desgaste que predominó fue de tipo mixto adhesivo-abrasivo, sin llegar a afectar al substrato para la menor condición de carga y desplazamiento. Sin embargo, a la mayor condición de carga y desplazamiento, se evidencia que el daño generado fue superior tanto superficialmente, como en profundidad llegando a superar el espesor del recubrimiento de NiP.

5. AGRADECIMIENTOS

Mariana H. Staia agradece el financiamiento del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT), a través del proyecto F-2001000600, así como la ayuda recibida para el Centro CENMACOR-UCV de la Oficina de Planificación del Sector Universitario (OPSU) a través del programa ALMA MATER. E. Moreno agradece la beca recibida de la Oficina de Planificación del Sector Universitario (OPSU) a través del programa ALMA MATER para llevar a cabo sus estudios de Doctorado en la UCV.

6. REFERENCIAS

[1]. Waterhouse R.B., ASM Handbook, ASM, Material Park, USA. 1992; Vol 18: P.242-256.

[2]. Fouvry, S., Kapsa Ph., Vincent L. Wear. 1996; 200: 186-205.

[3]. Whitenton, E.P. & Blau P.J. Wear. 1988; 124: 291–309.

[4]. Raciti, R., Eiss N.S., Mabie H.H., Furey M.J. Wear. 1989; 132: 49–58.

[5]. Klaffke, D. Tribology Intern. 1989; 22 (2): 89–101.

[6]. Kalin, M. & Vizintin J. Wear. 2000; 237 (1): 39-48.

[7]. ASM Specialty Handbook. Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International.Ohio, 1993.

[8]. Ashrafizadeh, F. & Bell, T. Surf. Eng.1989:45-59.

[9]. Cirik, E., Genel, K.. Surf. Coat. Tech. 2008; 202: 5190–5201.

[10]. Marin de Camargo, J, Jacobus H., Voorwald H., Pitanga C. Surf. Coat. Tech.2007; 201: 9448–9455.

[11]. Zhixin K., Kazuhiro N., Yuanyuan L. Surf. Coat. Tech. 2007; 201: 4999-5002.

[12]. Liang G.Y., Wong T., MacAlpine, J.M., Su J. Surf. Coat. Tech. 2000; 127: 232–237

[13]. Edrisy, A., Perry, T., Cheng, Y.T., Alpas. A. T. Wear. 2001; 251: 1023–1033.

[14]. Puchi-Cabrera, E. S. Staia, M. H., Lesage, J., Gil, L.,Villalobos-Gutiérrez, C., La Barbera-Sosa, J., Ochoa-Pérez, E.A., Le Bourhis, E. Inter. Journal Fat. 2008; 30: 1220–1230.

[15]. Oskouei R.H., Ibrahim, R. N. Surf. Coat. Tech. 2011; 205, (15): 3967–3973

[16]. Nie X., Meletis, E. I., Jiang, J.C., Leyland, A., Yerokhin, A.L., Matthews A. Surf. Coat. Tech. 2002; 149, (2-3): 245–251.

[17]. Dearnley, P. A., Gummersbach, J.,Weiss, Ogwu, A.A., Davies, T, J. Wear. 1999; 225 (1): 127–134.

[18]. Colaruotolo, J., Tramontana D., "Engineering applications of electroless nickel", in: G. O. Mallory, J. B. Hajdu (editors), Electroless plating: fundamentals and applications, FL, USA: American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1990), p. 207.

[19]. Puchi-Cabrera, E. S., Villalobos-Gutiérrez, C., Irausquín, I., La Barbera-Sosa, J., Mesmacque G. Inter. Jour. Fat. 2006; 28: 1854–1866.

[20]. Apachitei and J Duszczyk. Surf. Coat. Tech. 2000; 132 (1): 89–98.

[21]. Hug E., Thibault S., Chateigner, D., Maunoury, L. Surf. Coat. Tech. 2012; 206: 5028–5035.

[22]. Parker, K. Electroless nickel: state of the art. Planting and Surface Finishing, 1992; p.79

[23]. Keong, K.G. & Sha, W. Surf. Eng.2002; 18: 329-343.

[24]. Zhou, Z.R., Gu S.R., Vincent L. Tribology Inter. 1997b; 30 (1): 1-7.

[25]. Freimanis, A.J., Segall A.E., Conway J.C., Whitney E.J. Trib. Transac. 2000; 43: 653-658.

[26]. Taheri R., Oguocha I.N.A, Yannacopoulos S. Wear. 2001; 249: 389–396

[27]. Pineda P., Arias D.F., Pulzara A., Devia A., Arango Y., Arroyave M. Crecimiento y Caracterización de recubriminetos con bicapa Zr/ZrN. Revista Colombiana de Fisica. 2002; Vol.34, No. 1.

[28]. Puchi-Cabrera E. S. Surf. Coat. Tech. 2001; 160: 177-186.

[29]. Tabor D., The Hardness of Metals. Publisher: Oxford University Press. 1951; p. 175.

[30]. Hernández, M.A. & Paiva D. Construcción y puesta en marcha de una máquina de ensayos para la simulación del fretting. Tesis de pregrado. Caracas (Venezuela) Universidad Central de

©2013 Universidad Simón Bolívar

Venezuela, 2003.

[31]. Staia M.H., Santana Y.Y., Marcano Z. Del V. Surf. Eng. 2004; 20 (2): 128-134.

[32]. Wästrand O., Schwarzer N., Chudoba T. y Å. Kassman-Rudolphi. Surf. Eng. 2002; 18 (2): 98-104.

[33]. Eskner M., Sandström R. Surf. Coat. Tech.2006; 200: 2695-2703.

[34]. Ramamurty U., Sridhar S., Giannakopoulos A. E. and Suresh S. Acta Mater. 1999; 47 (8): 2417-2430.

[35]. Carrasquero R., Lesage J., Puchi-Cabrera E. S., Staia M. Surf. Coat. Tech.2008; 202 (18): 4544-4551.

[36]. Endo H., Marui E. Wear. 2002; 253: 795–802.

[37]. Carrasquero E. Evaluación tribologica de recubriminetos obtenidos por proyección térmica a base de WC-Co-Cr y NiCrBSi bajo condiciones de fretting wear. Tesis PhD, Caracas (Venezuela), Universidad Central de Venezuela. 2008.

[38]. Mochvan, B. A. and Demchishin A. V. Vacuum. 1992; 43 (5): 387-391.

[39]. Puchi-Cabrera E. S. Surf. Eng.2004; 20 (5): 332-344.

[40]. Ramesh, R., Gnanamoorthy R. Materials and Design. 2006; 27: 141-146.

[41]. Vincent, L., Berthier Y., Dubourg M.C., Godet M. Wear. 1992; 153: 135-148.

[42]. Fouvry, S., Kapsa Ph., Vincent L. Wear. 2001; 247: 41–54.

[43]. Elleuch, K. & Fouvry S.Wear.2002; 253(5): 662-672.

[44]. Fu Y., Loh N. L., Batchelor A. W. , Liu D. , Zhu X., Jaiwen H., Kewei X. Surf. Coat. Tech.1998; 106: 193–197.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

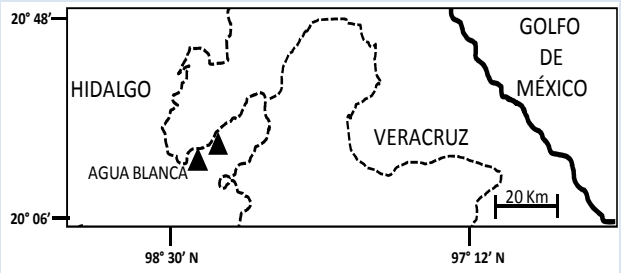
www.rlmm.org

ESTUDIO DE LA REMOCION DE IMPUREZAS DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS DEL ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO)

Felipe Legorreta-García, Leticia Hernández-Cruz, Pablo F. Mata Muñoz

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

**e-mail: felegorreta@hotmail.com*



RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio de la remoción de impurezas y caracterización de arcillas de caolín procedentes de diferentes minas del Municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo (México), tratadas con la finalidad de incrementar su índice de blancura las cuales fueron recolectadas mediante muestreo selectivo, procesadas por un método sencillo (tamizado, dispersión y asentamiento) y caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de tamaño de partícula (ATP), análisis químico con plasma acoplado (ICP) e índice de blancura (IB). Su procesamiento consistió en la trituración del mineral, atrición y cribado. Los productos finos de este último proceso (tamaños de partícula inferiores a 37 µm), fueron mezclados con agua desionizada a 45 por ciento de sólidos en peso adicionando 2 Kg Ton^{-1} de desfloculante y posteriormente diluidas a 20 por ciento de sólidos en peso, con el propósito de obtener partículas micrométricas. Los resultados pusieron en evidencia que el proceso de cribado separó el 30 % de arenas cuyos contenidos de sílice fueron superiores comparados con los contenidos en el material fino. Aplicando el proceso de asentamiento se obtuvieron partículas en suspensión con un tamaño promedio de 1,83 µm. Al realizar el estudio cristalográfico, además de la caolinita, se identificaron diferentes impurezas tales como sulfuros, óxidos y carbonatos. Mediante los estudios cristalográficos, análisis químicos por ICP y la medición del índice de blancura, se llevó a cabo el seguimiento de la disminución de impurezas en cada proceso de separación. Se obtuvo un concentrado final con tamaño promedio de partícula de 1,83 µm, un índice de blancura de 91,27% y una recuperación en peso global de 63 %.

Palabras Claves: Caolín, Blanqueo, Asentamiento.

STUDY OF REMOVING IMPURITIES OF KAOLIN CLAYS FROM HIDALGO STATE, (MEXICO)

ABSTRACT

This paper reports the study of the removal of impurities and characterization of kaolin clays from different mines in Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo (Mexico), treated with the aim of increasing its whiteness index which were collected by selective sampling, processed by a simple method (sieving, dispersal and settlement) and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle size analysis (ATP), chemical analysis coupled plasma (ICP) and whiteness index (IB). The mineral was processed by crushing, attrition and screening. Sieving of fine products were mixed vigorously with deionized water at 45 percent solids in wt.% adding 1 Kg Ton^{-1} of dispersant. Subsequently, the pulp was diluted and settling at 20 percent solids, with the purpose of obtaining micron particles and finally a second settling was applied. The results showed that the sieving process removed 30% of silica sand whose contents were higher compared with those contained in the fine material. Applying the process of settling suspended particles were obtained with an average size of 1,83 µm. In the crystallographic study, in addition to kaolinite, were identified different impurities such as sulfides, oxides and carbonates. By crystallographic studies, chemical analysis by ICP and the whiteness index measurement was carried out monitoring of the reduction of impurities in each separation process. Final concentrate was obtained with average particle size of 1,83 µm, a whiteness index of 91,27% and an overall weight recovery of 63%.

Keywords: Kaolin, Whiteness, Settlement.

Recibido: 13-01-2012 ; **Revisado:** 25-06-2012

Aceptado: 01-10-2012 ; **Publicado:** 30-10-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 308-315

1. INTRODUCCIÓN

Diversos productos de uso común tales como el papel, las pinturas, objetos de cerámica, el plástico, algunos medicamentos y los cosméticos pareciera que poco tienen que ver entre sí. Sin embargo, durante alguna parte del proceso para su fabricación se requiere de una materia prima común: el Caolín. El valor agregado del caolín radica en su blancura y sus aplicaciones industriales son amplias si el índice de blancura es superior al 90%, de aquí que se han realizado numerosos estudios a fin de proponer diversos procesos de blanqueo durante varias décadas [1-8]. De acuerdo con los estudios realizados por el Servicio Geológico Mexicano, las reservas de caolín en el estado de Hidalgo rebasan las 25 millones de toneladas; sin cuantificar aquellas de los estados colindantes de Puebla y Veracruz [1]. Gran parte del potencial de las arcillas caoliníferas con cierta coloración no está cuantificado debido a que gran parte de ellas no tienen importancia económica. Las arcillas de caolín contienen impurezas minerales tales como cuarzo, calcita, feldespatos, sulfuros, óxidos de hierro y titanio [5-12]. Por otra parte, por medio de estudios estadísticos se ha calculado que para el año 2013 serán necesarias, aproximadamente, 24,8 millones de toneladas para satisfacer las necesidades de consumo de este mineral a nivel mundial [4].

En todo proceso de blanqueo de arcillas caoliníticas es necesario agregar agua, de tal forma que las pulpas de caolín han sido ampliamente estudiadas [12-20]. La carga superficial de la caolinita en suspensión es positiva en los bordes y negativa en los planos basales y la dispersión de las partículas está íntimamente relacionada con la repulsión entre las mismas, cuando se adiciona un surfactante a la pulpa, debido al cambio de la carga de los bordes de positiva a negativa, [9-11, 13,15]. A valores ácidos de pH, las cargas positivas y negativas de las partículas forman aglomerados del tipo "card house", que tienden a precipitar; sin embargo a valores de pH básicos está presente una repulsión entre las partículas y por lo tanto, permanecen en suspensión. Este comportamiento está muy relacionado con las propiedades reológicas de la suspensión [13,16-21]. Loginov y col. observaron imágenes de soluciones acuosas de caolín a 30 % de sólidos en peso, sin y con adición de poliacrilato ácido de sodio, el cual fue utilizado como dispersante [16]. Estos autores pusieron en evidencia, mediante imágenes de los sólidos en suspensión sin dispersante, la existencia de partículas agregadas con estructura tipo "card house", mientras que en las imágenes cuya solución contenía dispersante, se observó que las partículas estaban orientadas en una misma dirección [17]. En diversos estudios, se ha publicado que la dispersión y la agitación son factores importantes para disminuir la viscosidad de la pulpa [10-15] así como para ayudar a liberar las partículas de caolinita de sus impurezas. Siendo esta una etapa crucial debido a que los tamaños de las arcillas de caolín son muy finos, provocando la formación de cúmulos cuyas partículas que se encuentran en su interior no tienen contacto con el surfactante.

Por otro lado, la minería mexicana necesita nuevas tecnologías referentes a estudios de blanqueo de arcillas caoliníticas de color beige, de bajo valor comercial, a fin de incrementar su valor, que permita hacerlas competitivas ante las necesidades a nivel nacional y ayudar a la economía regional, lo que podría ser a mediano plazo, un detonante de desarrollo social.

Es por ello que en este trabajo se reporta por primera vez un estudio que permite blanquear y purificar las arcillas de caolín del municipio de Agua Blanca de Iturbide Hidalgo, (México), removiendo los contenidos de impurezas; iniciando la apertura de un nuevo campo de investigación, a fin de beneficiar los minerales no metálicos del estado de Hidalgo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Muestreo

Se trabajó con un compósito formado por mineral recolectado, mediante muestreo selectivo, de yacimientos caoliníferos provenientes de diferentes minas del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo (México). El mapa de localización del municipio se muestra en la figura 1.

La toma de las muestras se efectuó utilizando el método de muestreo selectivo, tomando muestras de mineral del frente de cada mina. En todos los casos se tomaron las muestras de un color beige sin variaciones macroscópicas significativas y con un peso aproximado de 25 Kg. El tipo de muestreo practicado aunque no fue totalmente exhaustivo, si fue lo suficiente amplio como para permitir un análisis estadístico correcto.

©2013 Universidad Simón Bolívar

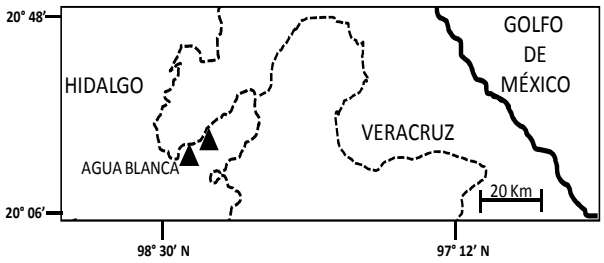


Figura 1. Mapa de localización del municipio de Agua Blanca de Iturbide, estado de Hidalgo, México.

Las muestras fueron tomadas de las minas: los Gavilanes, la Mohonera, la Niña, y la Lomita (marcadas con triángulos obscuros en la figura 1). La localización se presenta en la Tabla I. Es importante señalar que una vez colectadas las muestras en las minas, el mineral recolectado se mezcló obteniendo un solo compósito del mineral de caolín.

Tabla I. Sistemas de referencia de las minas en donde se realizó el muestreo.

Nombre	*Latitud Norte*	*Longitud Oeste*
Los Gavilanes	20° 22' 56.15"	98° 25' 13.18"
La Mohonera	20° 22' 50.40"	98° 25' 12.37"
La Niña	20° 22' 53.39"	98° 25' 10.86"
La Lomita	20° 22' 45.25"	98° 25' 11.40"

2.2 Preparación mecánica

Con la finalidad de desaglomerar el material arcilloso y trabajar con material fino para un buen manejo de la pulpa, la preparación mecánica del mineral inició con la disgregación de terrones de grandes tamaños constituidos de partículas finas compactadas entre sí, mediante una quebradora de quijadas marca Allis Mineral Systems y una trituradora de rodillos, marca Quinn Process Equipment Company, para posteriormente colocar el mineral triturado en una celda de flotación (marca Denver) adicionando agua corriente, a fin de formar una solución al 45 % de sólidos. La pulpa se agitó a 300 rpm durante 15 minutos; se utilizó el aditamento de atricionado (con una propela de doble aspa) para mezclar la pulpa y se cubrió la parte superior de la celda para evitar pérdidas producidas por la agitación tan vigorosa. La pulpa se cribó lentamente sobre la malla No. 400 de la serie Tyler con ayuda de agua corriente, obteniendo dos productos: el primero de ellos, con tamaño de partícula superior a 37 µm y el segundo, con diámetro nominal de partícula inferior a 37 µm. Las arenas del primer producto se desecharon. La arcilla con partículas de tamaños finos se filtró y posteriormente, se secó en una estufa a 120°C durante 8 horas, con la finalidad de eliminar totalmente el agua corriente, pues el proceso siguiente consistió en la utilización de un desfloculate, el cual es un reactivo muy sensible a los iones en solución. Tras el secado de la muestra, se procedió a desaglomerar el material, con ayuda de un mortero de ágata.

2.3 Dispersión y asentamiento

Después del proceso anterior, la arcilla seca se mezcló con agua desionizada en una celda de flotación marca Denver, a fin de obtener una pulpa a 45 % de sólidos en peso. Una vez generada la pulpa, se agregaron 2 Kg Ton^{-1} de hexametafosfato de sodio $(NaPO_3)_n$, marca Aldrich con 96 % de pureza, el cual fue utilizado como desfloculante (dispersante). La pulpa se agitó durante 30 minutos; bajo las mismas condiciones de atrición (30 minutos a 300 rpm). Posteriormente se le agregó agua desionizada a fin de diluir la pulpa a 20 % de sólidos en peso, se mezcló un minuto para después vaciarla en una probeta de 1000 mL dejándola asentar durante 30 minutos, obteniéndose dos productos. La pulpa que quedó en la parte superior de la probeta, a partir de ahora, se le llamará disperso 1 y a la pulpa asentada se le llamará asentado 1, este último material presentó un color grisáceo y se fue al fondo muy rápidamente. Este efecto de asentamiento rápido, es debido a la velocidad terminal de las partículas más grandes, en aplicación de la ecuación de Stokes, esto es explicado más adelante.

El producto disperso 1 se separó por decantación y se vertió en un vaso de precipitados de 1 L y se dejó en reposo durante 15 días, a temperatura ambiente. Pasado el tiempo, se obtuvo un material asentado de color blanco (asentado 2) que es el producto final y en la parte superior del vaso de precipitados, una suspensión de arcilla de color rojizo (disperso 2), a la cual se le realizó una medición del pH obteniendo un valor de 10. El producto superior fue extraído muy lentamente con una jeringa. En la figura 2 se muestra un diagrama esquemático del procesamiento que se llevó a cabo así como los productos obtenidos. Se tomó una muestra de cada producto a fin de realizar los análisis y los balances correspondientes.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Para la caracterización de los productos, se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6300 para observar la morfología y los tamaños de las partículas. La distribución de tamaño y el diámetro medio de las partículas (D50) se determinaron con un equipo de la marca Beckman & Coulter, modelo LS-13320. El estudio cristalográfico se realizó con el equipo GBC marca MMA. Los diagramas fueron elaborados con los datos adquiridos en el intervalo de 10 a 60° (2θ), con incrementos de 0.05°, utilizando radiaciones Cu-Kα (l=1.5418 Å). Para las mediciones de índice de blancura se utilizó un espectrofotómetro marca Gretag Macbeth, modelo Color Eye® XTS; equipado con el software para análisis de los datos de reflectancia Color IQC® de la misma marca.

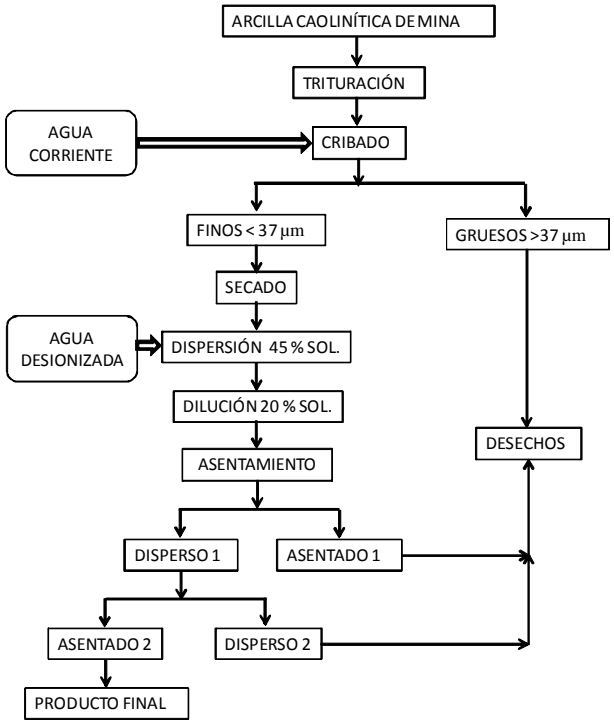


Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

Finalmente para efectuar la cuantificación de los iones metálicos en solución, se utilizó un espectrofotómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP) marca Perkin-Elmer, modelo Optima 3000XL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3a) se presenta la micrografía de una muestra mineral de arcillas de caolín de finos de tamaño inferior a 37 µm, en la cual se observan aglomerados constituidos por la unión de numerosas partículas, atribuyendo este fenómeno a las fuerzas electrostáticas. También se puede observar una importante población de pequeñas partículas de mineral cuyos tamaños oscilan entre 1 y 2 µm. Estos resultados son acordes a los determinados por el equipo analizador de tamaños (ATP), los cuales, para este producto, no se reportan.

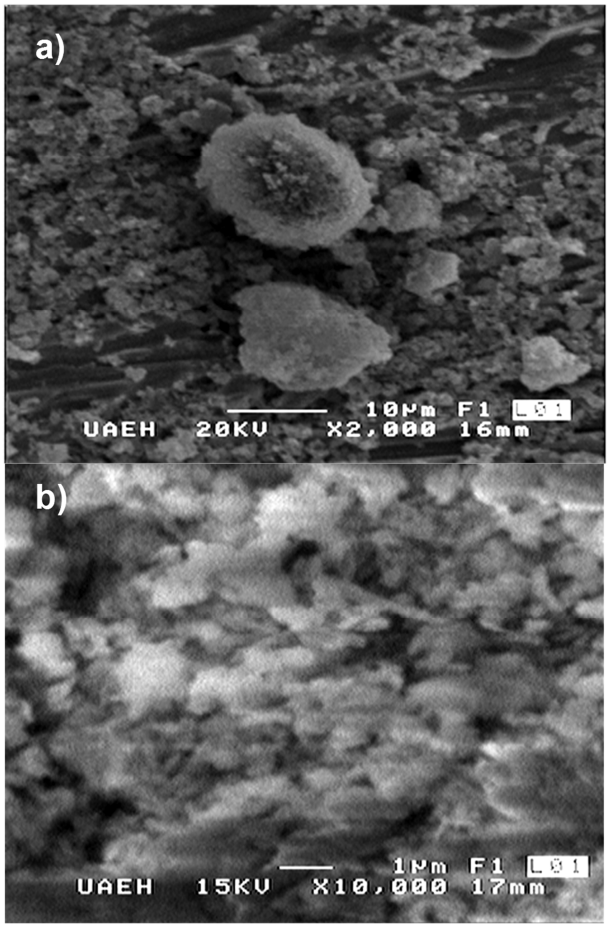


Figura 3. Imágenes de una muestra mineral de arcillas tamizadas de caolín de mina (finos a – 37µm); a) 2000 x y b) 10000 x .

En la figura 3b) se muestra una amplificación (10000 x) de la figura 3a), observando las partículas con morfología laminar. También es posible apreciar, que las partículas no se ordenan en una sola dirección, haciendo aglomerados del tipo “card house”.

En la figura 4, se muestran los difractogramas de los productos obtenidos en cada etapa de beneficio. Dentro de las impurezas detectadas se puede observar en el difractograma del mineral de mina, señales de sílice, en las formas alotrópicas de cuarzo

y tridimita; además de la magnetita (Fe_3O_4), la greigita (Fe_3S_4) y óxidos de hierro y titanio (Fe_2TiO_4).

También se aprecia claramente la disminución de las impurezas de las arcillas de caolín, para cada producto obtenido. Resaltando la disminución importante y gradual en cada etapa para el mineral de tridimita, (30,5 °2theta), el cual prácticamente desaparece del difractograma del asentado 2. Para el caso del cuarzo, no se presenta una disminución significativa en las señales de difracción, prevaleciendo los picos de óxido de Fe y SiO_2, característicos. Este comportamiento de la sílice en el paso de cribado, sugiere la existencia de partículas de fase tridimita más pequeñas que aquellas de cuarzo, por lo que pueden ser eliminadas por cribado.

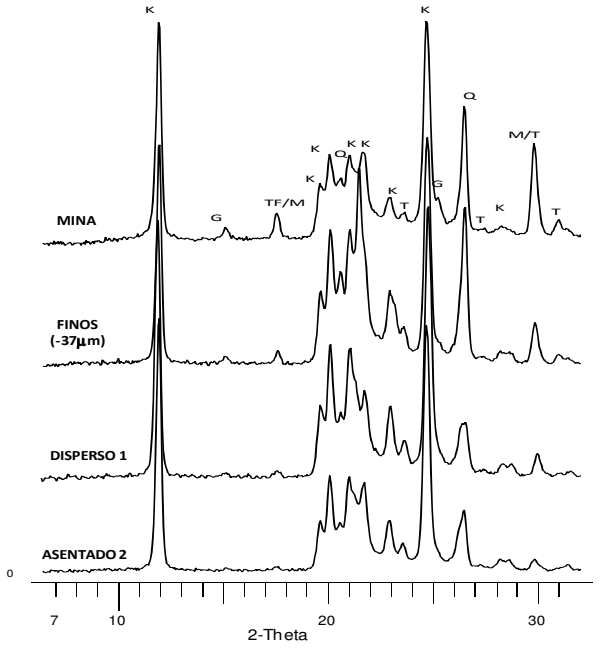


Figura 4. Difractogramas del mineral caolín de partida y de los productos obtenidos en cada etapa de beneficio. K= Caolinita $(Al_2O_3)_2(SiO_2)_2(H_2O)$; Q = Cuarzo ($SiO_2$); T = Tridimita ($SiO_2$); M = Magnetita ($Fe_3O_4$); TF = Oxido Titanoferro (Fe_2TiO_4); G = Greigita (Fe_3S_4).

En la etapa de asentado, disminuyen considerablemente las señales de cuarzo y tridimita, indicando la presencia de partículas suficientemente grandes que se asientan y se desechan, pero también sugiere la presencia de impurezas de partículas muy pequeñas que permanecen en suspensión.

Los análisis químicos del mineral inicial y de los productos obtenidos en cada etapa de beneficio son mostrados en la Tabla II en donde es posible observar claramente una disminución gradual del contenido de Fe_2O_3 de una etapa a otra, y un incremento del índice de blancura. Basándose en el argumento anterior, se asume que éstas impurezas son las responsables de la coloración beige de las arcillas caoliníticas.

Para el caso del TiO_2, la disminución más importante se presenta en la última etapa del proceso.

Este hecho permite asumir que los óxidos de Ti y Fe, poseen tamaños superiores a 37 µm, es decir por un lado, por medio del tamizado pueden ser parcialmente desechados, dado que son minerales con tamaños superiores a 37 µm y por otro lado, partículas muy finas de un tamaño tal, que no se asientan después de los procesos de dispersión. Los contenidos de sílice y alúmina no presentan variaciones significativas. Adicionalmente, se puede apreciar que el porcentaje en peso de sílice del mineral de mina es de 58,57%, este valor es superior comparado con el 46,54% teórico.

Tabla II. Análisis químico por ICP e índice de blancura de productos obtenidos.

	Caolín Mina	*Finos* (-37 µM)	*Disperso 1*	*Asentado 2*
Fe_2O_3 (%)	1,47	1,3	0,94	0,52
TiO_2 (%)	0,9	0,83	0,84	0,54
SiO_2 (%)	58,57	56,12	56,49	57,02
Al_2O_3 (%)	38,18	37,98	38,88	38,12
Masa (%)	100	79,87	72,87	63
Índice de Blancura	87,54	89,42	91,27	91,75

Considerando estas cifras así como los minerales de cuarzo y tridimita detectada por DRX del producto final, se considera que el exceso de SiO_2 está compuesto por partículas aisladas del mineral de sílice, principalmente en forma de tridimita.

En lo referente a la separación por tamaños, el proceso inicial fue el tamizado con malla de abertura nominal de 37 µm. El porcentaje en peso del material que pasó por la malla fue de 61,7%.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Una segunda separación por tamaños del producto fino, se realizó por medio de una dispersión con agua desionizada y posteriormente se efectuó un asentamiento al 20 % de sólidos en peso. Durante el asentamiento y desde los primeros minutos se observó la formación en el fondo de la probeta de una cama de mineral de color grisáceo, que se asienta y va incrementando su espesor conforme pasa el tiempo. El máximo espesor del material asentado se obtuvo en 30 minutos. En la parte superior de la probeta, no se observó ninguna interface sólidos – agua, lo que significa que no se presenta el efecto de la sedimentación.

Los resultados de la distribución de tamaños del producto disperso 1, se muestran en la figura 5.

La curva revela que las partículas son inferiores a 10 µm, y el tamaño promedio es de 1,83 µm. Estos resultados son semejantes a aquellos obtenidos con el proceso de desarenado con ciclones reportados por Raghavan y col. [10 -12].

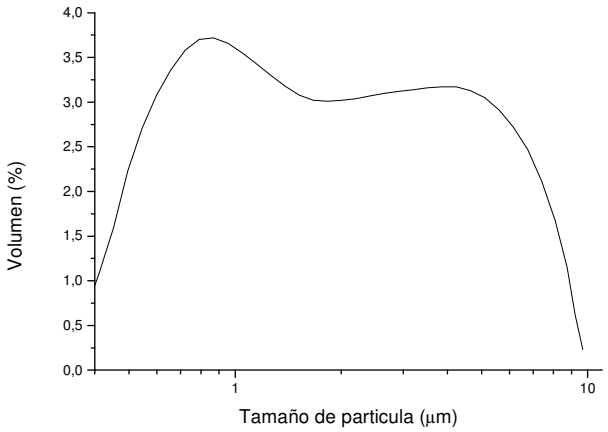


Figura 5. Distribución de tamaños de partícula del material disperso 1.

Posteriormente, el material asentado 1 se desecha y el mineral disperso 1 obtenido del proceso de asentamiento es separado por decantación. El producto disperso 1 es agregado en una probeta de 1L durante 15 días. Tras el paso del tiempo establecido, se observa que como en el proceso anterior, no se presenta ninguna interface sólidos–agua, sin embargo se observan muy claramente dos productos, la arcilla dispersa y la arcilla asentada, las cuales serán nombradas en adelante: disperso 2 y asentado 2, respectivamente. El material disperso 2 muestra una coloración roja. Esta coloración se atribuye a la formación de hidroxicomplejos metálicos, que se explicará más adelante. Los productos son separados por decantación y secados para su caracterización.

Con la finalidad de evaluar la velocidad terminal de asentamiento de las partículas, se puede aplicar la fórmula de Stokes para partículas esféricas, de acuerdo a D_0 (ver Ec. 1) llamado diámetro de Stokes a partir de una columna de altura h y el tiempo de sedimentación t con una muy buena aproximación:

$$D_0 = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_s - \rho_l)gt}} \qquad (1)$$

Donde η es la coeficiente de viscosidad, ρ_s la densidad de la fase sólida, ρ_l la densidad de la fase líquida y g la aceleración de la gravedad. Puesto que la validez de la ecuación 1 se basa esencialmente en la hipótesis geométrica de que las partículas son esféricas. Una ecuación transformada (ver Ec. 2), basada en una modificación física justificada de la ley de Stokes, para partículas no esféricas fue desarrollada por Pabst el al. [18]. En esta ecuación, se interpreta el diámetro de las partículas de la caolinita y de la arcilla en función de los diámetros equivalentes de la esfera, es decir, los autores utilizaron la geometría de la partícula como discos circulares, obteniendo la ecuación siguiente:

$$D_0 = \sqrt{\frac{32\eta h \Psi}{\pi(\rho_s - \rho_l)gt}} \qquad (2)$$

Donde Ψ es el factor de forma.

Haciendo h/t = V_t , Ψ = 20 [18] y despejando V_t, se puede entonces calcular la velocidad terminal a un diámetro de partícula determinado. En la figura 6, se muestra la velocidad terminal de la partícula en función de su diámetro, la cual muestra una función de tipo potencial que se ajusta perfectamente a la ecuación $V_t = 8E\text{-}7D_0^2$.

Se observa además que las partículas cuyo diámetro es superior a 5 µm, la velocidad terminal incrementa de manera potencial. No obstante, las partículas inferiores a 5 µm, adquieren una velocidad terminal con magnitudes del orden de 10^{-5} $cm{\cdot}s^{-1}$. Lo anteriormente expuesto explica el asentamiento rápido de las partículas de mineral que forman una cama de mineral al fondo de la probeta a los 10 minutos, mientras que las partículas finas de caolinita con ayuda del dispersante se mantienen en

©2013 Universidad Simón Bolívar

suspensión debido además a la velocidad terminal extremadamente lenta de asentamiento.

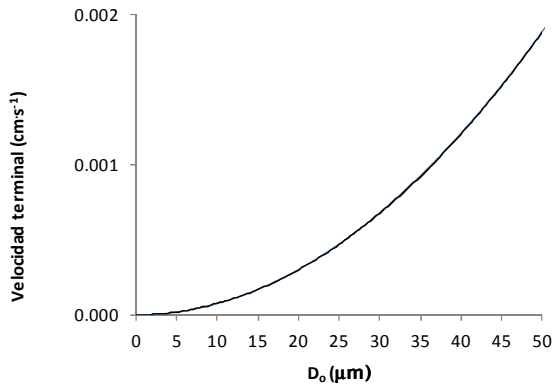


Figura 6. Velocidad terminal (V_t) de la partícula en función de su diámetro (D_0).

Algunos autores, han demostrado que el hexametafosfato de sodio, es fuertemente adsorbido en los bordes positivos de las partículas de la caolinita [19, 20, 23]. Teo y col., manifiestan que el dispersante presenta el fenómeno de quimisorción sobre las partículas de la caolinita, debilitando su atracción electrostática y permitiendo incrementar la carga negativa de esta [23]. Se asume entonces, que la separación observada en la probeta está gobernada principalmente por dos fenómenos: a) el valor básico del pH de la pulpa y b) por la distribución de tamaños de las partículas. El pH de la pulpa juega un papel importante ya que a valores básicos, la carga de las partículas coloidales de óxido férrico es negativa [24]. Grieves y Bhattacharyya, demostraron que el óxido de hierro coloidal presenta cargas negativas, entre pH 8 y pH 10 dando como resultado una separación eficiente al aplicar una flotación con un surfactante catiónico [25]. Lo anterior sugiere que los iones de óxido férrico e hidroxocomplejos metálicos (Fe, Ti, K, Ca) de tamaño coloidal, debido a su carga negativa, experimentan repulsión contra las demás partículas de la caolinita. De esta manera, las partículas de caolinita sedimentan muy lentamente y como consecuencia, las partículas coloidales (impurezas) se acumulan en la parte superior de la probeta, presentando progresivamente y al cabo de unos días, un color rojizo característico.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible remover las impurezas y caracterizar arcillas caoliníticas provenientes del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo. (México) mediante un método simple consistente en el tamizado, dispersión y asentamiento. Se identificaron por DRX la presencia de caolinita del tipo $(Al_2O_3)_2(SiO_2)_2(H_2O)$, así como diferentes especies minerales contenidas como impurezas, tales como el sulfuro de hierro (Fe_3S_4), magnetita (Fe_3O_4), óxido titanoférreo (Fe_2TiO_4) y las formas sílice (SiO_2) en las estructuras de tridimita y cuarzo. Este estudio sugirió que la sílice está presente en partículas de tridimita de un tamaño que puede ser eliminado por cribado y asentado; este fenómeno no se apreció para el mineral de cuarzo. Por medio de los análisis de DRX y análisis químicos, se puso en evidencia la disminución de las impurezas de las arcillas de caolín lo cual se corroboró mediante un incremento de su índice de blancura. Se obtuvo un concentrado final conteniendo 0,52 % de Fe_2O_3 y 0,54% de TiO_2, con un índice de blancura de 91,27%, una recuperación en peso de 63% y con partículas inferiores a 10 µm, con un tamaño promedio de 1,83 µm. Se asume que la separación por tamaños y coloración en la probeta están gobernadas por un valor básico del pH de la pulpa así como por los tamaños de las partículas. Los iones de óxido férrico e hidroxicomlejos metálicos, debido a su carga, experimentan repulsión contra las demás partículas de la caolinita. De esta manera, las partículas de caolinita de mayor tamaño, sedimentan muy lentamente y los coloides se almacenan en la parte superior de la probeta.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Hidalgo por los apoyos recibidos mediante el proyecto FOMIX No. 97367.

6. REFERENCIAS

[1]. Fideicomiso de Fomento Minero (FIFOMI), Inventario físico de los recursos minerales de Agua Blanca, Hidalgo, 2004, 4.

[2]. Coordinación General de Minería, Perfiles de Mercado del Caolín, 2007, 7-12.

[3]. Servicio Geológico Mexicano, Departamento de Estadística Minera, Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009, 2010, 208-209.

[4]. Freedonia Group Forecast, World Kaolin. Industry Study with Forecast for 2013, 2009, 1-3.

[5]. Saikia N.J., Bharali D.J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee R.L., Saikia P.C. Borthakur P.C.,

©2013 Universidad Simón Bolívar

App. Clay Sc., 2003, 24: 93– 103.

[6]. Mathur S., J. Col. Int. Sci., 2002, 256: 153-158.

[7]. Maynard N., Millman N., Iannicelli J., Cla. Cla. Min., 1969, 17: 59-62.

[8]. Groudev S.N., Min. Met. Pro., 1999, 16: 19-28.

[9]. Raghavan P., Chandrasekhar S., Sathy, Demodaran A.D., Int. J. Min. Pro., 1997, 50: 307-316.

[10]. Raghavan P., Chandrasekhar S., Vogt V., Gock E., Suresh N., App. Clay Sc., 2007, 38: 32-42.

[11]. Raghavan P., Chandrasekhar S., Vogt V., Gock E., Suresh N., App. Clay Sc., 2008, 42: 50-56.

[12]. Zuquiang H., Liupiug P., J. SCUT., 1999, 6: 120-123.

[13]. Acevedo-Peña P., Carreño-Contreras A. Y., Macias-Chacón J. F., Pedraza-Rosas J. E., Rev Lat. Met. Mat., 2009, 2: 859-868.

[14]. Nagaraj D. R., Proceedings of Symp., Inc., Littleton, Co.,1999.

[15]. Amorós J. L., Beltrán V., Sanz V., Jarque J. C., App. Clay. Sc., 2010, 49: 33-43.

[16]. Loginov M., Larue O., Lebovka N., Vorobiev E., Col. Surf. A. Phy. Eng. Asp., 2008, 325: 64-61.

[17]. Sastry N. V., Dave P. N., J. Surf. Det., 1999, 459-472.

[18]. W. Pabst, K. Kunes, J. Havrda, E. Gregorova., J. Eur Cer Soc., 2000, 20: 1429-1437.

[19]. Besra L., Sengupta D.K., Roy S.K., Ay P., Int. Min. Proc., 2002, 66: 203-232.

[20]. Jayson G.G., McKeown I. P., Morris H., J. Phys.: Cond. Mat., 1989, 187-188.

[21]. Mikhalev V.V., Vlasov A. S., Col. Surf. A. Phy. Eng. Asp., 2006, 63: 293-297.

[22]. Novakov I. A., Dryabina S. S., Malysheva Zh. N., Navrotskii A. V., Kuptsov A. V., Col. J., 2003, 71: 97-103.

[23]. Teo J., Liew W. K., Leong Y. K., Wat. Air Soil Pol. Foc., 2009, 9: 403-407.

[24]. Sontum P.C., Nöevestad A., Fahlvik A. K., Gundersen H. G., Int. J. Pha., 1996, 128: 269-275.

[25]. Grieves R. B., Bhattacharyya D., J. Am. Oil Chem. Soc., 1974, 44: 498-501.

©2013 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

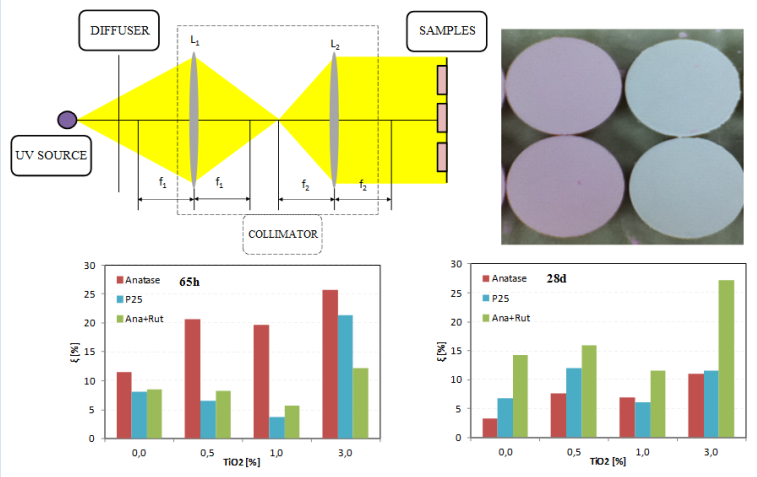
PHOTOCATALYTIC PROPERTIES EVALUATION OF PORTLAND WHITE CEMENT ADDED WITH TiO_2-NANOPARTICLES

Carolina Cárdenas[1], Jorge Tobón [2], Claudia García[1]*

1: Grupo de Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia, Calle 59A # 63-20, Medellín, Colombia.

2: Grupo del Cemento y Materiales de Construcción, CEMATCO, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Calle 75 # 79A – 51, Medellín, Colombia.

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



ABSTRACT

Photocatalytic activity of white Portland cement paste samples, added with 0.5, 1.0 and 3.0% wt of titanium dioxide nanoparticles, was evaluated trough the degradation of Rhodamine B. The degradation was measured by the change of the color coordinates CIE L*a*b* of samples exposed to a UV source and a photocatalytic efficiency coefficient, ξ, was calculated for two times of curing (65h and 28d). Three ratios of anatase:rutile were used (100:0, 85:15, 50,50) for each percentage of addition. Results showed that samples with the highest photocatalytic activity correspond to 3.0% of anatase at early ages, and 3.0% of anatase:rutile (50:50) at late ages.

Keywords: Photocatalysis, Nanoparticles of TiO_2, Portland Cement.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE CEMENTO PÓRTLAND BLANCO ADICIONADO CON NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

RESUMEN

La actividad fotocatalítica de pastas de cemento Pórtland blanco, adicionadas con 0,5%, 1,0% y 3,0% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio, fue evaluada a través de la degradación de Rodamina B. La degradación fue medida en función del cambio en las coordenadas de color CIE L*a*b* de las muestras expuestas a un fuente ultravioleta, UV, y un coeficiente fotocatalítico, ξ, fue calculado para dos edades de curado (65 horas y 28 días). Tres proporciones de anatasa:rutilo fueron empleadas (100:0, 85:15, 50:50) para cada porcentaje de adición. Los resultados mostraron que las muestras con la mayor actividad fotocatalítica correspondieron a un 3,0% de anatasa a edades tempranas y un 3,0% de anatasa:rutilo (50:50) a edades tardías.

Palabras Claves: Fotocatálisis, Nanopartículas de TiO_2, Cemento Pórtland.

Recibido: 20-02-2012 ; **Revisado:** 02-07-2012

Aceptado: 02-10-2012 ; **Publicado:** 12-11-2012

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 316-322

1. INTRODUCTION

Catalysis under radiation, called photocatalysis, is an area of great interest in basic science, with many environmental applications such as the reduction of harmful pollutants found in the air and in the water [1] and the self-cleaning applications useful in the construction industry. The air pollution (NOx, SOx, CO_2, VOCs) caused by road traffic and industry is one of the major problems in urban areas [2] that can be reduced using the photocatalytic phenomena occurring on the surface of some semiconductors such as TiO_2, ZnO, CdS, Fe_2O_3 and WO_3. A photocatalyst is characterized by its capability to adsorb simultaneously two reactants, which can be reduced and oxidized by a photonic activation through an efficient absorption ($h\nu \geq E_g$). The ability of a semiconductor to undergo photoinduced electron transfer to an adsorbed particle is determined by the band energy positions of the semiconductor and the redox potential of the adsorbates. The energy level at the bottom of conduction band is the reduction potential of photoelectrons. The energy level at the top of valence band determines the oxidizing ability of photoholes, and its value reflects the ability of the system to promote reductions and oxidations [3].

Worldwide, photocatalysts have been used in ceramic tiles [4], glass [5], concrete [6], gypsum, roofing tiles, sealers and blends of cements [7-9] to create composites with self-cleaning, decontaminating and anti-bacterial properties. In Colombia, the application of photocatalysts in industry has been poorly studied and, therefore, its investigation is needed.

Titanium dioxide appears to be the most suitable semiconducting material for use in photocatalysis due to its chemical stability, non-toxicity and, relatively low cost in comparison with other semiconductor metal oxides. In nature, the TiO_2 can be found in three crystalline forms named rutile (tetragonal), anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic). Their structures can be discussed in terms of (TiO_2^{6-}) octahedrals. The three crystal structures differ in the distortion of each octahedral and by the assembly patterns of the octahedral chains.

Anatase can be regarded to be built-up from octahedrals that are connected by their vertices, meanwhile in rutile, the edges are connected, and in brookite both vertices and edges are connected [3]. The differences in lattice structure of anatase and rutile cause different densities and electronic band structures leading to different band gaps, 3.20 eV for anatase and 3,02 eV for rutile; therefore, the absorption thresholds correspond to 388 nm and 411 nm of wavelength, respectively. According to this, it is necessary an UV-A light source to excite the electrons from the valence band to the conduction band and begin with the redox reactions. In presence of oxygen and water, the reactions taking place on the surface of the TiO_2 are:

$$TiO_2 + h\nu \leftrightarrow h^+_{BV} + e^-_{BC} \quad (1)$$

$$e^-_{BC} + O_2 \rightarrow \ ^{\cdot}O_2^- \quad (2)$$

$$h^+_{BV} + H_2O_{ads} \leftrightarrow H^+_{ads} + \ ^{\cdot}OH_{ads} \quad (3)$$

The holes mediate the oxidation of organic compounds by the formation of hydroxyl radicals, and the electrons mediate reduction and oxidation reactions by the formation of superoxide radicals [10].

Among the greatest difficulties in developing nano-TiO_2 cement materials is the lack of information about the variables that must be controlled, such as the percentage of addition of nanoparticles in cement, the optimum level of mineralogical phases present in the titanium dioxide, the form of dispersion in the substrate and the appropriate means to characterize the photocatalytic properties. The existing legislation is very recent, and is still under discussion by the scientific community.

This paper proposes a methodology for evaluating the photocatalytic properties of cement pastes, with 0.5, 1.0 and 3.0% of titanium dioxide nanoparticles, at different times of curing (65h and 28d) by the measure of color change that results from the degradation of the organic dye Rhodamine B under UV exposure.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Materials

The cement paste samples were prepared using Colombian Portland white cement (Argos, Colombia). The dye that was used was Rhodamine B (Industria Química Andina S.A, Colombia) and three commercial titania samples were chosen: TiO_2 anatase (Nabond, China), TiO_2 rutile (Nabond, China) and Aeroxide P25 (Evonik-Degussa,

©2013 Universidad Simón Bolívar

Germany). The content of anatase and rutile phases in TiO_2 powders were determined by X-ray diffraction spectroscopy (XRD, Philips, X'Pert).

The degradation process of dyes (methylene blue, rhodamine B, methyl green, acid orange) as a measure of photocatalytic efficiency of semiconducting materials is still a subject of discussion as these substances show, in some extent, a low resistance to UV light by themselves [14]; however, they are commonly used as model pollutants, partly because its change under UV exposure can be easily followed using spectrometry or spectrophotometry. Rhodamine B has been chosen because it is highly soluble in water, it has a low sensitivity to the alkalinity of cementicious materials [8] and its chemical structure is related to polycylic aromatic hydrocarbons, which are some of the pollutants agents found in urban environments.

Aqueous suspensions of titania were made using a dispersion agent, based on modified polycarboxylate polymer. In order to prove the stability and the degree of dispersion of the nanoparticles in the suspension, zeta potential measurements were carried out with a Zetasizer Nano (Malvern Instruments) as follows: 1 ml of the suspension, prepared as indicated in Section 2.2, was diluted in 80 ml of deionized water, then the measurement was performed at the given pH value (c.a 8); and a second measurement was performed at a higher pH value (c.a 12), simulating the alkaline media of the cement. The rise of the pH was achieved by the addition of a 3% wt solution of NaOH.

2.2 Preparation and evaluation of the samples

In Table 1, it is shown the experimental studied compositions used in this work. For each sample, 4 disc-shaped specimens of cement paste were made (2.8 cm in diameter and 0.5 cm thick), with a water /cement ratio of 0.5. The rhodamine B was incorporated into the mixing water (concentration of 0.5 g/l) and then the titanium dioxide and the dispersing agent (19% wt respect to TiO_2) were added to this solution. They were mixed in a Heidolph 900 Diax rotor-stator mixer for 4 minutes; this dispersion was added to the cement and manually mixed.

After being formed, the disc-shaped specimens were cured during 24 hours in a moist environment, and they were stored in dark until the age of measurement, 65 hours or 28 days. The used nomenclature will be: "Anatase" for the sample with 100% pure anatase, "P25" for the samples with a proportion 85:15, anatase:rutile; and "Ana+Rut" for the samples with a proportion 50:50, anatase:rutile.

A laboratory experimental setup was designed to evaluate the photocatalytic activity, as shown in Figure 1. The assembly consists of a UV lamp with a spectrum between 320nm and 410nm, which passes through a Fresnel lens collimator which collimates and filters the spectrum below 370nm. The intensity of the UV source in the position where the specimens are to be irradiated was 1.18 W/m^2. The use of this UV source corresponds to the facilities given in our laboratory; despite this irradiance is about 10 times lower than suggested in the standards.

Table 1. Studied compositions.

Sample	*% TiO_2**	*Anatase:rutile*
Reference	0	0:0
Anatase-1	0.5	100:0
Anatase-2	1.0	100:0
Anatase-3	3.0	100:0
P25-1	0.5	85:15
P25-2	1.0	85:15
P25-3	3.0	85:15
Ana+Rut-1	0.5	50:50
Ana+Rut-2	1.0	50:50
Ana+Rut-3	3.0	50:50

*Percentages of addition are considered with respect to cement weight

After 65 hours and 28 days, the samples were exposed to an UV source for 6 hours and the photocatalytic activity was determined by the degradation of rhodamine B with time which is evidenced by a change in color. Samples were light red at the beginning of the test, but after the UV exposure they showed a tendency to turn white, due to the photocatalytic degradation of the dye. Therefore, colorimetric measurements in the color space L*a*b* [11] given by CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) were performed in a spectrophotometer Ocean Optics 2000.

Morphology of TiO_2 powders was examined by using a transmission electron microscope (TEM, FEI TECNAI 20 Twin), and the cement pastes with TiO_2 were examined with a field emission scanning electron microscope, (FE-SEM, HITACHI S-4800).

©2013 Universidad Simón Bolívar

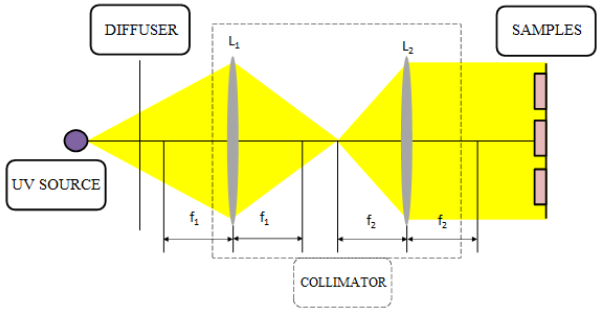


Figure 1. Morphology of TiO_2 powders was examined by using a transmission electron microscope (TEM, FEI TECNAI 20 Twin), and the cement pastes with TiO_2 were examined with a field emission scanning electron microscope, (FE-SEM, HITACHI S-4800).

3. RESULTS AND DISCUSION

The characteristics of the applied titanium dioxides are summarized in Table 2. The different particle characteristics are expected to give different photocatalytic efficiencies due to the size of the crystals and the synergism between the anatase and rutile phases [12]. However, the precise reasons for differing activities have not been elucidated in detail [13].

Table 2. Characteristics of the used titanium oxide

Titania sample	*Crystalline phases**	*Dv.50** [nm]*	*BET** [m^2/g]*
Aeroxide P25	85% Anatase 15% Rutile	21	50±15
TiO2 Anatase	99% Anatase	≤20	≥120
TiO2 Rutile	99% Rutile	≤80	≥30

*Estimated by XRD measurements
**According to manufacturers' specifications

The TEM images (Figure 2) showed pure rutile particles from about 40-60nm, hexagonally shaped; pure anatase particles from about 20nm, showed hexagonally rounded shaped and P25 particles seem to have two different sizes depending on the present phases, for anatase phase the particle size was about 20nm, while for rutile phase was about 60nm and the morphology of each phase in P25 particles was the same as for the pure phases indicated above.

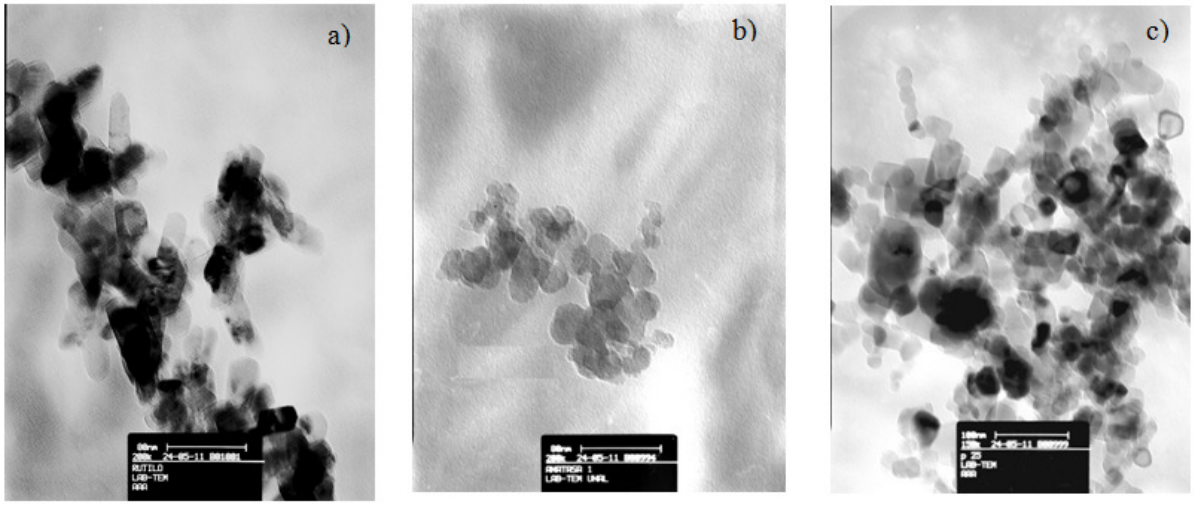


Figure 2. TEM images for TiO_2 powders: a) Rutile, b) Anatase, c) P25.

Zeta potential results are shown in Figure 3. The magnitude of the zeta potential gives an indication of the potential stability of the colloidal system. If all particles in suspension have a large negative or positive zeta potential, then they will tend to repel each other and there is no tendency to flocculate. In general it is accepted that suspensions with values greater than 30mV o lower than -30mV are normally considered stable. From the results of these tests we can conclude that all of the TiO_2 suspensions were stable, even in alkaline cement-like pH. This implies that the nanoparticles were well dispersed throughout the cement paste, result that was confirmed with SEM and TEM images (figures do not showed).

©2013 Universidad Simón Bolívar

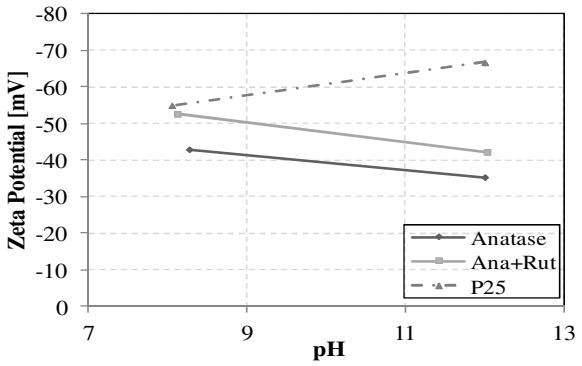


Figure 3. Zeta potential measurements at different pH for Anatase, P25 and Ana+Rut.

Figure 4 presents the changes in color for two ageing times: 65 hours and 28 days. Figure 4.a), 4.b) and 4.c) correspond to samples added with P25, Anatase and Ana+Rut, respectively. Only Δa * data will be presented since coordinate a* indicates the change in the red coloration, measured as the difference between two points, corresponding to the initial color of the sample at t=0 and the color at time t, as follows [11]:

$$\Delta a^* = a_0^* - a_t^* \quad (4)$$

Results are compared against a reference cement paste sample, TiO_2-free, in order to avoid misinterpretation of the analysis of the catalytic efficiency due to the extent of decomposition of rodhamine under UV. For samples measured at 65 hours and 28 days of fabrication, it can be observed that all of them suffer a drastic change in color during the first 50 minutes of UV exposure, even the reference sample; this could be explained by the fact that, after a while, the samples may be saturated with the decomposition products of the rodhamine and, since there is no presence of water or another vehicle for them to be evacuated, the products remain adsorbed and they slow down the photocatalytic degradation of the dye.

In Figure 4, positive Δa^* values imply that the red coloration at the initial time, t=0, was stronger than the red coloration at the final time of measurement. At 65h, samples containing 3,0% of TiO_2, except for the Ana+Rut, presented the greatest change in color compared with the other addition percentages. This was expected since there were a lot of more catalytic particles on the surface of the samples that increased rodhamine degradation. In the case of Ana+Rut samples, it seems that the change in a* was similar for all addition percentages.

In order to quantify the change in color, a photocatalytic efficiency coefficient, ξ, was calculated as follows:

$$\xi(a^*) = \frac{A(a_0^*) - A(a^*)}{A(a_0^*)} x100 \quad (5)$$

Being $A(a_0^*)$, Equation 6, the area of the rectangle having a length equal to t_f, time at the end of the UV exposure, and a height equal to a_0^*. This area can be considered as an ideal region where the sample undergoes no color change, since a* doesn't change with time. Also, we considered $A(a^*)$, Equation 7, the area under the real curve of a* as it changes with time.

$$A(a_0^*) = t_f \times a_0^* \quad (6)$$

$$A(a^*) = \int_{t_0}^{t_f} a^* dt \quad (7)$$

The photocatalytic efficiency coefficients for all samples are shown in Figure 5 at 65h and 28d.

According to these results, we can see that, at 65h, pure anatase seems to be the best catalyst when a 3,0% is incorporated into the cement matrix, followed by 3% of P25. At late ages, an interesting behavior arises from the coefficients of the Ana+Rut samples which showed an increment in the photocatalytic activity. This could be explained by the fact that there is a synergic effect between the anatase phase and the rutile phase of the titanium dioxide that leads to a slower recombination phenomenum of electron and holes in the semiconductor, allowing a more prolonged time to create the reactive radicals that finally will decompose the organic dye, or any organic compound adsorbed on the catalyst. The photocatalytic activity is being influenced by the ageing of the samples and a loss of catalytic activity is evidenced at 28 days for all sample measurements. Few authors [9] have studied the influence of ageing in the photocatalytic activity, concluding that carbonation of the TiO_2-modified cements leads to a very pronounced loss in catalytic efficiency during several months. The formation of calcite, formed from the environmental CO_2 and the cement calcium, which would cover and block much of the cement surface could result in a reduction of

©2013 Universidad Simón Bolívar

specific surface area (smaller amount of active sites) and a decrease in the sample's adsorption (smaller amounts of organic compounds can be adsorbed by the cement). Nevertheless, it exists, in some extent, the degradation of organic compounds when the results are compared with the color parameters of the samples with no TiO_2. The presence of calcite or any other carbonate formed on the cement surface must be proved in future works.

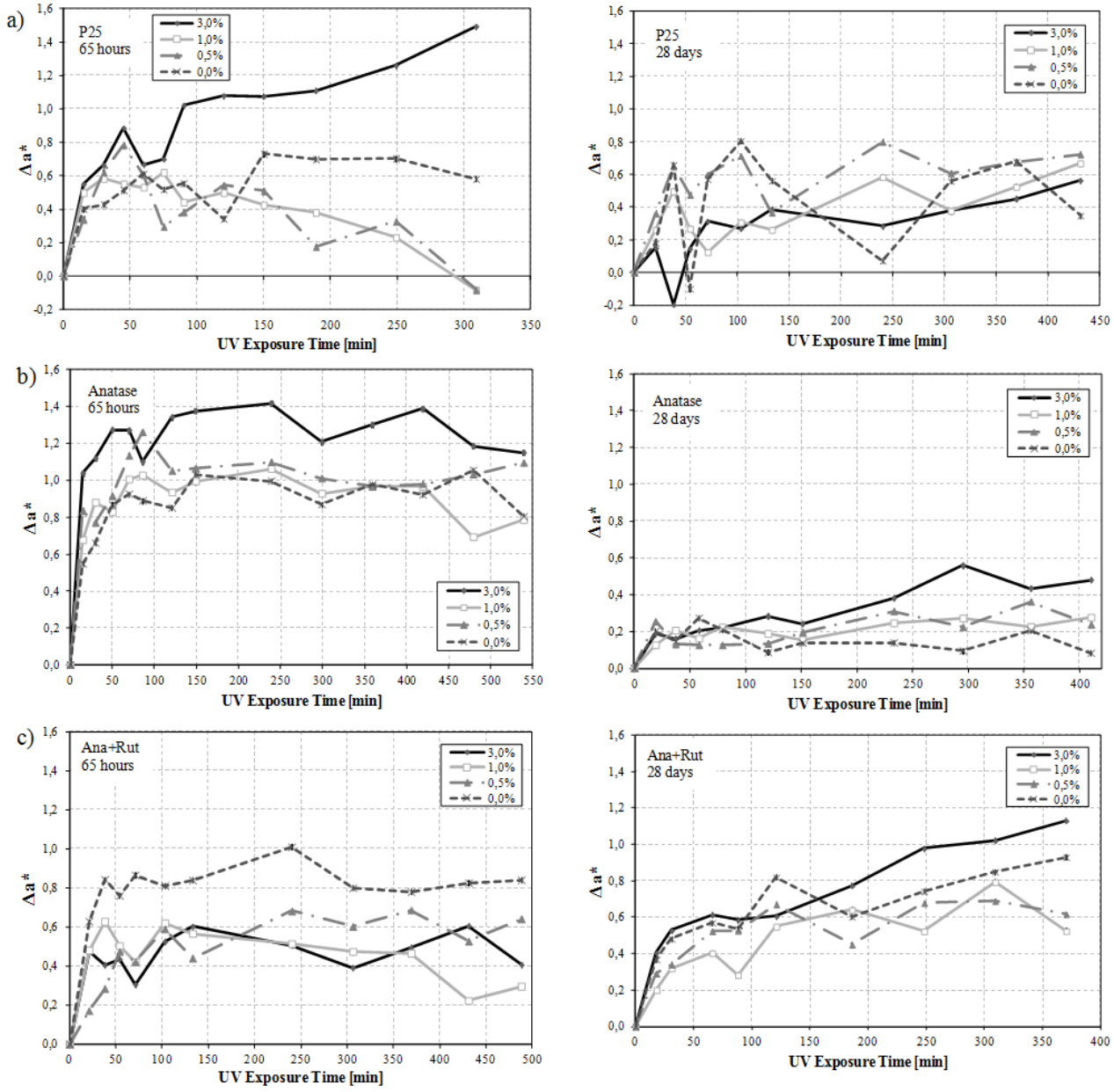


Figure 4. Change in coordinate a* during exposition to UV radiation for reference sample and samples containing 3,0%, 1,0%, 0,5% of **a)** P25, **b)** Anatase and **c)** Ana+Rut. Results are presented for two ageing times: 65 hours (left column) and 28 days (right column).

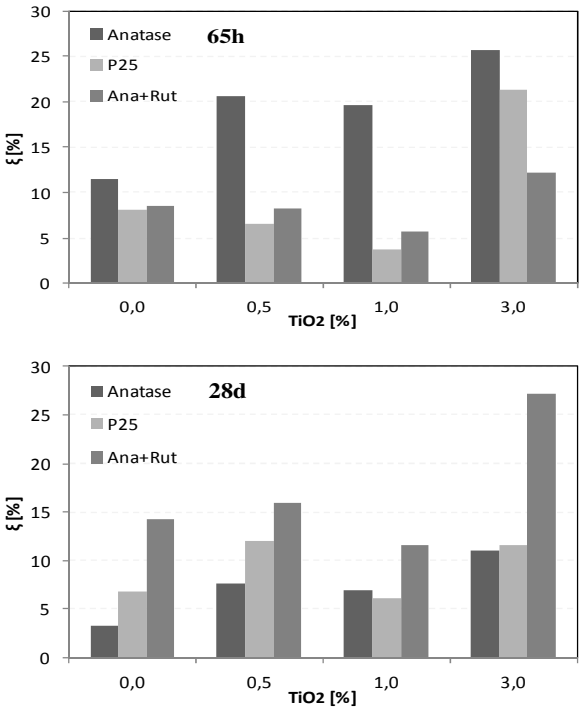


Figure 5. Photocatalytic efficiency coefficients at 65 hours and 28 days of curing.

4. CONCLUSIONS

The addition of titanium dioxide nanoparticles conferred to the cement pastes the property of degrade organic compounds, therefore, this photocatalyst-modified cements can be used to design construction materials friendly with the enviroment which break down pollutants.

The experimental set up used in this work seems to be a good choice to characterize the photocatalytic properties of any material that wanted to be measured.

In spite that the employed irradiancy was of low intensity (1.8W/m^2) compared which those used in the standard regulation (10-20W/m^2) it can be noticed a change in color of the cement paste samples due to photocatalysis. This implies that the photocatalysis reactions can be achieved even under low irradiance conditions.

At early ages, the more efficient addition in the degradation of rhodamine B was the anatase while for older ages, the 50:50 ratio of anatase:rutile presented the higher photocatalytic activity. This could be explained because the smaller particle size of anatase makes it more active than the rutile as long as no other phenomena occur like carbonation or cement hydration. When this happens, at older ages, the synergy between the two phases seems to be more efficient against those phenomena.

5. REFERENCIAS

[1]. Fujishima A, Zhang X, Tryk D. International Journal of Hydrogen Energy. 2007; 32: 2664-2672.

[2]. Hüsken G, Hunger M, Brouwers H.J. Building and Enviroment. 2009; 44: 2463-2474.

[3]. Carp O, Huisman C.L, Reller A. Progress in solid state chemistry. 2004; 32: 33-177.

[4]. Bordes M.C, Moreno A, Bou E, Sanz V. Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2007; 46: 273-279.

[5]. Watanabe T, Nakajima A, Wang R, Minabe M, Koizumi S, Fujishima A, Hashimoto K. Thin Solid Films. 1999; 351: 260-263.

[6]. Hassan M.M, Dylla H, Mohammad L.M, Rupnow T. Construction and building materials. 2010; 24: 1456-1461.

[7]. Tobón J. I, Restrepo O. J, Payá J. J. Dyna. 2007; 74 (152): 277-291.

[8]. Ruot B, Plassais A, Olive F, Guillot L, Bona L. Solar Energy. 2009; 83: 1794-1801.

[9]. Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Niessner R. Applied Catalysis B: Environmental. 2003; 43: 205–216.

[10]. Vinu R, Madras G. Journal of the Indian Institute of Science. 2010; 90: 189-230.

[11]. Billmeyer F. W, Saltzman M. Principles of Color Technology, Second Ed. John Wiley & sons (Canada), 1981, Cap 1-2.

[12]. Ohno T, Tokieda K, Higashida S, Matsumura M. Applied Catalysis A: General. 2003; 244: 383-391.

[13]. Fujishima A, Zhang X, Tryk D. A. Surface Science Reports. 2008; 63: 515-582.

[14]. Yan X, Ohno T, Nishijima K, Abe R, Ohtani B. Chemical Physics letters. 2006; 429: 606-610.

©2013 Universidad Simón Bolívar

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA[1], NombreB ApellidoB[1*], NombreC ApellidoC[2]

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 that 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 considerando 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

©2013 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 323-328

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 ptos, 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

©2013 Universidad Simón Bolívar

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 ptos una vez definido el tamaño definitivo.

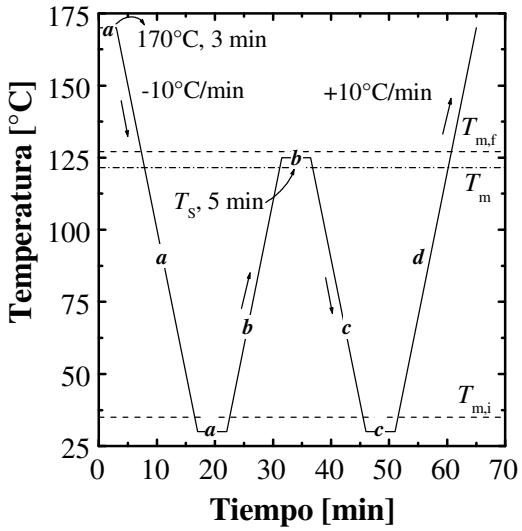


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.

Propiedades	*PET-1*	*PET-2*	*PET-3*
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol][a]	2,32	2,28	-
Contenido de dietilénglicol [% 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).

©2013 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 323-328

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:

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

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…).

©2013 Universidad Simón Bolívar

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 Proccesing 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

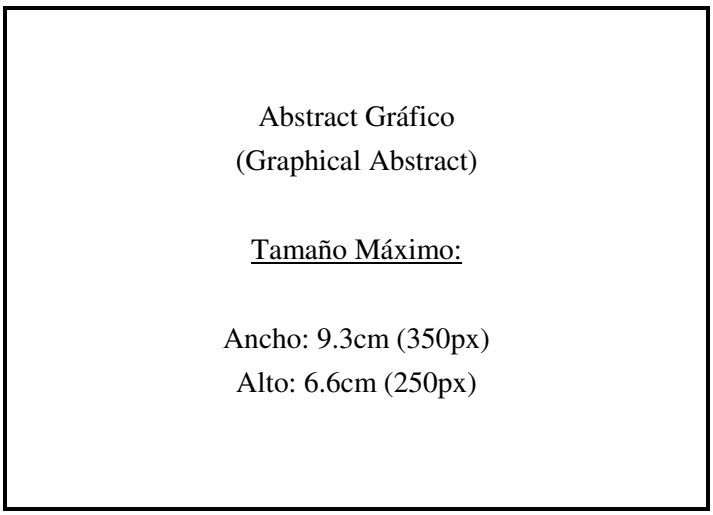
[8]. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

©2013 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 323-328

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

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

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

©2013 Universidad Simón Bolívar

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.

©2013 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; **33** (2): 329-330

3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluída en los siguientes índices:
  - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
  - Earthquake Engineering Abstracts
  - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluída 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: Incluída en los siguiente índices:
  - Aluminium Industries Abtracts
  - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
  - Copper Data Center Database
  - Corrosion Abstracts
  - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
    - Advanced Polymer Abtracts
    - 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.

©2013 Universidad Simón Bolívar