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

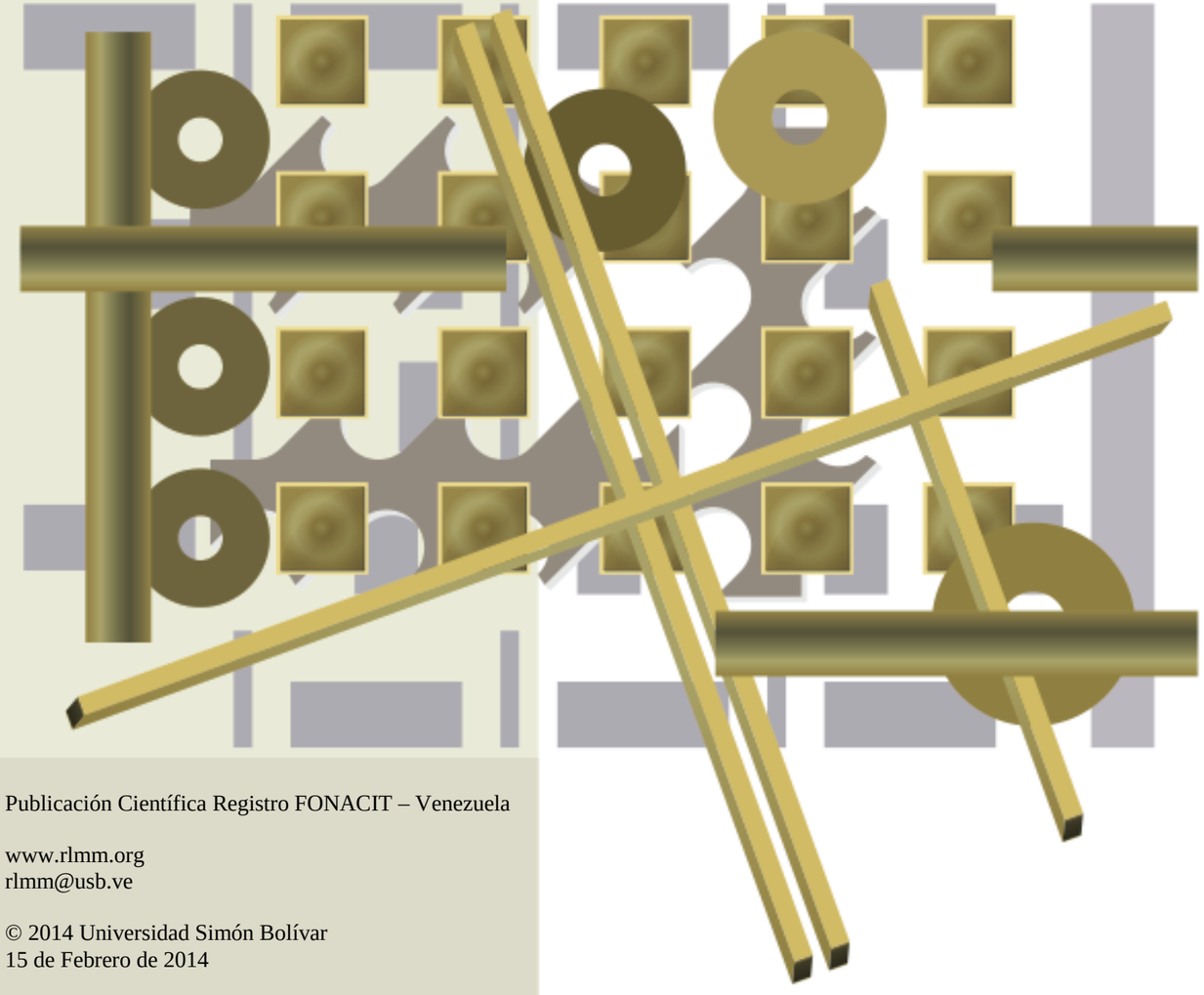
2014: Vol 34 No. 2 (p. 188-341)
pISSN: 0255-6952
eISSN: 0244-7113

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 34 No. 2 (p. 188-341)

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

© 2014 Universidad Simón Bolívar
15 de Febrero de 2014

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***)
Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

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

©2014 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 34, No. 2 (2014)

CONTENTS: Volume 34 Nr. 2 (2014)

Editorial RLMM 188

ARTÍCULOS REGULARES:

ANODIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES COMO TRATAMIENTO SUPERFICIAL PARA LA OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS
(STAINLESS STEELS AS ANODIZING SURFACE TREATMENT FOR OBTAINING POROUS STRUCTURES)
Pier Scheffel, Luciane T. Fuhr, Jose F. Matos, Sandra R. Kunst, Gustavo A. Ludwig, Célia De Fraga Malfatti, Claudia T. Oliveira (Brasil) 189

BAMBOO PULP TREATED WITH NAOH AND BENZOPHENONE TETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE AS REINFORCEMENT OF NEW POLYMERICS MATERIALS
(PULPA DE BAMBÚ TRATADA CON NAOH Y DIANHÍDRIDO BENZOFENONA TETRACARBOXÍLICO COMO REFUERZO DE NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS)
Mario Guimarães Junior Guimarães, Katia Monteiro Novack, Vagner Roberto Botaro (Brasil) 196

ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE NiCoCrAlYTa PROYECTADOS POR LÁSER SOBRE LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L
(GEOMETRIC AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF LASER CLAD NiCoCrAlYTa COATING ON STAINLESS STEEL AISI 316L)
Juan C. Pereira Falcón, Juan J. Candel Bou, José M. Amado Paz, Vicente Amigó Borrás (España, Venezuela) 209

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESPECTROSCÓPICA DE ASFALTENOS PROVENIENTES DE DIFERENTES CRUDOS
(MORPHOLOGICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ASPHALTENES FROM DIFFERENT HEAVY OILS)
Belsay Carolina Borges Rodríguez, Edgar Del Carpio, Caribay Urbina de Navarro, Natalia Ortega (Venezuela) 218

ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS TERNARIOS DE NIOBIO-VANADIO PRODUCIDOS SOBRE ACERO D2 USANDO LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN POR DIFUSIÓN TERMORREACTIVA
(STUDY OF NIOBIUM-VANADIUM TERNARY CARBIDE COATINGS PRODUCED ON D2 TOOL STEEL BY THERMOREACTIVE DEPOSITION/DIFFUSION)
Fabio Castillejo, Diana Marulanda, Jhon Jairo Olaya Florez (Colombia) 230

RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA DOPADA CON MAGNESIO Y REFORZADA CON TiO2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
(COATINGS OF BIOLOGICAL HYDROXYAPATITE DOPED WITH MAGNESIUM AND REINFORCED WITH TiO2: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION)
Astrid C. Niño Pinzón, Marly J. Mogollón Sarmiento, Próspero Acevedo Peña, Elcy M. Córdoba Tuta (Colombia) 240

USO POTENCIAL DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL COMO ALTERNATIVA PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ALEACIONES LIGERAS
(POTENTIAL USE OF HYBRID SOL-GEL COATINGS AS AN ALTERNATIVE APPROACH FOR CORROSION PROTECTION OF LIGHT ALLOYS)
Carlos A. Hernández Barrios, Érika N. Remolina Galvis, Geraldine A. Contreras Gonzalez, Nayla J. Parada Gamboa, Ana E. Coy Echeverria, Fernando Viejo Abrante (Colombia, Venezuela) 251

©2014 Universidad Simón Bolívar

FABRICACIÓN DE ANDAMIOS DE HIDROXIAPATITA POR IMPRESIÓN TRIDIMENSIONAL
(MANUFACTURING OF HYDROXYAPATITE SCAFFOLDS BY THREE-DIMENSIONAL PRINTING)
Alejandro C. Rios, Dachamir Hotza, Gean V. Salmoria, Márcio C. Fredel (Brasil) 262

THE OXIDATION BEHAVIOR OF YTTERBIUM SCANDIUM ZIRCONIUM NITRIDES UNDER NONISOTHERMAL CONDITIONS
(REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE NITRUROS DE CIRCONIA CON ESCANDIO E ITERBIO BAJO CONDICIONES NO ISOTÉRMICAS)
Neil J. Martinez, Eberhard Schweda, Aurora Molina, Francis Cordero (Alemania, Italia, Venezuela) 275

WETTING TRANSITIONS ON THE SUBMERGED METAL MATRIX COMPOSITE SURFACE
(TRANSICIONES EN EL MOJADO DE LA SUPERFICIE DE UN MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ METÁLICA)
Reza Kianifard, Isar Behckam (Irán) 282

ESTUDIO DE LOS EFECTOS CORROSIVOS DEL DIÉSEL Y BIODIÉSEL SOBRE UNA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS
(STUDY OF THE CORROSIVE EFFECTS OF DIESEL AND BIODIESEL ON GRAY CAST IRON)
Ariel Augusto Amaya Avila, Oscar Edwin Piamba Tulcan, Jhon Jairo Olaya F. (Colombia) 289

CORROSION RESISTANCE OF FERROUS COATINGS PRODUCED BY THERMAL SPRAY
(RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS FERROSOS PRODUCIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA)
Jhon Jairo Olaya Florez, Edwin Lopez (Colombia) 296

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE UNA SOLDADURA DISÍMIL DE ACEROS INOXIDABLES 316L/AL-6XN
(MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF A DISSIMILAR AL-6XN/316L STAINLESS STEELS WELDED JOINT)
Roberto Briones Flores, Alberto Ruiz Marines, Carlos Rubio Gonzalez, Hector Carreon Garcidueñas (México) 306

STRUCTURAL CHARACTERIZATION, OPTICAL RESPONSE, AND CORROSION RESISTANCE OF BISMUTH COATINGS
(CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, RESPUESTA ÓPTICA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BISMUTO)
José E. Alfonso O., Jhon J. Olaya F., María F. Ortiz (Colombia) 316

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD DE LAS FASES PARA PELÍCULAS DE Ti6Al4V DEPOSITADAS POR MEDIO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA MAGNETRÓN RF SOBRE ACERO INOXIDABLE
(STRUCTURE CHARACTERIZATION AND NEW INSIGHTS INTO PHASE STABILITY OF Ti6Al4V FILMS MAGNETRON SPUTTER GROWN ONTO A STAINLESS STEEL)
Carlos M. Garzón, José E. Alfonso, Edna C. Corredor (Colombia) 324

Instrucciones para Autores 334

Información sobre la Revista 340

©2014 Universidad Simón Bolívar

EDITORIAL

La *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*) arriba a su volumen 32, número 2 (segundo semestre del año 2014). En este número se publican 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) y se han descargado desde nuestra página web unos 470.000 artículos.

La RLMM 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. En la actualidad, el **tiempo promedio** desde que el artículo es recibido hasta que el editor de campo encargado emite una decisión es de aproximadamente **5 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

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

©2014 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 188

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

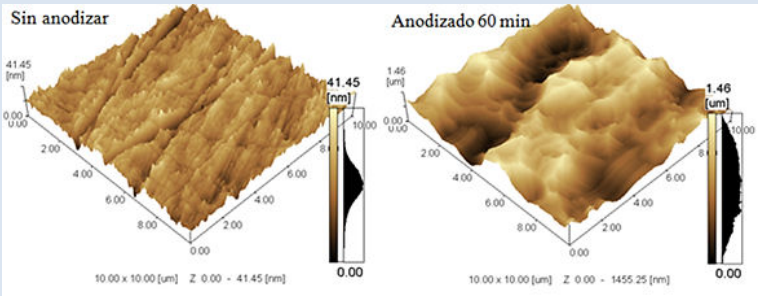
www.rlmm.org

ANODIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES COMO TRATAMIENTO SUPERFICIAL PARA LA OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS

Pier Scheffel[1], Luciane Fuhr[2], José Matos[2], Sandra Kunst[2], Gustavo Ludwig[2], Célia Malfatti[2], Claudia Oliveira[1]*

1: Universidade Feevale, Instituto de Ciencias Exactas y Tecnológicas, Programa de Posgrado en Tecnología de Materiales y Procesos Industriales, Carretera RS 239, Nº 2755, Novo Hamburgo, Brasil. 2: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Av. Bento Gonçalves 9500, Sector 4, Prédio 75, Porto Alegre. Brasil.

**e-mail: cto@feevale.br*



RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es obtener una estructura porosa en acero inoxidable ferrítico (AISI-430) mediante el proceso de anodizado, debido a la gran demanda como metales decorativos. El método de anodización tiene gran utilidad en procesos decorativos porque forma un óxido del tipo poroso de diversos colores. En este contexto se busca anodizar el acero inoxidable ferrítico en un electrolito comercial INCO (CrO_3 [2,5 M] + H_2SO_4 [2,5 M]) por medio de la aplicación de una corriente continua, variando el tiempo de anodizado a fin de obtener una estructura porosa. Los sistemas se caracterizaron con respecto al comportamiento electroquímico mediante las curvas de polarización y la monitorización del potencial de circuito abierto (OCP). El comportamiento morfológico se evalúa por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados muestran que el tiempo de anodizado no influye en el comportamiento electroquímico de todos los sistemas y que éstos forman una estructura porosa. Además, se demuestra que el proceso de disolución es más intenso que la formación de óxidos.

Palabras Claves: Anodización, acero ferrítico, estructura porosa, MEB, AFM

STAINLESS STEELS AS ANODIZING SURFACE TREATMENT FOR OBTAINING POROUS STRUCTURES

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain a porous structure in ferritic stainless steel (AISI-430) by anodization process. The anodization method is highly useful in processes for forming a decorative porous oxide film of various colors. In this context, ferritic stainless steels was anodized in a commercial electrolyte INCO (CrO_3 [2,5 M] + H_2SO_4 [2,5 M]), appling a continuous current, varyng the anodization time, to get a porous structure. Systems are characterized by the electrochemical behavior means polarization curves and monitoring the open circuit potential (OCP). Morphological behavior was assessed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Results show that the anodizing time does not affect the electrochemical behavior in all systems and that these form a porous structure, moreover verified that the dissolving process is more intense than the formation of oxides.

Keywords: Anodizing, ferritic stainless steel, porous structure, SEM, AFM

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables ferríticos, en especial el acero AISI-430 poseen excelentes características, como, conductividad eléctrica, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, por lo que son utilizados ampliamente en diversas aplicaciones industriales y decorativas [1, 2]. Estudios recientes han despertado el interés de la aplicación de estos aceros como estructuras porosas y conductoras.

Las estructuras porosas pueden ser obtenidas por el proceso de anodización, mediante el cual se produce una película de óxido, la formación de poros ocurre en el electrolito, donde el óxido formado presenta solubilidad. Inicialmente se forma una capa barrera, la cual sufre una disolución por el electrolito provocando millares de puntos de ataque en la superficie. Dichos puntos son producidos en el centro de las celdas hexagonales donde se inician los poros. Cada punto de ataque (poro) puede ser considerado como una fuente de corriente eléctrica, a partir del cual se origina un campo de potencial. Los iones que están en la interfaz óxido-electrolito suministran el oxígeno que transforma en óxido la parte corroída. Simultáneamente, la acción de disolución del electrolito continúa manifestándose en la base de los poros, tendiendo a disminuir el espesor de la capa barrera en donde se desarrolla. Los poros se alargan facilitando la penetración de los iones, ocurriendo una liberación de calor que favorece la disolución de la película de óxido [3, 4, 5].

Usualmente la anodización en aceros inoxidables ha sido utilizada para efectos decorativos, obteniéndose películas de óxidos con diversos colores. Convencionalmente, las películas de óxidos a colores son obtenidos por el proceso de anodizado utilizando el electrolito H_2SO_4 + $HCrO_4$ [2,5 M] [6], que consta de dos etapas (coloramiento químico y endurecimiento electrolítico). El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio del acero inoxidable ferrítico, con y sin tratamiento de anodizado, variando los tiempos para obtener una estructura porosa, que sea buen conductor eléctrico, utilizando el electrolito convencional INCO.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material utilizado en este trabajo es el acero inoxidable ferrítico (16,11 % Cr, 0,2563 % Ni, 0,3467 % Mn, 0,3587 % Si), AISI430. Las dimensiones de las muestras son 20x20 mm con una perforación hacia un extremo. Estas probetas fueron desbastadas con papeles de carburo de silicio (Nº 100, 220, 400, 600, 800, 1200, 2400 y 4000) y pulidas con pasta de diamante de 1 µm. La anodización se realizó en un electrolito convencional INCO (H_2SO_4 + $HCrO_4$ [2,5 M]), aplicando una densidad de corriente de 400 mA/cm^2 y diferentes tiempos (10, 30 y 60 min) utilizando como ánodo el acero inoxidable ferrítico y como cátodo el electrodo de platino.

El equipo utilizado para anodizar es una fuente de alimentación de 0 a 300 V y una corriente de 0 a 500 mA. El análisis morfológico del óxido se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM-6510l0V. La conductividad eléctrica de los óxidos se midió por el método de las cuatro puntas, utilizando una base cuadrada con cuatro puntas fijas en línea y con una distancia similar entre ellas. En las puntas extremas se aplica una tensión 20V que genera 2A de corriente, el material es presionado a la base por las puntas cerrando el circuito. El equipo utilizado fue un multímetro MINIPAC ET 2042C, que reporta la corriente establecida en el circuito. Para medir la tensión en las puntas se utilizó un multímetro modelo AGILENT 34401, las pruebas electroquímicas de corrosión se realizaron por el método de barrido de potencial con ayuda de un potenciostato PGSTAT 302, conectado a un computador con el software GPES para procesar los datos. Para realizar las pruebas se utiliza un electrodo de calomelano saturado y un contra-electrodo de platino en una solución de NaCl [0,1 M], las curvas de polarización se obtienen con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s, iniciándose en 200 mV hasta 1000 mV, con relación al potencial de circuito abierto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Figura 1 presenta la morfología de la muestra de acero inoxidable ferrítico sin anodizar, mientras que la Figura 2 muestra la superficie de las probetas anodizadas durante 10, 30 y 60 min. Se observa que la muestra sin anodizar presenta una superficie con protuberancias, esto puede estar asociado al proceso de pulido o a la incrustación de partículas provenientes de la pasta de diamante. Los análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) muestra la presencia varios elementos (Fe, Cr, C, O). La presencia de oro se debe al soporte de metalización ya que la muestra es un acero

©2014 Universidad Simón Bolívar

inoxidable que contiene carbono en su composición, por lo que no se puede utilizar un soporte de grafito, este análisis se realizó en las protuberancias y la superficie pulida. El proceso de anodizado propició la formación de poros semejantes en la superficie de las muestras para todos los tiempos de anodizado (Figura 2, Tabla 1), éstos no presentan una estructura ordenada de las celdas hexagonales, como las obtenidas por anodizado en metales pasivados [6].

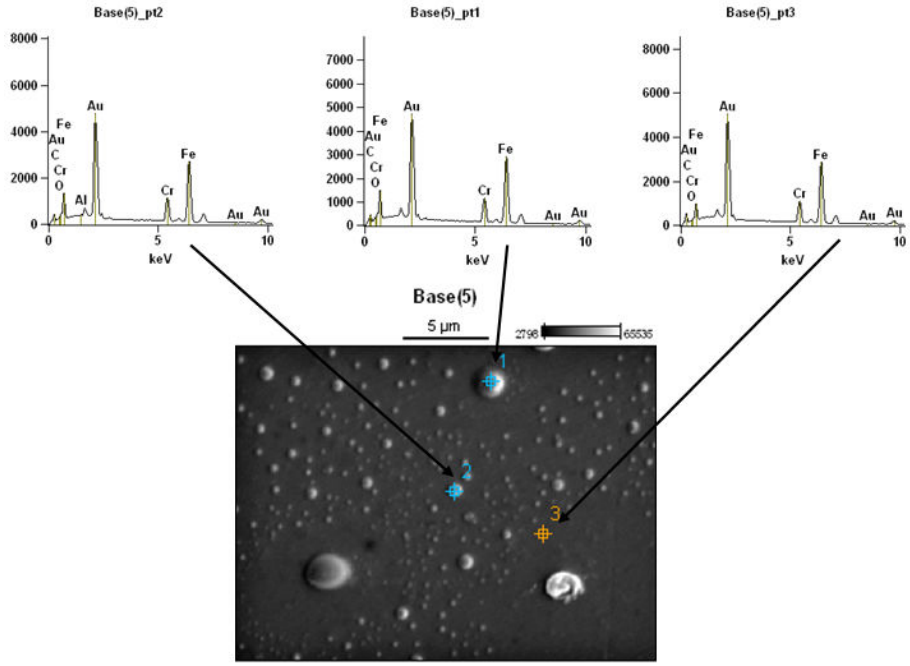


Figura 1. Morfología obtenida por MEB de la muestra de acero inoxidable sin anodizar.

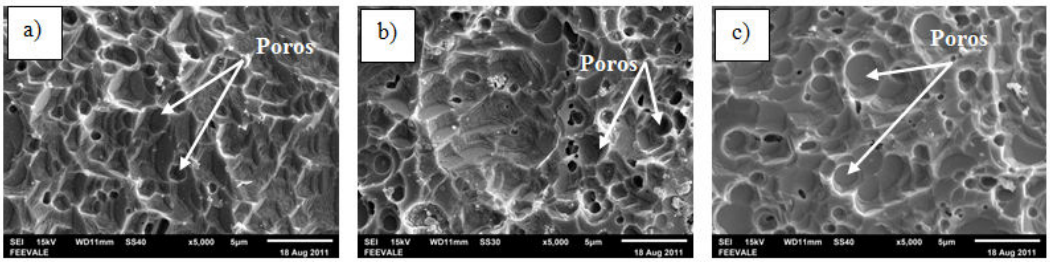


Figura 2. Morfología obtenida por MEB de las muestras de acero inoxidable anodizadas durante: (a) 10, (b) 30 y (c) 60 min.

Tabla 1. Tamaño de los poros y desviación estándar de las muestras anodizadas.

Tiempo de anodizado (min)	*Tamaño medio de los poros (µm)*	*Desviación estándar*
10	1,83	0,67
30	1,59	0,5
60	1,52	0,68

©2014 Universidad Simón Bolívar

Para medir la resistividad y la conductividad de las muestras se aplica una densidad de corriente en las puntas externas y el potencial se mide en las puntas internas, estas medidas se obtienen realizando una media de varias medidas y son calculados según las ecuaciones 1 y 2, la distancia establecida entre los electrodos siempre es constante.

$$\rho = 2\pi . s . \frac{V}{i} \qquad \text{Ec.1}$$

$$c = \rho^{-1} \qquad \text{Ec.2}$$

donde: s es la distancia entre las puntas, V es la tensión; i representa la corriente eléctrica, ρ es la resistividad y c es la conductividad.

La Tabla 2 muestra las medidas de la resistividad y la conductividad eléctrica para el acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizados por 10, 30 y 60 min. Se observa que todas las muestras anodizadas son bastante conductoras, con valores de resistividad y conductividad, del orden de $1{,}0x10^{-6}$ Ωm y $1{,}0x10^{5}$ $(\Omega m)^{-1}$ respectivamente. Estos valores concuerdan con los valores reportados en la literatura para la resistividad y conductividad eléctrica de $0{,}6x10^{-6}$ Ωm y $0{,}1x10^{5}$ $(\Omega m)^{-1}$, respectivamente, del acero inoxidable ferrítico AISI-430 [8].

El proceso de anodizado forma un óxido en la superficie del metal y las muestras anodizadas presentan poros en la superficie, se espera la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3), el cual presenta valores de resistividad del orden de 10^{-3} Ωm [9], lo que indica que el óxido formado probablemente tiene un espesor muy pequeño que no es detectado debido a que las fuerzas ejercidas en las puntas del multímetro, cuando se realiza la medida de la densidad de corriente y potencial. Por otro lado, se debe considerar que durante la anodización (formación y disolución de óxidos) el proceso de disolución puede haber sido más intenso que la formación de óxido, lo que explicaría la formación de óxidos y consecuentemente la formación de poros.

La Figura 3 muestra la microscopia de fuerza atómica en 3D de las muestras sin anodizar y anodizadas por 10, 30 y 60 min, se observa que la muestra sin anodizar presenta una rugosidad inferior a las anodizadas.

Tabla 2. Valores de la resistividad y conductividad del acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizados.

Tiempo de anodizado (min)	*Resistividad (Ω.m)*	*Conductividad $(\Omega.m)^{-1}$*
Sin anodizar	$2{,}97x10^{-6}$	$3{,}81x10^{+5}$
10	$4{,}81x10^{-6}$	$2{,}22x10^{+5}$
30	$6{,}94x10^{-6}$	$1{,}50x10^{+5}$
60	$5{,}02x10^{-6}$	$2{,}02x10^{+5}$

Para realizar las comparaciones de los valores obtenidos de Ra (rugosidad media) y Rz (altura máxima de los picos del perfil, con la profundidad máxima de los valles del perfil), se utilizaron los datos de la Tabla 3, donde se puede apreciar que los valores de Rz y Ra aumentan de manera significativamente, alrededor de 70 veces más, con el proceso de anodizado en comparación con la muestra sin anodizar. El valor máximo y mínimo (Rz) se da para 30 y 60 min de anodizado, respectivamente. Por otra parte, el valor de Ra presenta un aumento de 64 nm para 30 min de anodizado y se mantiene casi constante para 60 minutos. Se esperaba un aumento en los valores de Rz y Ra con el incremento del tiempo de anodización, sin embargo esto no fue lo que se observó. Esto puede estar asociado al proceso de disolución, en donde puede estar ocurriendo una pérdida de material durante el proceso de anodización.

Tabla 3. Valores de Ra y Rz, del acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizado.

Tiempo de anodizado (min)	*Rz (nm)*	*Ra (nm)*
Sin anodizar	20,09	3,59
10	782,44	219,01
30	856,45	250,51
60	716,49	255,57

La Figura 4a presenta las curvas de potencial de circuito abierto para todas las muestras estudiadas, se observa que todos los sistemas anodizados presentan picos de potencial, este fenómeno no se presenta en la muestra sin anodizar. Estos picos están relacionados con el proceso de ataque y pasivación de la muestra, el tiempo de anodizado

©2014 Universidad Simón Bolívar

posiblemente aumenta la incidencia de la corrosión por picadura en las muestras.

La Figura 4b presenta las curvas de polarización de las muestras estudiadas, se observa un comportamiento semejante en todas ellas, en la parte anódica de las curvas, ocurre inicialmente la pasivación de las muestras seguido de un aumento brusco de la densidad de corriente que indica la formación de la corrosión por picadura, seguidamente la muestra intenta repasivarse. Este comportamiento también ha sido reportado por otros investigadores que indican la presencia de cobre como el responsable de este comportamiento [10].

El acero inoxidable sin anodizar presenta un potencial de corrosión de aproximadamente 0,06 V. El anodizado en 10 y 30 min desplazó ese potencial a valores más negativos, siendo que la muestra de 10 min fue más negativa que la de 30 min. El área utilizada en los cálculos es el área geométrica que fue anodizada.

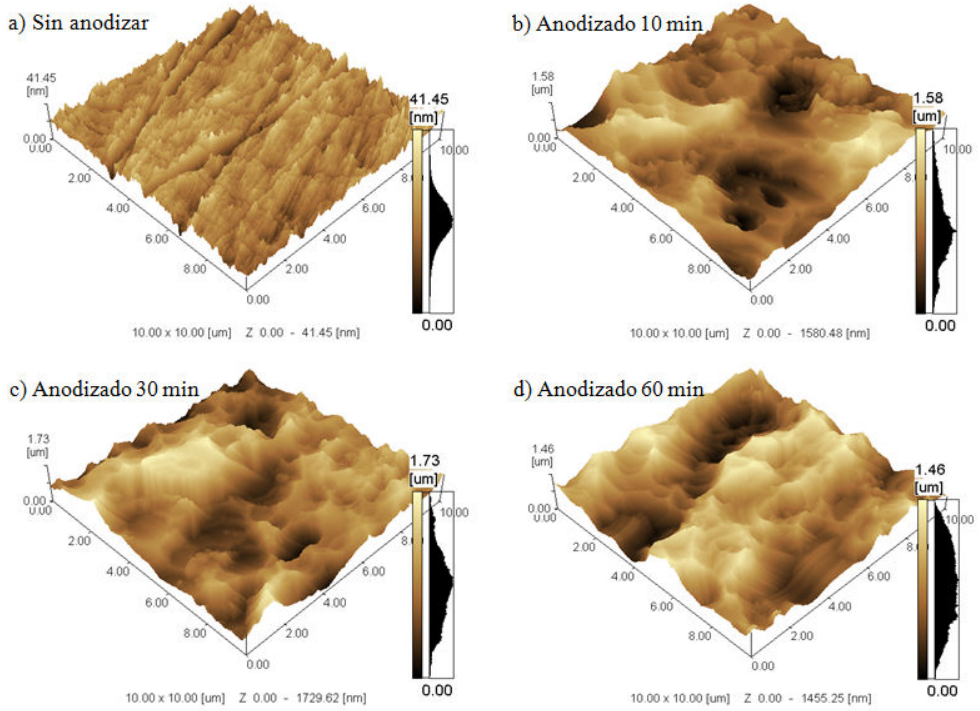


Figura 3. Rugosidad obtenida por Microscopia de Fuerza Atómica del acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizado por 10, 30 y 60 min.

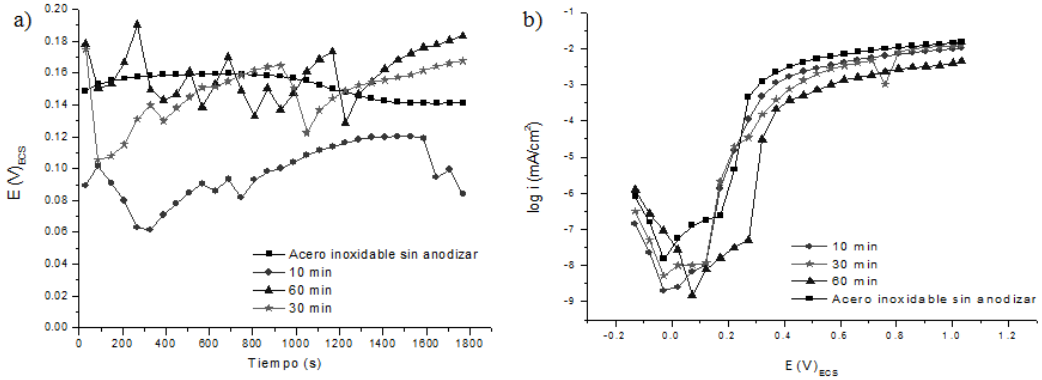


Figura 4. (a) Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP), (b) Ensayo de polarización.

Por otro lado, el aumento del tiempo de anodizado a 60 min desplazó el potencial de corrosión del acero inoxidable ferrítico hacia valores más positivos, indicando que el tiempo de anodizado pudo haber afectado el proceso de disolución, debido a que este pierde intensidad con el tiempo y facilita la formación de una mayor capa barrera.

El mismo comportamiento se observa en relación al potencial de corrosión por picadura donde las muestras anodizadas durante 10 y 30 min presentan un potencial menor que la muestra con 60 min. Los valores observados para los potenciales de corrosión por picadura están de acuerdo con los reportados en la literatura [11].

La Figura 5 presenta la formación de picaduras por corrosión en todos los sistemas estudiados, donde el sistema acero inoxidable ferrítico sin anodizar presenta una menor incidencia de picaduras en comparación a las otras muestras estudiadas.

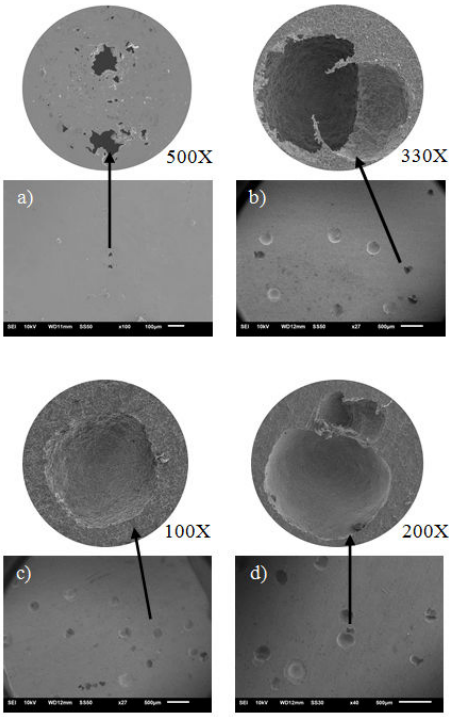


Figura 5. Análisis por MEB de las muestras del acero inoxidable ferrítico, después de realizar las pruebas electroquímicas de polarización, (a) sin anodizar (b) anodizado 10 min, (c) anodizado 30 min y (d) anodizado 60 min.

La Figura 6 muestra el gráfico de rugosidad media (Ra) en función del potencial de corrosión por picadura, la tendencia mostrada puede estar relacionada con las imperfecciones de la superficie de la muestra. En este trabajo se esperaba que la superficie más rugosa, obtenida con 60 min de anodizado, mostrara un menor potencial de corrosión por picadura, que no se observa, debido a que el aumento de la rugosidad parece haber aumentado el potencial de corrosión por picadura. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos y probablemente el proceso de disolución se vuelve menos intenso con el tiempo de anodizado, indicando la formación de una capa barrera más gruesa que desplazaría el potencial de corrosión por picadura para valores más positivos.

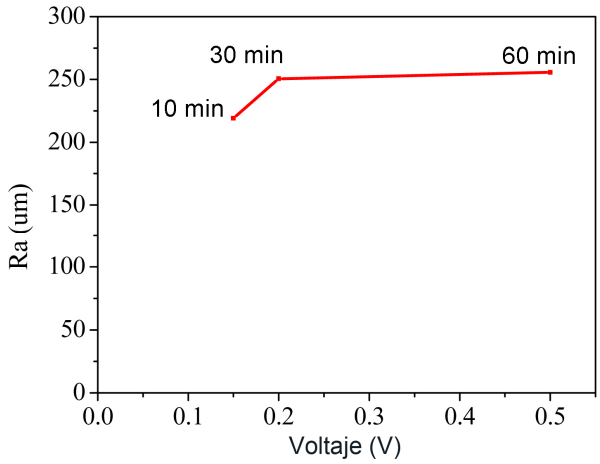


Figura 6. Relación entre Ra (µm) y potencial de corrosión por picadura para las muestras anodizadas con 10, 30 y 60 min.

4. CONCLUSIONES

Las muestras de acero inoxidable ferrítico anodizado presentan la formación de poros, con tamaños de poros semejantes para todos los tiempos de anodizado. Los valores de resistividad y conductividad encontrados fueron semejantes para todos los sistemas estudiados. El estudio realizado por AFM muestra que las superficies anodizadas presentan valores de Rz y Ra semejantes, independientemente del tiempo de anodizado. Por medio de las pruebas electroquímicas de corrosión se observó que las muestras tienen tendencia a formar picaduras, los cuales fueron inducidas por la superficie porosa obtenida durante el proceso de anodizado. De acuerdo con los resultados obtenidos, probablemente durante el proceso de anodizado la disolución fue más intensa que la formación de

©2014 Universidad Simón Bolívar

óxido.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado con el apoyo de la CAPES, entidad del gobierno Brasilero, orientado a la formación de recursos humanos, los autores agradecen también el apoyo financiero del CNPq.

6. REFERENCIAS

[1]. Blachowski A, Cieslack J, Dubiel SM, Sepiol B, "Effect of titanium of the kinetics of σ-phase formation in a coarse-grained Fe-Cr alloy". Intermetallics, v.8 (8), p.963-966, 2000.

[2]. Modenesi PJ, Balsamo P, Santana IJ, "High frequency induction welding simulation on ferritic stainless steels". Journal of Materials Processing Technology, v. 179 (1), p. 225-230, 2006.

[3]. Cohen SM, "Replacements for chromium pretreatments as aluminum". Corrosion, v. 51 (1), p. 71-78, 1995.

[4]. Parkhutik VP, Shershulsky VI, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum". Journal of Physics D: Applied Physics, v.25, p.1258-1263, 1992.

[5]. Robert S, Alwitt Boundary Technologies, Inc. Northbrook, IL 60065-0622, USA 2002.

[6]. Evans TE, Hart AC, Skedgell AN, "The Nature of the Film on Colored Stainless Steel". Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol. 5, No. 3, pp. 108-112, 1973.

[7]. Nunes LP, Fundamentos de Resistência à Corrosão, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.

[8]. ARCELORMITTAL. Aço Inox Ferrítico. Disponível em: www.arcelormittalinoxbrasil.com.br. Accesado em julio de 2012.

[9]. Bastidas DM, "High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells". Revista de Metalurgia, v.42, p.425-443, 2006.

[10]. Banas J, Mazurkiewicz A, "The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic–austenitic stainless steels". Materials Science and Engineering, A277 p. 183–191, 2000.

[11]. Jun S, Hongyun B, Xin L, Zhou X, "The effect of copper and molybdenum on pitting corrosion and stress corrosion cracking behavior of ultra-pure ferritic stainless steels". Corrosion Science, v.57, p. 89–98, 2012.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

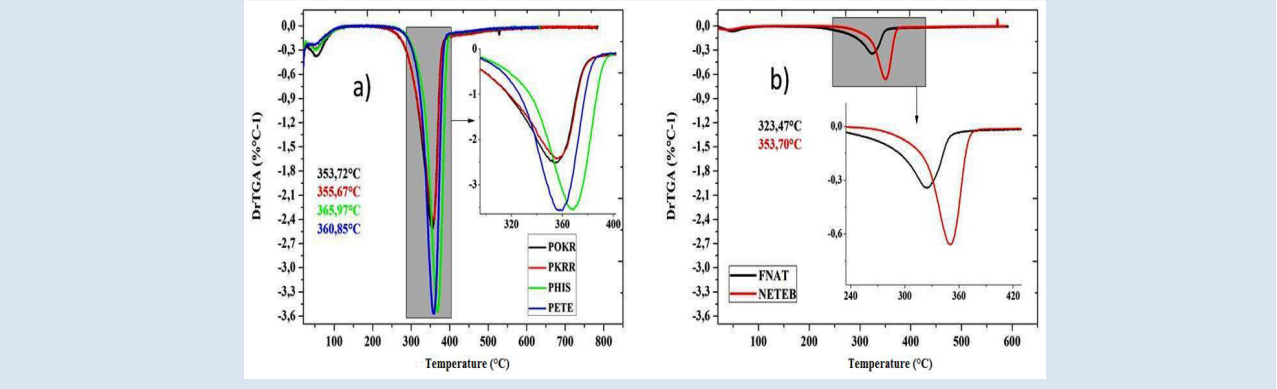
www.rlmm.org

BAMBOO PULP TREATED WITH NaOH AND BENZOPHENONE TETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE AS REINFORCEMENT OF NEW POLYMERICS MATERIALS

Mario Guimarães Junior[1], Kátia Monteiro Novack[2], Vagner Roberto Botaro[3]*

1: Doctoral Candidate in Materials Engineering for REDEMAT/UFOP/CETEC, Department of Electronic, Federal Center of Technological Education of Minas Gerais – CEFET - MG, 55 34 3661 4746, Rua Mario Campos 520, Brazil. 2: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas / Departamento de Química, UFOP-MG (Universidade Federal de Ouro Preto), REDEMAT, Ouro Preto - Minas Gerais, Brazil. 3: Department of Post-graduate Studies in Materials Science, Federal University of São Carlos, UFScar-SP, P.O. Box 3031, Sorocaba –SP, Brazil, 18052-780, REDEMAT, Brazil.

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



ABSTRACT

Bamboo admittedly and engineering material widely used for buildings in several countries. However, lack of good interfacial adhesion, low melting point, and poor resistance towards moisture make the use of natural fiber reinforced composites less attractive. The aim of this work was esterify the refined pulp of bamboo came from kraft industrial pulping, previously treated with sodium hydroxid and organic solvents for the production of less hydrophilic materials. In order to verify the occurrence of reaction, assays of spectroscopy in the region of IV, thermogravimetry, elementary analysis and water absorption were performed. After the reaction, the infrared spectra presented bands related to the ester and carboxylic acid groups, evidencing the exchange of OH groups for ester groups. This test also shows a decrease in the absorbance ratio due to the presence of ester group causing a reduction in the crystallinity index of the sample. These results were proven by the gain in the value of carbon content after the elementary analysis. In the water absorption test, the pulp modified with dianhydride showed the lowest level as compared to other samples. The thermogravimetric analysis also showed a decrease in initial temperature of pulp degradation, as well as decrease in the moisture, facts that proved the efficiency in the modification using dianhidrido BTDA.

Keywords: Polymeric matrices, bamboo pulp, chemical treatment, polymeric composites

PULPA DE BAMBÚ TRATADA CON NaOH Y DIANHÍDRIDO BENZOFENONA TETRACARBOXÍLICO COMO REFUERZO DE NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue esterificar pulpa refinada procedente de bambú industrial kraft, pre-tratados con hidróxido de sodio y disolventes orgánicos para producir materiales menos hidrofílicos. Con el fin de verificar la aparición de reacción de esterificación, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrica, análisis elemental y absorción de agua fueron realizadas. Después de la reacción, el espectro infrarrojo mostró bandas relacionadas con los grupos éster y grupos de ácido carboxílico, que muestra el intercambio de grupos OH por grupos éster. Esta pruebla también mostró una proporción reducida de la absorbancia debido a la presencia del grupo éster causando una reducción en el índice de cristalinidad de la muestra. Estos resultados se corroboraron por un aumento en la cantidad de contenido de carbono después del análisis elemental. En la prueba de absorción de agua, la pulpa modificada con dianhídrido mostró el nivel más bajo en comparación con otras muestras. El análisis termogravimétrica mostró también una reducción en la temperatura de inicio de la degradación de pulpa refinada, así como una disminución en el contenido de humedad, los eventos que demostraron la eficacia de la modificación utilizando BTDA dianhídrido.

Palabras clave: Matrices poliméricas, pulpa de bambú, tratamientos químicos, materiales compuestos poliméricos.

1. INTRODUCTION

The use of natural plant fibers in composites exists since ancient times [1, 2]. However, the use of lignocellulosic fibers, as are known the natural plant fibers in the engineering area, has decreased over time, mainly due to the emergence of new materials. In the last decades, along the increase of pressure from the society and the appearance of new environmental legislations for a more rational use of natural resources, the vegetable fibers returned to be an alternative for various applications, mainly for the plastic industry for they are renewable natural resources and biodegradable [2, 3, 4].

Nowadays, several types of natural fibers have been investigated to be used in composites, including flax, hemp, ramie, sisal, jute, rice husk, rattan, kenaf, rye, piassava, among others [1, 2, 5, 6].

In this context, bamboo, in recent years, has been receiving considerable attention as a substitute for wood and other fibers, because its mechanical properties are very similar [7].

In contrast of the woods, that presents four layers of microfibrils arranged in different thicknesses and orientation angles in the formation of its cell wall, bamboo is made of several layers which alternate in longitudinal and transversal directions, oriented at angles that enhance their values toward the inside of the wall. The absence of anatomical elements in the radial directions and also the features mentioned above makes this grass a functional gradient material (FGM), in others words, a material in which its properties change gradually or continue along a specific direction. Because of anatomical characteristics differentiated, the bamboo does not suffer abrupt changes in their properties, quite the contrary; the properties vary from point to point according to the actual need [8, 9].

These fibers are considered natural polymers, composed, basically of cellulose, hemicelluloses and lignin, which are constituents that contribute differently amongst each other to the mechanical resistance [2, 10, 11, 12].

The application of vegetable fibers as reinforcement allows the acquisition of composite products, which, besides presenting smaller apparent specific mass and higher porosity, present, still, satisfactory values of traction and impact resistance, bigger control of cracking, besides ductile behavior during break [13, 14, 15].

Cellulosic fibers, such as bagasse from sugar cane, sisal, banana, coconut, wood and jute have been incorporated into thermoplastic and thermoset matrices, as reinforcement or load [3, 16, 17, 18].

However, natural fibers present some disadvantages, for example, the low compatibility with the polymeric matrix, due to the presentation of hydrophilic character, while the polymeric matrix has hydrophobic character. This difference in affinity for water results in a low superficial adherence, which prevents the transfer of effective stress, reducing, consequently, the mechanical properties of the composite [19, 20].

To enhance the adherence of the fiber/matrix interface, the natural fibers have to be modified superficially, so that they can interact with the polymeric matrix [21, 22]. By studying different modification methods of sisal fibers, Singha & Thakur [23]; Kumar et al., [24] e Taherzadeh & Karimi [25], argue that the fibers can be modified effectively by chemical substances, such as isocyanates and silanes, and physical treatments, such as plasma and corona discharge.

The alkaline treatment of fibers is one of the low cost possibilities [26]. The effects of mercerization as a treatment to improve the mechanical properties, especially traction resistance to lignocellulosic fibers, have been extensively studied [27].

In this context, the chemical modification of lignocellulosic fibers by esterification reaction with dianhydrides, after mercerization, presented itself as an attractive method for increasing the compatibility of natural fibers with polymeric matrices of high hydrophobic character.

The objective of this work was to modify chemically refined bamboo pulp with dianhydride benzofenonatetracarboxílic, after mercerization and extraction in organic solvents, aiming your use as strengthening agent in polymeric matrices of hydrophobic nature. The final structure of the sample after esterification is show in figure 1.

The changes in the chemical structure of the surface of pulp were evaluated by means of spectroscopic and chemical analyses, while the thermal stability and the cristallinity were determined through thermogravimetric analysis and spectroscopic observations, respectively.

©2014 Universidad Simón Bolívar

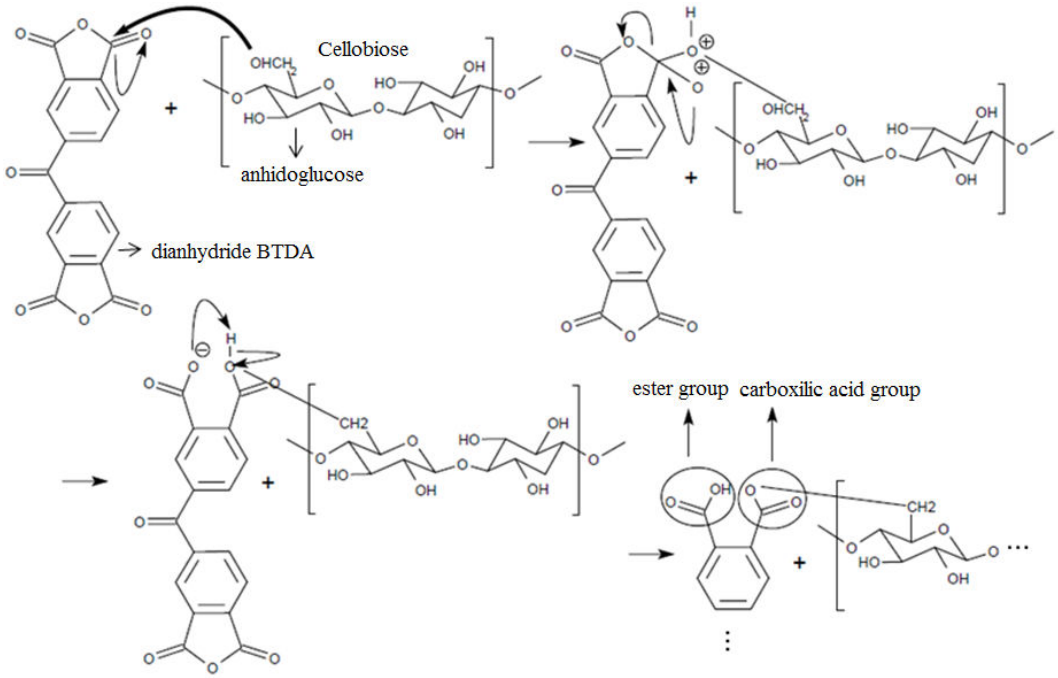


Figure 1. Esterification reaction between the hydroxyl group of the C6 atom of an anhydroglucose unit in cellobiose and BTDA.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Refined Pulp

The refined samples of bamboo pulp from the species *Bambusa vulgaris* Schrad were provided by CEPASA – Celulose e Papel de Pernambuco S/A, located in the city of Jaboatão dos Guararapes. The refined pulps underwent the industrial pulping process known as KRAFT, with screened yield around 46% and KAPPA number between 45 e 55. At the wash exit, the pH varied from 9 to 10, while the ºSR suffered alterations between 60º and 70º after refining and 25 and 30º before the refining, in a disc refiner. The active alkali varied between 16% and 18%.

The bamboo pulp was washed with distilled water and dried in a climatized room for 15 days, at 23 ºC and 65% of relative humidity, aiming at its equilibrium moisture, according to the TAPPI T 257 cm-00 [28] Standard. Following this, the samples were ground in rotor mills and granulometrically classified in a series of Tyler sieves, following the recommendations of the WS Tyler Standard and ASTM 1921 [29].

The mercerization, performed after the extraction process with solvents, was carried out with 2% of NaOH, at room temperature, for a period of 2 hours, washed in distilled water until the complete elimination of alkali. The samples were, then, dried in an oven at 100 ± 5 ºC. After the mercerization, the refined pulp has undergone the process of extraction of organic solvents, followed by its placement in a round-bottomed flask with benzophenone tetracarboxylic dianhydride, used for the esterification reaction, and triethylamin, as a catalyst, plus acetone, as a solvent, for 48 hours, at 55 °C, which was used until suspension the fibrous blanket. The proportion between the reagents was of 1.0 g of pulp to 2.5 g of BTDA and 1.5 mL of triethylamin. After the reaction was concluded, the pulp was washed in acetone in abundance until the removal of unreacted solids adhered and dried in an oven at 100 ± 5 ºC, to constant mass.

The thermogravimetric, elementar and spectroscopic analysis were performed with samples retained in the 60 and 270 mesh sieves, respectively.

2.2 Characterization

The Spectroscopy in the infrared region (4000-400 cm^{-1}) was performed in a Perkin Elmer GX spectrophotometer, operating with the resolution of 16 cm^{-1} and 32 scannings, using KBr pellets, compressed at 10-12 $Kgf.cm^{-2}$.

©2014 Universidad Simón Bolívar

The thermal analyses were performed in a SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA device, from the TA Instruments. The tests were carried out in triplicate and the analysis carried out at temperature of 10 ºC to 630 ºC for the samples treated with sodium hydroxide and submitted to extraction in organic solvents and 10 ºC to 790 ºC for the samples refined and unrefined, with heating rate of 20 ºC.m^{-1}. The natural and esterified samples were analyzed at 10 ºC to 600 ºC with heating rates of 10 ºC.m^{-1}. All tests were carried out under an N_2 atmosphere with a flow of 100 mL.m^{-1}.

Elementar analysis was done in an elementar analyzer EAS VARIO MICRO CHNS-O, using helium as transporter gas at 1020 °C.

The determination of the water absorption of the fibers and pulps, submitted to the process kraft pulping was conducted in accordance to the ASTM D570. Because of the various types of testing described by the standard, chose to determine the water absorption by immersion long up to saturation.

The values of the crystallinity indexes were obtained through the technique of spectroscopy in the infrared region (FTIR), according to methodologies adopted by Nelson & O'Connor [30] and Akerholm et al. [31].

Although has not been subject for discussion in this article, the unrefined and refined pulps were characterized according to their main dimensions and its anatomy, following the standards of IAWA committee [32] and Milanez and Foelkel [33]. After refined the pulp had her size and diameter reduced (2.299 mm x 13.93 µm to 2.098 mm x 11.72 µm), flattened, defibrillated, low degree of collapse and small lumen. There was a decrease in the indices that measure its stiffness, but not enough to make her flexible.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Spectroscopy Analysis in the Infrared Region – FTIR

The decrease of lignin levels, hemicellulose and extractives, resulting in the increase of alpha-cellulose level, was also confirmed after the FTIR test, which also showed a decrease in the absorption of the sample.

Figure 2a present the curve obtained for dianhydride BTDA, while Figure 2b shows the curves obtained for each type of treatment performed. These curves are the results of the vibrations that correspond to the bands of these chemical elements in the range from 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1}.

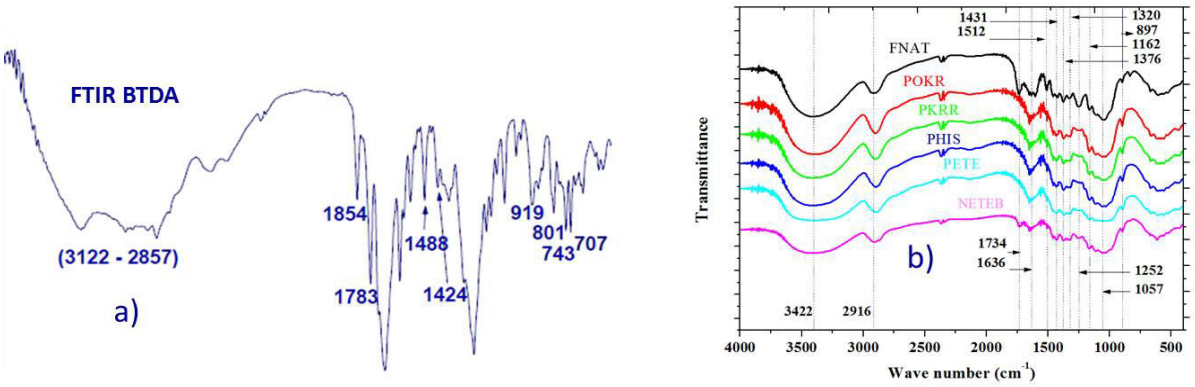


Figure 2. a) Absorption spectrum in the IR region, from 4100 to 400 cm^{-1}, of the BTDA [34]. b) Absorption spectrum in the IR region, from 4100 to 400 cm^{-1}, of the natural fiber samples (FNAT), industrial unrefined kraft pulp (POKR), industrial refined kraft pulp (PKRR), industrial refined kraft pulp, chemically modified with sodium hydroxide (PHIS), industrial refined kraft pulp, chemically modified with sodium hydroxide + ethanol/toluene + ethanol (PETE) and industrial refined kraft pulp, chemically modified with sodium hydroxide + ethanol/toluene + ethanol + dianhydride (NETEB).

The peak of 1734 cm^{-1}, related to the acetyl group and carboxyl group of the xylanes disappeared with the treatments of pulping, refining, mercerization, extraction with organic solvents, confirming the extraction of lignin and extractives from the sample, but reappeared during the esterification treatment,

indicating the incorporation of ester groups in the pulp.

The fall in the values of lignin, hemicelluloses and extractives was also confirmed by the decrease of the 1636 cm^{-1} bands, which represents vibrations in the aromatic skeleton plus stretching (C=O, carbonyl stretching) indicating a decrease in the level of poliosis; 1252 cm^{-1}, which represents asymmetric axial deformation of (=C-O-C$^-$, asymmetric axial deformation ether), common in an aqueous medium where (=C-O$^-$), is present, as in ester and ether; 1376 cm^{-1}, regarding the deformation vibration of the C-H group, due to the removal of polysaccharide of low molecular mass and 1512 and 1431 cm^{-1}, related to the vibration of aromatic groups of lignin, specific of the guaiacyl-type rings.

The decrease of the 3422 cm^{-1} band indicates the success of the esterification reaction in the sample and also in the humidity decrease. The widening of the bands of 897 and 1057 cm^{-1} point to an increase in the values of alpha-cellulose levels, while the increase of the 1162 cm^{-1} band indicates the incorporation of the ester group to the pulp. The little decrease in the 1320 cm^{-1} band (guaiacyl-syringyl lignin ring) occurred, mainly, due to the treatment of mercerization. The 2916 cm^{-1} band, attributed to the symmetric and asymmetric vibrational stretching of the CH_2 e CH_3 from the aliphatic groups, became smaller, due to the removal of hemicellulose.

3.2 Spectroscopy Analysis in the Infrared Region for Crystallinity Index

The results of the absorbance ratios, representing the indexes found in each type of sample, treated and free of treatment ones, are presented in Figure 3, according to the methodologies adopted by Nelson & O'Connor [30] and Akerholm et al., [31]. The ratio between the heights of the bands at 1372 and 2900 cm^{-1} proposed by Nelson and O'Connor as total crystalline index TCI was used to evaluate the infrared (IR) crystallinity ratio. The band 2900 cm^{-1} is the internal standard correction in the sample and does not depend of changes in crystallinity. The 1372 cm^{-1} measures the intensity according to the change in crystallinity. The band at 1429 cm^{-1} is associated with the amount of crystalline structure of cellulose, while the band at 897 cm^{-1} is assigned with the amorphous region in cellulose. The ratio between the areas of the bands at 1429 and 897 cm^{-1} are used as a lateral order index (LOI). Considering the chain mobility and bond distance, the hydrogen bond intensity (HBI) of cellulose is closely related to the crystal system and the degree of intermolecular regularity, that is, crystallinity [35, 36, 37]

In this sense, it is implied that the crystalline region of the native cellulose presented stage β, to the detriment of stage α, when submitted to the processes of industrial pulping and refining and, also, mercerized with sodium hydroxide, as there were gradual raises in the crystallinity indexes of the samples according to removal of parts amorphous without the consequent degradation of the same. These characteristics inherent to cellulose I type β may have possibly occurred in the stage of industrial pulping, as reported by Tserki et al., [38] e Hult et al., [39], which might have happened due to electrostatic interactions amongst cellobiose units that provoked a more favorable alignment to the formation of hydrogen bonds that stabilized the charges of the molecule.

With regard to the decrease in the values of the refined samples' crystallinity indexes, treated with organic solvents, it is believed that has occurred, according to the utilized methodology a penetration of the solvents in the samples and the entry of new functional groups on the polymer chains, in the case of modification with dianhydride, provoking the rearrangement of the packing of native cellulose chains, aligned in parallel, for cellulose II, where the chains are antiparallel. The material had its chains of polysaccharide expanded and rearranged, which culminated in a greater amount of less organized material, as well as the consequent fall in the pulp's crystallinity [40]. Siqueira [41] commented that the esterification increases the amorphous part of the sample, reducing therefore, the crystallinity of the same.

In a way, the lignin that acted as a kind of glue that unites the beams was removed with the treatments, easing the penetration of reagents and their access to the hydroxyl groups. Oliveira and Frollini [42] found similar behavior when modifying sisal fibers with ultrasound.

Tserki et al., [38] and Karnitz Junior et al., [43] obtained the same results by treating the surface of other lignocellulosic fibers, using other types of dianhydride.

©2014 Universidad Simón Bolívar

The increase in value of crystallinity index after the refining process may have occurred for several situations, among them: a) the insufficient amount of hemicellulose, which, according to Cláudio-da Silva [44], potentiates the external fibrillation in detriment of internal, since the presence of hemicellulose in the cell wall, which is hydrophilic, is essential for the occurrence of internal fibrillation and reduction in crystallization. These factors contribute to the occurrence of the decrease in the crystallinity index. Somehow industrial process of refining and pulping altered the critical value of the hemicellulose content, prioritizing the external fibrillation, b) The fibers with thick wall, such as case, have resisted to external fibrillation [45], c) The decrease in the value of diameter of the lumen and in the value of the cell wall thickness, after refining, as well as the reduction in number of pores formed in the amorphous regions, identified after anatomical analizes, and recommended by Lindstron and Carlsson [46], may have contributed e d) the drying occurred during the tests may have contributed to the growth of crystallites becoming the samples more crystalline, as stated by Nazhad and Paszener [47].

Since the crystallinity index relates to water absorption of lignocellulosic samples, it may be affirmed that occured a decrease in hydrophilicity of pulp chemically modified with the dianhydride used, since there has been an increase in the crystallinity index the same. Microfibrils with the highest crystallynity indexes have strong hydrogen bonds or cellulose-cellulose between the same, which prevent or hamper its swelling.

3.3 Thermogravimetry

The thermogravimetric analysis curves (TGA), in nitrogen atmosphere, of the samples submitted to the industrial process of kraft pulping of the refined pulp, the refined pulp modified with sodium hydroxide and the refined pulp modified with sodium hydroxide and organic solvents (ethanol/toluene) are found in figure 4(a), while figure 4(b) presents the results of the analysis for the natural fiber and refined pulp modified with sodium hydroxide and organic solvents (ethanol/toluene) + BTDA dianhydride. By virtue of more rigorous and detailed monitoring promoted by modification of pulp with dianhydride, the heating rate of 10 °C.min^{-1} for natural fiber (FNAT) and modified pulp (BTDA) was used.

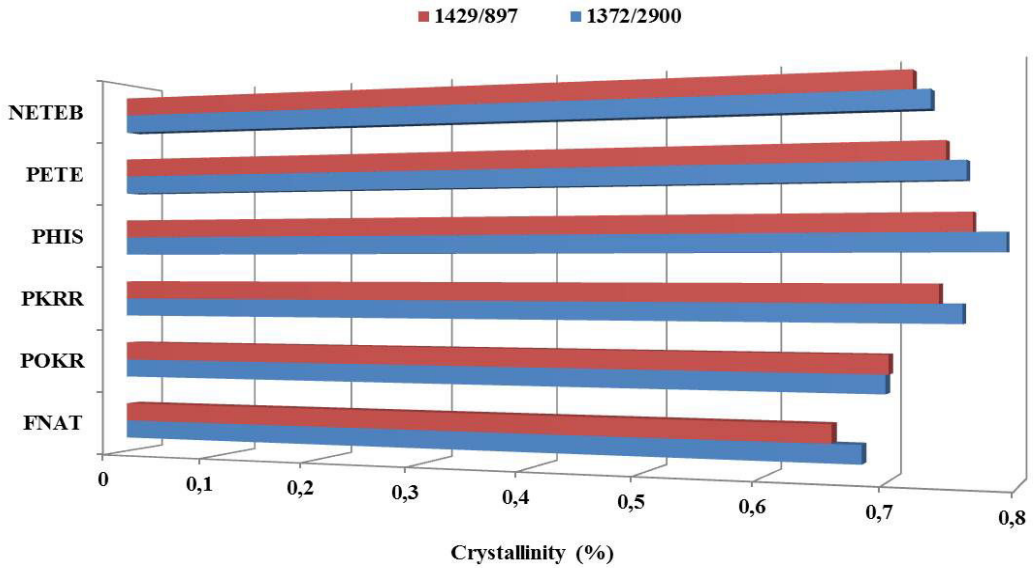


Figure 3. Crystallinity index of refined and unrefined fibers and pulps of *Bambusa vulgaris schrad,* with and without chemical modifications. Results obtained indirectly through analysis of absorption spectroscopy in the infrared region, according to Nelson & O'Connor[45] and Akerholm et al.[46] FNAT: natural fiber; POKR: unrefined pulp; PKRR: refined pulp; PHIS: refined pulp treated with NaOH at 2%; PETE: refined pulp treated with NaOH at 2% and submitted to extraction with organic solvents; NETEB: refined pulp treated with NaOH at 2% + extraction with organic solvents + esterification with dianhydride.

©2014 Universidad Simón Bolívar

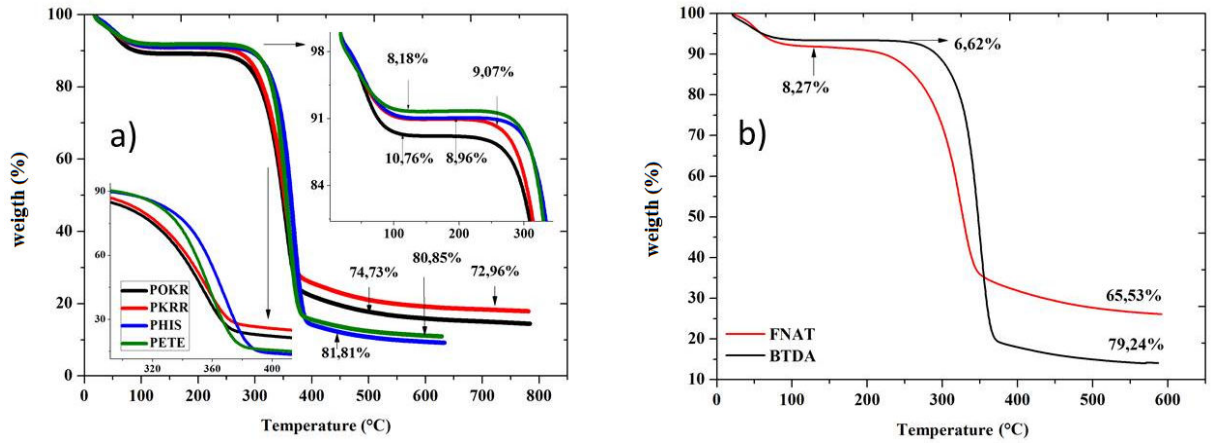


Figure 4. TGA Curves of modified and not-modified *Bambusa vulgaris* Schrad samples. 3(a) – Heating rate of 20 °C.min^{-1} (POKR, PKRR, PHIS e PETE); 3(b)- Heating rate of 10 °C.min^{-1} (FNAT e NETEB). All samples tested in N_2 atmosphere under a flow of 100mLmin^{-1}.

In general, the fibers presented a similar thermal behavior. The TGA curves displayed in Figure 4 showed an average decrease in mass of approximately 9% at 100 °C, for all the samples of modified and not-modified *Bambusa vulgaris* schrad. This loss of mass corresponds to the water evaporation of the samples. Between the temperatures of 105 °C and 275 °C, the samples presented little loss of mass, indicating thermal stability up to 275 °C.

It has been also observed a difference with respect to the mass loss of the modified samples and the natural sample from around 330 to 415 °C, and all samples of *Bambusa vulgaris* Schrad presented greater loss than the natural samples. The difference in percentage of the products derived from the pyrolysis, as the atmosphere used in the test was N_2, was attributed to the difference of the natural fiber's composition, regarding the remaining samples.

Oliveira & Frollini [38] researching the modifications in fibers in order to use them in composites, found, for sisal fibers, a decomposition start temperature at 250 °C. In this study, by chemically treating refined pulps of bamboo, it was found, after a treatment with sodium hydroxide at 2%, for 2 hours, a decomposition start temperature of 275 °C, a value that is higher than the one found in literature for several types of fibers.

in derivative thermogravimetry, the first derivative of the mass change with respect to temperature is recorded as a function of time or temperature. The resulting curve consists of a series of peaks instead of a stepwise curve, if the mass change takes place in more than one step. The maxima of the DTG curve represent the inflection points, where the rate of mass change is maximum. The data are displayed in a more visually accessible manner. Besides, the DTG curve provides ready information about the temperature at which the rate of mass change is maximum. In a TG curve, if the subsequent changes are very close to each other, the different stages cannot be easily distinguished. But, the DTG curve provides sharp maxima corresponding to different stages and hence they can be easily differentiated. It indicates precisely the temperature corresponding to the beginning and the end of a mass change.

The DTG curves confirmed the data found in the TGA analysis, suggesting two degradation stages for all the samples analyzed. In all cases, an initial peak between 28 and 90 °C occurred, which corresponds to the elimination of water in the samples. The lowest percentage of humidity loss in the esterified pulp, when compared to other pulps and also the natural fiber, may be attributed to the greater hydrophobic character, acquired by the fibers modified with BTDA, due to the reaction of esterification. There was a difference of approximately 20%, on average, in the indexes water absorption between the modified pulp (BTDA) and natural fibers (FNAT).

The natural fiber presented a second decomposition peak with maximum at 323.47 °C, attributed to the depolymerization, deacetylation and dehydration of hemicelluloses and rupture of α and lignin β aryl-alkyl-ether bonds, with stabilization at 560 °C and loss of mass of 65.53%. The fiber samples after

©2014 Universidad Simón Bolívar

industrial kraft pulping and refining processes presented main decomposition peaks with maximum at 353.7 ºC and 355.6 °C and stabilization at 589.1 and 598.9 °C, respectively, with mass losses of 74.7 and 72.9%, in that order. The main peaks of mass loss are presented with maximum at 365.9 °C, stabilization at 610.3°C and 81.8% of mass loss for the sample treated and modified with NaOH at 2%, and at 360.8 °C, with stabilization at 586.7 °C and 80.7% of mass loss for the samples treated with organic solvents. The sample modified with dianhydride, through the process of esterification presented a second decomposition peak with maximum at 353.7 °C, stabilization at 569.6 °C and 79.2% of mass loss. Figure 5 shows the results found for the DTG tests.

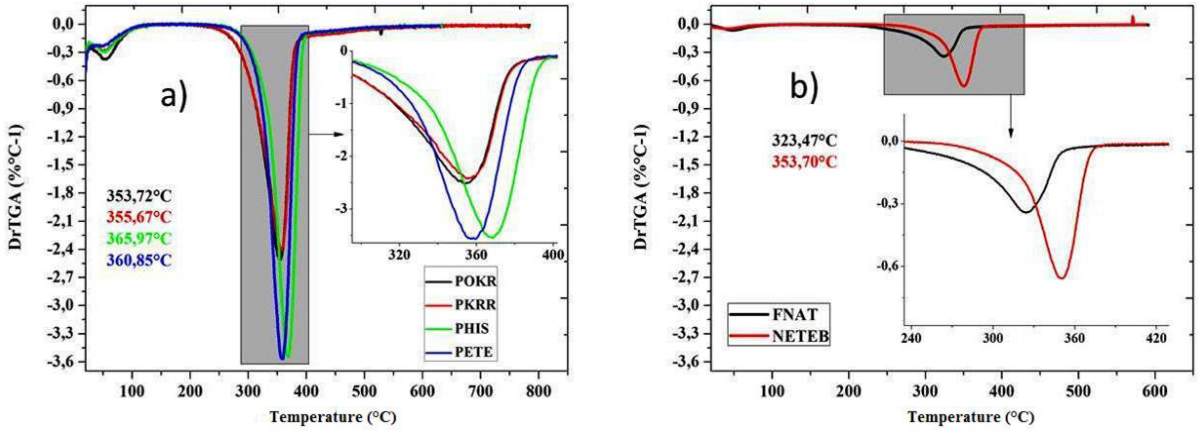


Figure 5. DTG Curves of modified and unmodified *Bambusa vulgaris schrad* samples. 4(a)- Heating rate of 20 °C.min^{-1} (POKR, PKRR, PHIS e PETE); 4(b)- Heating rate of 10 °C.min^{-1} (FNAT e NETEB). All samples tested in N_2 atmosphere under a flow of 100mL.min^{-1}.

Despite exhibiting more hydrophobia, the samples modified with organic solvents and dianhydride presented themselves as less thermally stable, due to the changes in their chemical structures, which made them more prone to degradations at low temperatures, fact that is confirmed by the introduction of ethanol/toluene and the ester group. It is believed that the reduction in the crystallinity indexes of the samples, provoked by the reagents, may have enhanced this reduction in thermal stability.

3.4 Elementary analysis – CHNS-O

Table 1 shows the result of elementar analysis made with bamboo samples. It is possible to observe a clear increase on carbon and hydrogen contents of the refined pulp modified with BTDA dianhydride, thus proving the efficiency in the modification of the pulp surface, becoming less hydrophilic. The modification caused an increase of the molecular mass of the fiber walls, which compounds the pulp in function of the esterification reaction, which was caused by the increase of carbon content, becoming more compatible with polymeric matrices of hydrophobic character. In the esterification reaction of cellulose the replacement of hydroxyl groups by ester groups causes an increase in carbon content [48, 49]. The increase in carbon content during the esterification reaction is according with the FTIR analysis, which indicated carbonyl stretching at 1734 cm^{-1} due to the formation of the ester group.

In this sense, Gatenholm & Gellerstedt [50] comment that besides reacting with hydroxils (OH) of celluloses chains, it is also suggested that esterification reactions of lignocellulosic fibers may occur with hydroxyls of hemicelluloses and lignin molecules, present in the fibers that compound bamboo pulp, forming esters derivatives. It also was observed that OH groups of these molecules (lignin and hemicellulose) also were available to take part in the esterification. It is estimated that the increase on nitrogen content is related to triethylamine, which despite being used only as catalyst in the process, eventually took part in the reaction due to the basic character of amine and hydrogen acid in the final product.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Table 1. Elementary analysis of the fiber, refined and without refining pulps of *Bambusa vulgaris* Schrad chemically treated and free from treatments (mean values).

Treatm.	*N(%)*	*C(%)*	*H(%)*	*S(%)*	*O(%)*
FNAT	0.04 (9.75)	45.63 (3.55)	6.75 (4.64)	0.04 (20.15)	47.54 (1.21)
POKR	0.03 (9.52)	44.25 (3.17)	6.57 (3.79)	0.03 (23.63)	49.12 (1.15)
PKRR	0.03 (9.20)	43.02 (3.65)	6.44 (4.22)	0.04 (25.6)	50.47 (1.12)
PHIS	0.02 (9.49)	42.41 (3.73)	6.39 (4.34)	0.09 (23,07)	51.09 (0.92)
PETE	0.02 (9.32)	42.14 (3.49)	6.37 (4.63)	0.08 (21.36)	51.39 (1.36)
NETEB	0.05 (8.40)	43.02 (3.94)	6.44 (4.04)	0.07 (20.31)	50.42 (1.26)

N(%): Nitrogen content; **C(%)**: Carbon content; **H(%)**: Hydrogen content; **S(%)**: Sulfur content; **O(%)**: Oxygen content; **NOTE**: Values in brackets refer to variation coefficients VC (%). **FNAT**: natural fiber; **POKR**: pulp without refining; **PKRR:** refined pulp; **PHIS:** refined pulp treated with NaOH 2%; **PETE:** refined pulp treated with NaOH 2% and submitted to extractions with organic solvents; **NETEB:** refined pulp treated with NaOH 2% + extraction with organic solvents + esterification with dianhydride.

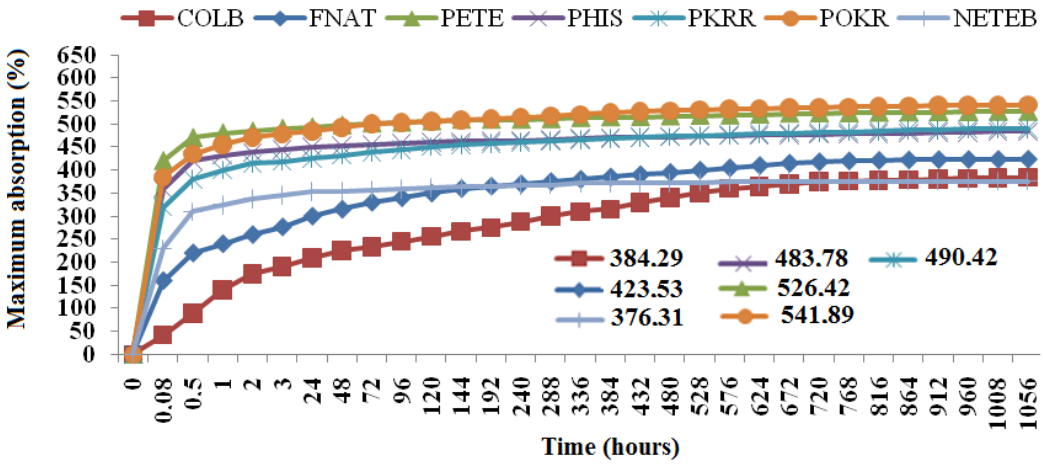


Figure 6. Comparative graphic of maximum absorption of water from the culm, culm fiber and unrefined pulps and refined unmodified and chemically modified *Bambusa vulgaris* Schrad. **COLB**: culm of bamboo; **FNAT**: natural fiber; **POKR**: pulp without refining; **PKRR:** refined pulp; **PHIS:** refined pulp treated with NaOH 2%; **PETE:** refined pulp treated with NaOH 2% and submitted to extractions with organic solvents; **NETEB:** refined pulp treated with NaOH 2% + extraction with organic solvents + esterification with dianhydride.

It is also possible to observe an increase in the carbon percentage for the pulp modified with dianhydride in relation to the pulp treated with organic solvents. This result confirms the improvement of carbon percentage in the esterified pulp. Another important observation is related to the hydrogen content of refined pulp treated with NaOH, equal to 42.41%. It is observed that in relation to the previous treatment, there was a reduction of about 1.5%. it is estimated that the treatment have broken the extensive hydrogen bonds of the lignocellulosic structure, making the hydroxilic groups more accessible for esterification reactions.

3.5 Analysis of the maximum water absorption

Figure 6 shows the percentage of water absorption of samples of *Bambusa vulgaris* Schrad in function of time in accordance with the type of process they were subjected. The water absorption is an

©2014 Universidad Simón Bolívar

important feature of composites systens reinforced by vegetables fibers, since it evaluates the potential of these composites for specific final applications. Generally, the water absorption occurs due to the hygroscopic and hydrophilic nature of the natural fibers.

Water absorption tests are useful to evaluate different methods of surface modification in these fibers. The high water absorption by the natural fibers may cause a decrease of mechanical properties, favoring the biodegradability and changes in fiber dimensions. Were observed high values of maximum absorption refering to unrefined fiber (POKR) and modified pulp with solvents (PETE) regarding natural fiber (FNAT). The pulp esterified (NETEB) submitted a absorption index lower than that of natural fiber. The treatment of the pulp with dianhydride was the cause for this decrease, since the ester groups formed after the modification are highly hydrophobic.

Another important conclusion is that the refining operation has been performed in aqueous solution with a pH between 9 and 10 since the literature suggests moderately alkaline pH, more precisely between 7 and 8, as Ferreira [51] and Uesaka [52]. This difference may contribute in reducing the absorption index and porosity of the pulp, since the surface tension should always be greater than the amount of cations present in the pulp so that there is swelling of the samples [53]. Ferreira [51] and Clark [54] contend that the increased crystallinity index reflects in a larger inaccessibility of the hydroxyl groups harming the swelling, and consequently the absorption of water.

This information is according to the results obtained after the refining process and treatment with sodium hydroxide, which have achieved elevations in their crystallinity index. The graphs concerning refined and unrefined pulps exhibit the same behavior, ie, high values of absorption at first with few variations in absorption over time. Opposite behavior was observed by the fiber and the stem Talisca. The samples presented a characteristic gradual absorption throughout most of the time with stabilizing trend more delayed in their absorption. All samples exhibit a logarithmic behavior to their respective absorption curves with R^2 values around 0.97 for fibers and slivers and 0.63 for pulp. This difference is just in the initial stage where the pulps exhibit a more linear behavior in relation to the natural fiber.

4. CONCLUSIONS

There was a difference of approximately 20%, on average, in the indexes water absorption between the modified pulp (BTDA) and natural fibers (FNAT). The start decomposition temperature also decreased due to the incorporation of the ester group, which caused an improvement of carbon content in the final structure of the lignocellulosic material. Infrared spectra showed bands relative to the ester and carboxylic acid groups, evidencing the exchange of OH by ester groups in the cell wall of the material. Results showed the efficiency of the use of benzophenone tetracarboxylic dianhydride as crosslinker agent in the modification of superficial chemical composition of the bamboo refined pulp, becoming less hydrophilic and more adequate to be used as reinforcement agent in polymers of apolar nature, as has already been done with acetic anhydride in the process known as acetylation. The test of maximum water absorption performed in the samples, confirms definitively that modification with dianhydride was a success. 376.31% of maximum water absorption was the lowest value found among all samples tested.

5. REFERENCES

[1]. Chawla, K. K. **"**Composite Materials: Science and Engineering". 1st Ed. New York, Springer-Verlag, 1987, 292p.

[2]. Taj, S.; Munamar, A. M.; Khan. S. "Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites". Proceedings of the Pakistan Academy of Science, 2007; 44: p. 129-144.

[3]. Chattopadhyay, S. K.; Khandal, R. K.; Uppaluri, R.; Ghoshal, A. K. "Bamboo Fiber Reinforced Polypropylene Composites and Their Mechanical, Thermal, and Morphological: Properties". Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119: p.1619-1626.

[4]. Lopez, L. F.; Correal, J. F. "Exploratory study on the glued laminated bamboo *Guadua angustifolia* kunt as a structural material". Maderas: Ciencia y Tecnologia, 2009, 11: p.171-182.

[5]. Mengeloglu, F.; Karakus, K. "Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic Composites". Sensors, 2008, 8: p.500-519.

[6]. Dhakal, H.; Zhang, Z.; Richardson, M. "Effect of

©2014 Universidad Simón Bolívar

Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites". Composites Science and Technololy, 2007, 67: p.1674-1683.

[7]. Kushwaha, P. K.; Kumar, R. "Influence of Chemical Treatments on the Mechanical and Water Absorption Properties of Bamboo Fiber composites". Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011, 30: p.73-85.

[8]. Bruck, A.; Evans, J. J.; Peterson, M. L. "The role of mechanics in biological and biologically inspired materials". Experimental mechanics, 2002, 42: p.361-371.

[9]. Amada, S.; Ichikawa, Y.; Munekata, T.; Nagase, Y.; Shimizu, H. "Fiber texture and mechanical structure of bamboo". Composites part B, 1997, 28: p.13-20.

[10]. Zou, L.; Jin, H.; Lu, W.; Li X. "Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers". Materials Science and Engineering C, 2009, 29: p.1375-1379.

[11]. Rao, K. M. M.; Rao, K. M. "Extraction and Tensile Properties of Natural Fibers: Vakka, Date and Bamboo". Composite Structure, 2007, **77**: p.288-295.

[12]. Bledzki, A. K.; Gassan, J. "Composites reinforced with cellulose based fibers". Progress Polymer Science, 1999, 24; p.221-274.

[13]. Kumar, V.; Kushwaha, P. K.; Kumar, R. "Impedance-Spectroscopy Analysis of Oriented and Mercerized Bamboo Fiber-Reinforced Epoxy Composite". J Mater Sci, 2011, 46: p.3445-3451.

[14]. Sen, T.; Reddy, H. N. J. "Applications of Sisal, Bamboo, Coir and Jute and Natural Composites in Structural Up Gradation. International Journal of Inovation". Management and Technology, 2011, 2: p.186-191.

[15]. Chandramohan, D; Marimuthu, K. A. "Review on Natural Fibers". International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences, 2011, 8: p.194-206.

[16]. Prasad, A. V. R.; Rao, K. M.. "Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced Polyester Composite: Jowar, Sisal e Bamboo". Materials and Design, 2011, 32: p.4658-4663.

[17]. Islam, M. N., Rahman, M. R.; Haque, M. M.; Huque, M. M. "Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites". Composites Part A, 2010, 41: p.192–198.

[18]. Bertoti, A. R.; Luporini, S.; Esperidião, M. C. A. "Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers". Carbohydrate Polymers, 2009, 77: p.20-24.

[19]. Habibi, Y.; El-Zawaway, W. K.; Ibrahim, M. M.; Dufresne, A. "Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues". Escole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.

[20]. Troedec, M. L.; Sedan; D.; Peyratout, C.; Bonnet, J. P.; Smith, A.; Guinebretiere, R.; Gloaguen, V.; Krausz, P. "Influence of Various Chemical Treatments on the Composition and Structure of Hemp Fiber". Composites: Parte A, 2008, 39: p.514-522.

[21]. Liu, L.; Wang, Q.; Xia, Z.; Yu, J.; Cheng, L. "Mechanical Modification of Degummed Jute Fibre for High Value Textile and Uses". Ind. Crop. Prod, 2010, 31: p.43-47.

[22]. Weyenberg, V.; Truong, T.; Vangrimde, C. B.; Verpoest, I. "Improving the Properties of UD Flax Fibre Reinforced Composites by Applying an Alkaline Fibre Treatment". Composites Part A - Applied Science and Manufacturing, 2006, 37: p.1368-1376.

[23]. Singha, A. S.; Thakur, V. K. "Morphological, Thermal, and Physicochemical Characterization of Surface Modified Pinus Fibers". International Journal of Polymer Anal. Charact, 2009, 14: p.271–289.

[24]. Kumar, P.; Barret, D. M.; Delwiche, P.; Stroeve, M. J. "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production". Ind. Eng. Chem. Res, 2009, 48: p.3713-3729.

[25]. Taherzadeh, M. J.; Karimi, K. "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review". Int. J. Mol. Sci, 2008, 9: p.1621-1651.

[26]. Razera, I. A. T.; Frollini, E. "Composite based on jute fibers and phenolics matrices: properties of fibers and composites". Journal of Applied Polymer Science, 2004, 9: p.1077-1085.

[27]. Sanchez, S. E. M.; Cavani, C. S.; Leal, C. V.; Sanchez, C. G. "Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades". Polímeros. 2010, 20: p.194-200.

[28]. TAPPI – Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industr. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom. 2001.

[29]. ASTM D 1921 Standards Test Methods for

Particle Size (Sieve Analylis) of Plastic Materials, Philadelphia (EUA): Americam Society For Testing And Material Standards. 2001.

[30]. Nelson, M. L.; O'connor, R. T. "Relation on certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I: Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose". Journal of Applied Polymer Science, 1964, New Orleans, 8: p.1311-1324.

[31]. Akerholm, M.; Histerstoisser, B.; Salmen, T. "Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FTIR spectroscopy". Carbohydrate Research, 2004, 339: p.569-578.

[32]. International Association of Wood Anatomy – IAWA - List of microscopic features for wood identification. IAWA Bulletin, Leiden, 1989, 10: p.226-332.

[33]. Milanez, A. C.; Foelkel, C. E. B. "Processo de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de eucalipto". In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 14. 1981, São Paulo. Anais**...** São Paulo: ABCTP 9 p.37-110. 1981.

[34]. Oliveira, V. A. "Síntese e caracterização de géis de acetato de celullose reticulados com dianidrido piromelítico e dianidrido do ácido 3,3', 4,4' benzofenona tetracarboxílico". 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 2008.

[35]. Carrilo, F.; Colom, X.; Suñol, J. J.; Saurina, J. "Structural FTIR analysis and termal characterization of lyocell and viscose-type fibres". European Polymer Journal, 2004, 40: p.2229-2234.

[36]. Akerholm, M.; Hinterstoisser, B.; Salmén, L. "Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FTIR spectroscopy". Carbohydrate Research, 2004, 339: p.569-578.

[37]. Oh, S.Y.; Yoo, D. I.; Shin, Y.; Seo, G. "FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbón dioxide". Carbohydrate Research, 2005, 340: p.417-428.

[38]. Tserki, V.; Zafeiropoulos, F. S.; Panayiotu, C. A. "Study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibers". Composites Part A – Applied Science and manufacturing, 2005, 36: p.1110-1118.

[39]. Hult, E.; Larsson, P. T.; Iversen T. "Cellulose fibril aggregation – an inherent property of kraft pulps". Polymer, 2001, 42: p.3309-3314.

[40]. Sousa, K. S.; Airoldi, C. Termoquímica da Interação de cobre em quitosana quimicamente modificada com anidrido succínicoe etilenodiamina. In: IV SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA. Natal, Brasil. 2007.

[41]. Siqueira, G. A. F.. "Produção e caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas". 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 2006.

[42]. Oliveira, F.; Frollini, E. "Sisal fibers modified with sodium lignosulphonate: improvement of adhesion between fibers and phenolic type matrices". In: 26th Polymer Processing Society, Banff. 26th Polymer processing society. 2010.

[43]. Karnitz Junior, O.; Gurgel, L. V. A.; Freitas, R. P.; Gil, L. F. "Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA diahydride (EDTAD)". Carbohidrate Polymers, 2009, 77: p.643-650.

[44]. Cláudio-da-Silva jr, E. "Chemical pulp beating related to fiber structure". Thesis (Doctor of Philosophy), State University of New York, Syracuse, New York. 1981.

[45]. Paavilainen, L. "Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterization of softwood sulphate pulp, Paperi ja Puu". Paper and Timber, 1993, 75: p.343-351.

[46]. Lindstrom, T.; Carlsson, G. "The effect os chemical environmental on fiber swelling". Svensk Papperstidining, 1982, 3: p.4-20.

[47]. Nazhad, M.; Paszner, L. "Fundamentals of strenght loss in recycled paper". Tappi Journal, 1994, 77: p.171-179.

[48]. Brum, S. S.; Oliveira, L. C. A.; Bianchi, M. L.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. K.; Carvalho, K. T. G. "Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador". Polímeros, 2012, 22: p.447-452.

[49]. Abreu, A. L. "Modificação química de Resíduo lignocelulósico para preparação de compósito". 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 2011.

[50]. Gatenholm , P.; Gellerstedt, F. "Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups". Cellulose, 1999, 6: p.103–121.

[51]. Ferreira, P. J. T. "Estudo de pastas kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira". 2000. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

[52]. Uesaka, T. Determination of fiber-fiber bond properties, Mark, R. E. (Ed.), "Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard". Marcel Dekker, New York: Basel, 2: 379-402 (1984).

[53]. Guimarães Junior, M.; Novack, K. M..; Botaro, V. R.; Protásio, T. P.; Couto, A. M. "caracterização físico-química de fibra e polpas de bambusa vulgaris schrad para utilização em compósitos poliméricos". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2013, 33: p.33-42.

[54]. Clark, J. D. A. "Pulp technology and treatment for paper". 2ª ed. San Francisco: Miller Freeman Publications Inc. San Francisco, 752p. 1985.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

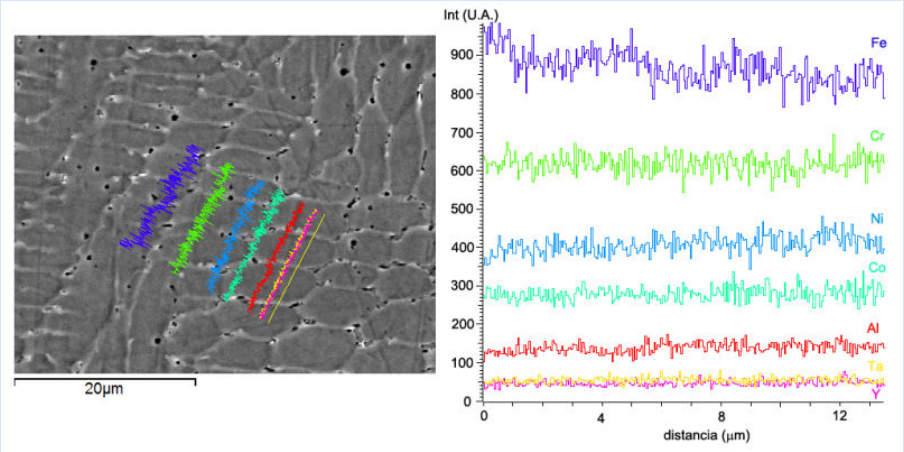
www.rlmm.org

ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE NiCoCrAlYTa PROYECTADOS POR LÁSER SOBRE LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L

Juan C. Pereira F.[1], Juan J. Candel B.[2], José M. Amado P.[3], Vicente Amigó B.[2]*

1: Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.
2: Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.
3: Departamento de Ingeniería Industrial II, Universidade da Coruña, Campus Ferrol, España.

**e-mail: jpereira@uc.edu.ve*



RESUMEN

En este estudio se ha evaluado recubrimientos de NiCoCrAlYTa depositados sobre AISI 316L mediante la técnica de deposición láser (*laser cladding*), con diferentes parámetros de proceso (caudal de polvo aportado, velocidad de avance y potencia del láser), con la finalidad de analizar la influencia del procesado sobre la geometría, microestructura y propiedades del recubrimiento. Se ha medido las dimensiones de los recubrimientos mediante microscopía óptica y análisis de imágenes, y se ha estudiado la microestructura, variación de composición química y de microdureza, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los recubrimientos obtenidos presentan una adecuada relación de aspecto geométrica y no presentan macro defectos importantes, existe una buena unión metalúrgica con el sustrato, con una adecuada área de dilución; no obstante, existe una estructura dendrítica columnar no homogénea que depende del procesado láser. Se ha observado que la dureza en la zona próxima a la superficie del recubrimiento duplica la dureza del sustrato. Los microanálisis por EDS evidencian la disolución y mezcla de elementos químicos relevantes como el Fe, Co, Al y Ta con el Ni-Cr, que generan una variación gradual entre sustrato y recubrimiento que influye en el endurecimiento observado en la intercara del recubrimiento.

Palabras Claves: NiCoCrAlYTa, proyección láser, recubrimiento, AISI 316L

GEOMETRIC AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF LASER CLAD NiCoCrAlYTa COATING ON STAINLESS STEEL AISI 316L

ABSTRACT

In this work, the NiCoCrAlYTa Alloy was deposited by laser cladding with different processing parameters (flow rate of powder supplied, feed speed and laser power), in order to analyze the effects of processing on the geometry, microstructure and properties of the coating. We have measured the dimensions of the tracks by optical microscopy and computer image analysis. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy microanalysis (EDS) have been used to analyze the microstructure, chemical composition and microhardness variations. The coatings exhibit good geometric aspect ratio without cracks and macro pores, and a good metallurgical bond with the substrate through the dilution zone was obtained; yet there is no a homogeneous columnar dendrite structure that depends on the processing laser. It has been observed that the surface hardness of the coating is twice that of the substrate hardness. The EDS microanalysis evidenced the dilution and mixing of relevant chemical elements such as Fe, Co, Al and Ta with Ni-Cr, generating a gradual variation between substrate and coating which influences the hardening observed at the interface.

Keywords: NiCoCrAlYTa, laser cladding, coating, AISI 316L

Recibido: 30-04-2013 ; **Revisado:** 05-06-2013
Aceptado: 18-06-2013 ; **Publicado:** 17-07-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 209-217

1. INTRODUCCIÓN

Los componentes aeronáuticos se protegen con capas barrera de aleaciones MCrAlY (donde M=Ni, Co, Fe o combinaciones entre ellas). Las superaleaciones base níquel del tipo NiCoCrAlY son ampliamente usadas como recubrimiento de piezas y como capa de unión entre sustrato y recubrimientos cerámicos [1], debido a su buena adherencia, alto módulo de elasticidad y resistencia, y a su buena resistencia a la oxidación a alta temperatura, por ello se usan cada vez más en componentes mecánicos dentro de los modernos motores de turbina de gas [2]. La aleación NiCoCrAlYTa está constituida por grandes cantidades de Cr y Co con pequeñas adiciones de Ta, que proporcionan el endurecimiento por solución sólida. Estos efectos son bastante estables, actuando en los bordes de grano como frenos en el avance de las dislocaciones, lo que provoca la resistencia a la termofluencia típica de éstas aleaciones [3].

El *laser cladding* (LC) es una técnica de manufactura flexible que permite depositar cordones y también recubrimientos densos, capa a capa sobre superficies complicadas [4], con la finalidad de realizar reparaciones en componentes de alto coste, así como también incrementar la vida en servicio de componentes sometidos a desgaste o a altas temperaturas. En el proceso de deposición por láser coaxial el polvo metálico se inyecta en una piscina de masa fundida producida por un haz láser de alta intensidad. La microestructura y microdureza obtenida en recubrimientos láser de aleaciones NiCoCrAlY sobre sustratos de Ti-6Al-4V y sobre superaleaciones de base níquel han sido estudiados [5,6], encontrándose una microestructura con matriz austenítica γ-Ni y dendritas celulares de otra fase, la cual depende de la composición química del polvo empleado. En recubrimientos con aleaciones NiCoCrAl que tienen similar composición química que el sustrato, la solidificación comienza por crecimiento epitaxial [7], el recubrimiento obtenido tendrá la misma orientación cristalográfica que el sustrato si el crecimiento se mantiene columnar durante todo el proceso de solidificación [8], sin embargo, cuando la aleación de revestimiento tiene una composición diferente a la del sustrato, el crecimiento epitaxial puede ser imposible debido a la nucleación y crecimiento de una fase diferente [6]. Para lograr un adecuado recubrimiento con ésta técnica se deben controlar diversos parámetros en el proceso, tales como: la potencia del láser, velocidad de avance del cabezal, caudal de polvo aportado y gas de protección. Todas estas variables influyen en la geometría y calidad del recubrimiento obtenido, la adherencia con el sustrato y la dilución de los elementos presentes [9], sin embargo, no existen publicaciones relevantes que muestren la influencia de los parámetros del procesado láser en la obtención de recubrimientos con la aleación NiCoCrAlYTa. Por esto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la geometría, microestructura, disolución de elementos químicos con el sustrato y la microdureza obtenida en recubrimientos con esta aleación, con miras a obtener los parámetros adecuados para su proyección mediante láser coaxial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y equipamiento láser

Se ha empleado como sustrato un acero inoxidable austenítico del tipo AISI 316L laminado en frío de 3 mm de espesor. El polvo NiCoCrAlYTa empleado es un material prealeado, suministrado por Sulzer Metco (Amdry 997), que se compone principalmente de Ni con 23% de Co, 20% Cr, 8,5% Al, 4,5% Ta y 0,6% Y. Con tamaño de partícula de -38 µm. Los recubrimientos se han obtenido empleando una fuente láser de estado sólido Nd:YAG en modo continuo con una potencia máxima de 2,2 kW y una longitud de onda de 1064 nm, potencias (P) de 1,0 y 1,2 kW se han utilizado en este estudio. El haz es conducido hasta la zona de trabajo a través de fibra óptica de 0,8 mm. La distancia al plano de trabajo se fijó en 10 mm y el diámetro del haz (D) sobre la pieza es de 3 mm. El movimiento X-Y-Z se consigue mediante un robot con 6 grados de libertad, con velocidades de avance (V) de 300, 450 y 600 mm/min. Para depositar el polvo, se cuenta con un cabezal coaxial dotado con boquilla anular, formándose un cono continuo de polvo, cuyo eje es coaxial con el haz. El polvo aportado por unidad de longitud *(F/V)*: 5, 8 y 12 mg/mm. Como gas de protección y aporte se ha empleado helio.

2.2 Caracterización del polvo y microestructura de los recubrimientos

Para la caracterización del polvo se ha determinado la variación en el tamaño de partícula, para ello se

©2014 Universidad Simón Bolívar

ha utilizado un difractómetro láser Malvern Mastersizer 2000, empleando el método de intensidad de luz difractada por el haz láser con las partículas suspendidas en agua destilada. La morfología y composición química del polvo se ha obtenido mediante microscopía electrónica de barrido. Para la caracterización microestructural de los recubrimientos se ha cortado la sección transversal de los mismos y se han preparado metalográficamente para su análisis, empleando un microscopio óptico Nikon LV100 y un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6300. Las muestras fueron atacadas con Glyceregia por 30s para su observación. Se ha realizado microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para la cuantificación de composición química, utilizando un detector de rayos X Oxford Instruments instalado en el microscopio electrónico, realizando barridos en una sección rectangular con área de 12,5x25 μm^2, en zonas de estudio separadas entre sí 100 µm en la sección transversal del recubrimiento y sustrato. Se han obtenido las imágenes en electrones retrodispersados (BSE) de la microestructura a diferentes aumentos en la zona adyacente a la huella de microdureza.

2.3 Medición de la geometría y la dureza

La geometría de los recubrimientos ha sido medida a partir de las micrografías ópticas obtenidas por fotocomposición de imágenes a bajo aumento y empleando el programa computacional para análisis de imágenes NIS-Elements®. Para la medición de la dureza en la zona de dilución del recubrimiento y en el sustrato se utilizó un microdurómetro Shimadzu HMV-2 asistido con software de medición automático de la huella. Las mediciones fueron realizadas con una carga de 980,7 mN y un tiempo de aplicación de 10 s (escala HV0,1), la separación entre huellas fue de 100 µm (en las mismas zonas analizadas por EDS) y la primera medición se hizo a 50 µm de la superficie o borde del recubrimiento. Se promediaron los valores obtenidos de tres indentaciones para cada zona.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El polvo NiCoCrAlYTa utilizado posee una morfología esferoidal (Figura 1a), típica del proceso de atomización con gas, lo que permite su aplicación como material de recubrimiento con la técnica láser con cabezal coaxial, su granulometría también es adecuada para éste proceso, obteniéndose el 10% en volumen de las partículas analizadas con un diámetro menor a 12,169 µm, 50% en volumen de las partículas presentan un tamaño menor a 28,385 µm y el 90% en volumen de las partículas analizadas tienen un tamaño menor 107,948 µm. La distribución del diámetro de partícula presenta un comportamiento de tipo logarítmico normal con forma bimodal para los tamaños de partículas gruesos (Figura 1b).

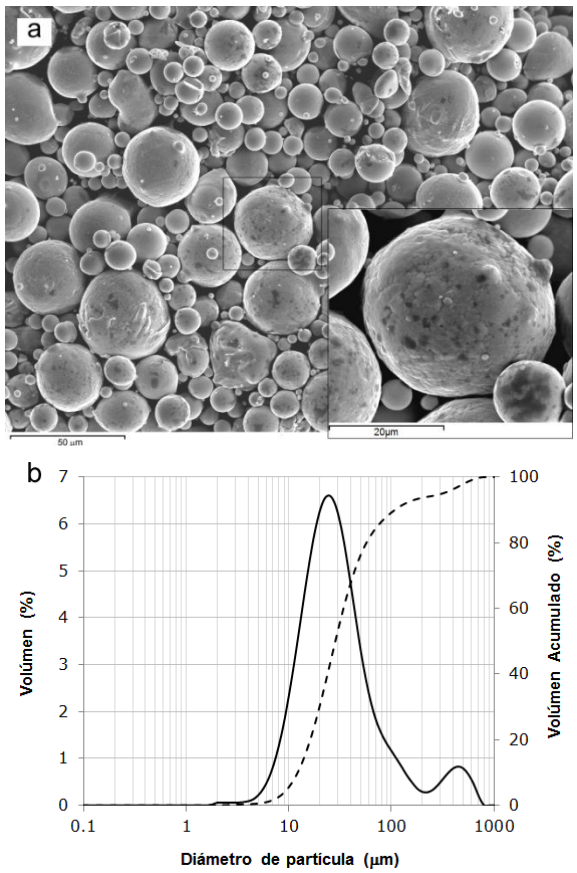


Figura 1. Caracterización del polvo NiCoCrAlYTa **a)** detalle de la morfología del polvo en MEB **b)** distribución de tamaño de partículas medida con el difráctometro láser.

En la Figura 2 se puede observar el mapa de proceso con las micrografías obtenidas para los diversos parámetros de proceso utilizados en el estudio. Los recubrimientos obtenidos mediante el procesado láser no presentan macrodefectos importantes, tales como grietas o poros, la altura y ancho de los recubrimientos obtenidos es adecuada, y existe una buena unión metalúrgica con el sustrato a través de la zona de dilución o mezcla, ya que no se presentan porosidades ni grietas en esta zona. La

©2014 Universidad Simón Bolívar

microestructura obtenida se puede visualizar en la Figura 3, la cual es la típica de procesos de solidificación rápida, donde se tiene una zona del sustrato afectada por el calor (ZAC), una zona de dilución con el sustrato, y la zona de crecimiento dendrítica columnar no homogénea (distintas direcciones de crecimiento de dendritas pueden visualizar).

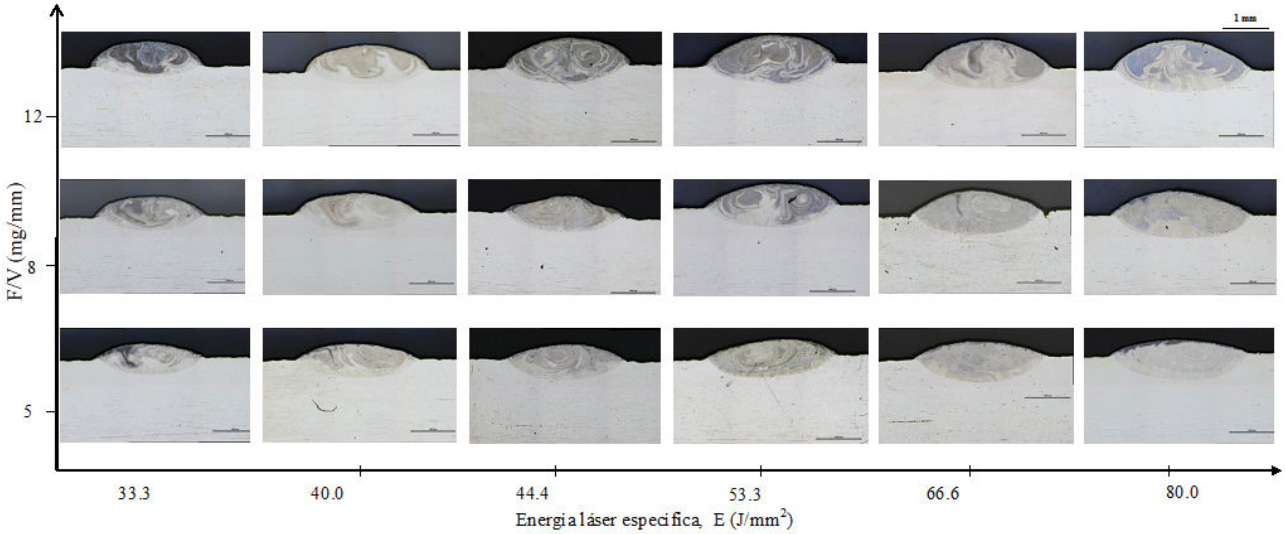


Figura 2. Mapa de proceso con las micrografías de los recubrimientos obtenidos por láser en función de la cantidad de polvo aportado por unidad de longitud y la energía láser especificada.

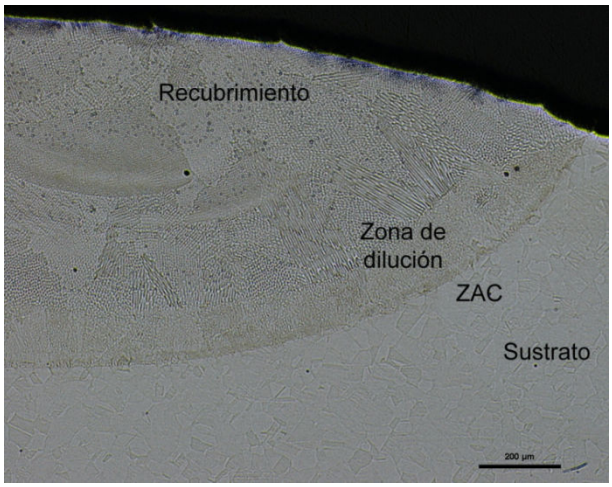


Figura 3. Micrografía óptica de recubrimiento procesado a 300 mm/min, 40 mg/s y 1.2 kW (Glyceregia, 50X), donde se aprecia el recubrimiento, la zona de dilución, la zona afectada por el calor y el sustrato.

Uno de los parámetros más empleado para el análisis geométrico de recubrimientos proyectados térmicamente es la relación de aspecto (*Aspect ratio, AR*), que relaciona el ancho con la altura del recubrimiento (Wc/Hc). Un recubrimiento discontinuo se puede producir debido a la falta de fusión en los cordones proyectados con láser, es por ello que se recomienda una relación de aspecto mayor o igual a cinco ($AR \geq 5$), con la finalidad de obtener una adecuada fusión del material de aporte y evitar la aparición de porosidades [4]. Sin embargo, una relación de aspecto muy alta (mayor a diez) puede generar un recubrimiento muy plano con poco material de recubrimiento, lo que no sería conveniente para la obtención de recubrimientos extensos por solape de cordones.

Tras el análisis geométrico de los recubrimientos, se ha constatado que el tamaño (ancho y altura) depende en gran medida de la velocidad de avance y del caudal de polvo aportado. La anchura del recubrimiento ha variado entre 2,39 mm (para el menor caudal y potencia, con la mayor velocidad) y 3,15 mm (para el mayor caudal y potencia, con la menor velocidad), mientras que la altura del recubrimiento (medida desde la superficie de la lámina) ha variado entre 0,323 y 0,675 mm para la misma combinación de parámetros (Figura 4a), sin embargo, la relación de aspecto, es menor con el aumento del caudal de polvo suministrado, posiblemente por el apantallamiento del haz del láser por el polvo, alcanzando 4,5 para un caudal de 12 mg/mm y hasta 9,0 con un caudal de 5 mg/mm (Figura 4b). La mayor cantidad de calor se alcanza

©2014 Universidad Simón Bolívar

con la mayor potencia y la menor velocidad del láser, por lo que se funde mayor cantidad de polvo y sustrato, aumentando la geometría de los recubrimientos. Si se toma en cuenta una relación de aspecto entre 5 y 10, los recubrimientos adecuados son los proyectados con baja relación F/V (5 y 8 mg/mm) y alta potencia (1,2 kW), indiferentemente de la velocidad del haz láser.

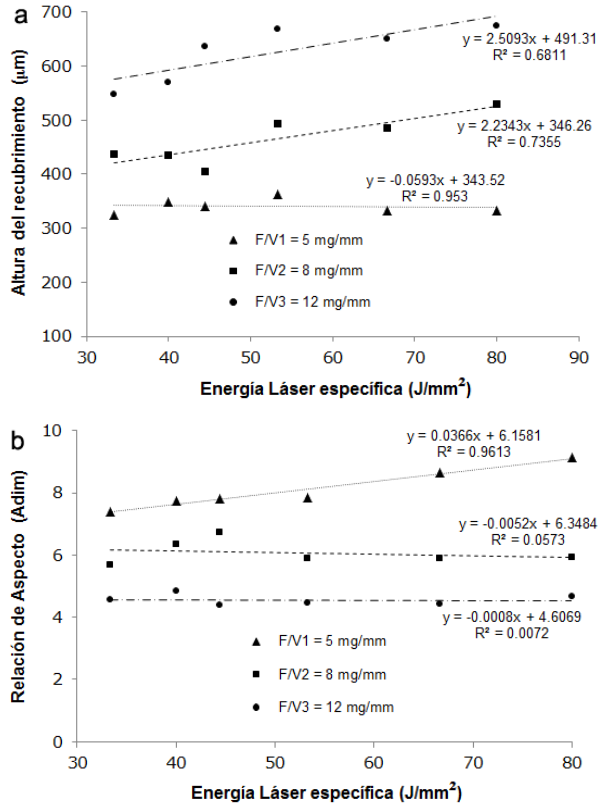


Figura 4. Geometría de los recubrimientos **a)** Altura en función de la energía láser específica y **b)** Relación de aspecto geométrica en función de la energía láser especifica.

En la Figura 5 se observan las tres microestructuras obtenidas mediante MEB y encontradas en el recubrimiento y en el sustrato, las cuales han sido observadas por otros autores también [6,10-12]. En la superficie se forma una microestructura dendrítica celular de dos fases (Figura 5a) una fase oscura y una fase clara, cuyas composiciones químicas se muestran en los espectros 1 y 2 de la Tabla 1, y que corresponden a β-NiAl y γ-Ni respectivamente, en la zona interna del recubrimiento se obtienen microestructuras dendríticas columnares γ/β con direcciones de crecimiento diferentes (Figura 5b) y espacios interdendríticos de diferente grosor, siendo menor el espaciado en recubrimientos proyectados a mayor velocidad. La zona de dilución entre recubrimiento y sustrato muestra una microestructura de crecimiento dendrítico incipiente (Figura 5c), que corresponde a la composición química obtenida en el espectro 5 de la Tabla 1, mientras que el sustrato muestra una microestructura austenítica típica del acero inoxidable AISI 316L (Figura 5d).

Un aspecto importante de los recubrimientos depositados por láser es la dilución de la capa de revestimiento, es decir, la mezcla del sustrato con el material de recubrimiento. Un mínimo de dilución es necesaria para garantizar una buena unión metalúrgica entre el recubrimiento y el sustrato, una dilución excesiva no es deseable, dada la necesidad de preservar la composición química, microestructura y las propiedades mecánicas del recubrimiento [13]. La disolución del Fe, Mn y Mo en la zona del recubrimiento se debe a la difusión de estos elementos desde el sustrato hacia el recubrimiento durante la fusión y solidificación del polvo NiCoCrAlYTa y parte del material base fundido [11], formando una solución sólida con el Ni, Cr, Co y Al luego de la solidificación, garantizando así la adecuada unión metalúrgica con el sustrato comentada antes.

La evolución de la composición química desde la superficie del recubrimiento y hasta el sustrato ha sido obtenida, en la Figura 6a se muestran los valores medidos para el recubrimiento procesado a 600 mm/min, 50 mg/s y 1.2 kW, donde se observa un incremento en el contenido de Fe, Mo y una disminución del contenido de Ni, Co, Al y Ta, la disminución en el contenido de Cr es muy baja, debido a que el polvo prealeado y el sustrato contienen similar cantidad (20 y 17 % en peso respectivamente), el contenido de Itrio y Manganeso es muy bajo también, por ello no se han representado. Similar tendencia en la composición química se ha encontrado para el resto de condiciones, sin embargo, diferencias en el contenido de Fe se han obtenido en los recubrimientos proyectados con diferentes velocidades y potencia del haz de láser, como se muestra en la Figura 6b.

El enriquecimiento en hierro se incrementa en los recubrimientos procesados a alta potencia (por lo tanto mayor irradiancia) y alto caudal de polvo

©2014 Universidad Simón Bolívar

(Figura 6b), debido a que la temperatura alcanzada aumenta y la solidificación de mayor cantidad de material del sustrato ocurre. El calor latente contribuye a la fusión, disolución e inclusión de parte del sustrato en la solución sólida [12], mientras que los recubrimientos proyectados con alto caudal de polvo y alta velocidad, aunque presentan una altura de recubrimiento menor, tienen mayor cantidad de aleación NiCoCrAlYTa por unidad de longitud, obteniéndose menor cantidad de hierro en la composición resultante.

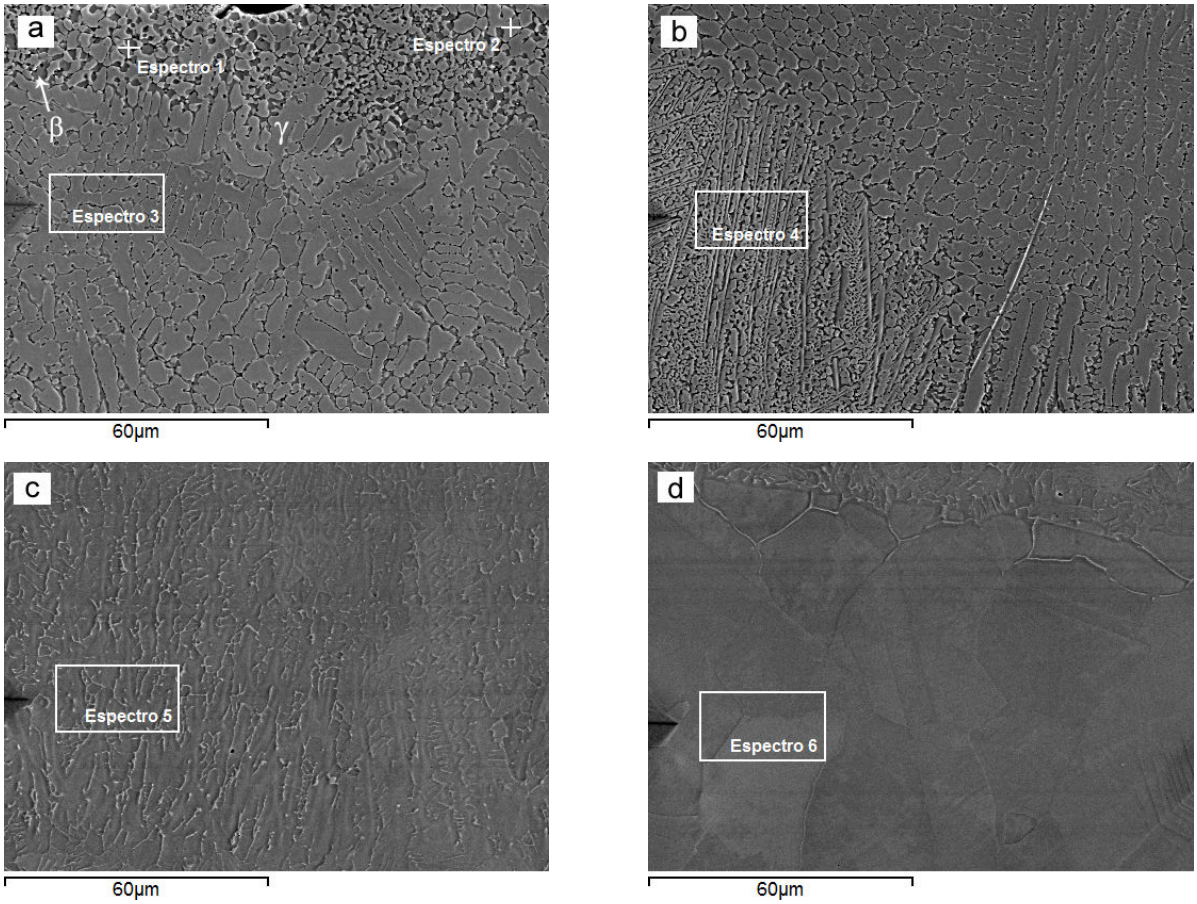


Figura 5. Microestructuras (MEB 20 kV, BSE, 1000X) del recubrimiento procesado a 600 mm/min, 50 mg/s y 1,0 kW **a)** Superficie de recubrimiento, **b)** centro del recubrimiento (450 µm del borde), **c)** interfaz y **d)** ZAC-sustrato. Donde se muestran las zonas de análisis de los espectros de composición química recopilados en la Tabla 1.

Tabla1. Análisis de composición química en recubrimiento procesado a 600 mm/min, 50 mg/s y 1,0 kW

Zona	*Elemento químico (% en peso)*									
	Al	*Si*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Y*	*Mo*	*Ta*
Espectro 1	11,32	0,55	18,97	0	2,36	19,90	43,39	0	0	3,21
Espectro 2	5,97	0,36	22,09	0,18	6,86	22,75	38,06	0	0	1,83
Espectro 3	8,08	0,63	20,35	0,05	3,85	20,69	38,68	0,02	0	3,42
Espectro 4	7,57	0,56	19,66	0,15	3,10	20,32	38,60	0,32	0,14	2,82
Espectro 5	0,06	0,51	16,38	1,15	63,41	0,38	9,39	0	2,31	0
Espectro 6	0	0,60	16,35	1,07	63,55	0	9,58	0	2,25	0

©2014 Universidad Simón Bolívar

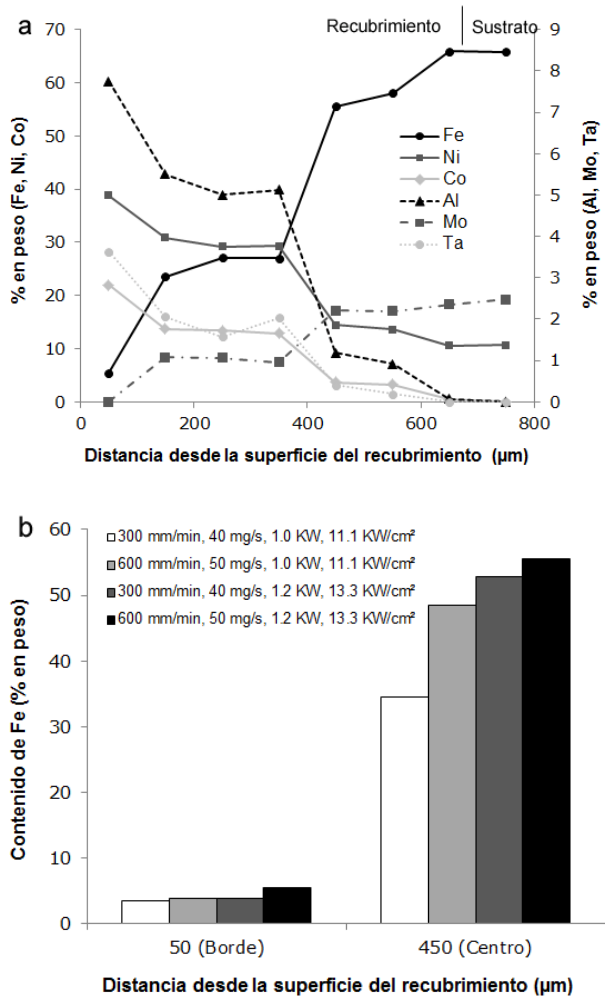


Figura 6. Evolución de la composición química, **a)** Recubrimiento procesado a 600 mm/min, 50 mg/s y 1,2 kW y **b)** Contenido de Fe en borde y centro del recubrimiento para cuatro condiciones.

La dilución y mezcla de elementos químicos relevantes como el Fe, Co, Al y Ta con el Ni-Cr desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato generan una variación gradual de composición que influye en microestructura obtenida y en el endurecimiento observado en la intercara del recubrimiento. A mayor contenido de hierro en la solución sólida formada durante la solidificación, disminuye la dureza de la misma (Figura 7), mientras que a mayor contenido de Al se incrementa la dureza, ya que este elemento estabiliza la fase β la cual es más dura que la fase γ [14]. El mayor contenido de aluminio y tantalio se ha encontrado en la fase β en la zona cercana al borde del recubrimiento, contribuyendo con el incremento de dureza en la superficie del recubrimiento, que casi duplica la dureza del sustrato, por lo que propiedades como la resistencia al desgaste y oxidación a alta temperatura deben mejorar con este recubrimiento.

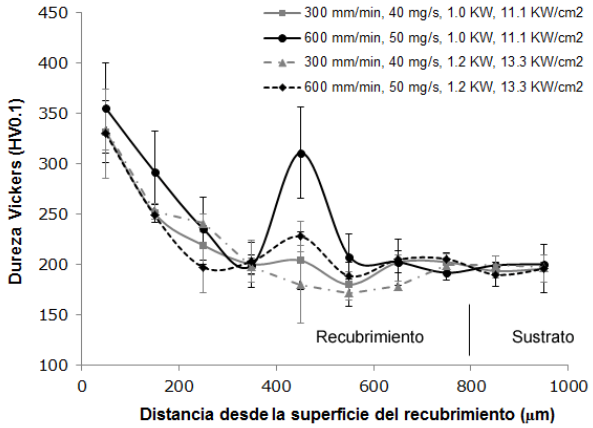


Figura 7. Perfil de microdureza en la intercara de los recubrimientos.

Para el proceso de recubrimiento por láser, la dirección del gradiente térmico (dirección del flujo de calor) desempeña un papel decisivo en la orientación de crecimiento de la dendrita, por lo que la velocidad de avance y potencia del haz láser deben ser controlados para lograr un crecimiento columnar homogéneo durante la solidificación de la aleación NiCoCrAlYTa. La transición de dendritas columnares a dendritas celulares al final de la solidificación, la cual se ha observado también en diversas zonas en la parte central del resto de recubrimientos (Figura 5b), se debe a que la cantidad de material fundido por el láser es grande (generando recubrimientos de más de 320 µm de altura), y se tendrá el tiempo y espacio suficiente para que la relación de gradiente de temperatura, *G*, entre la velocidad de solidificación, *R*, cambie desde la condición de solidificación cerca del crecimiento columnar a la condición de solidificación cerca de crecimiento equiaxial o celular, por lo que la morfología de la solidificación tiende a cambiar en la intercara del recubrimiento. Desde la interfaz con el sustrato hasta la superficie del recubrimiento, la velocidad de solidificación se incrementa y, al mismo tiempo, el gradiente de temperatura disminuye gradualmente, como resultado, la relación *G/R* disminuye gradualmente y la tasa de sobreenfriamiento constitucional se incrementa [12], cambiando la morfología de las dendritas.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Se ha encontrado una microestructura compuesta por dendritas γ columnares entre dendritas γ celulares de pequeño tamaño (Figura 8), en muestras proyectadas a la mayor velocidad (600 mm/min) y a una distancia aproximada de 450 µm de la superficie del recubrimiento. A esta distancia también se ha encontrado mayor dureza que en zonas adyacentes con diferente crecimiento dendrítico, por lo que la alta velocidad de enfriamiento hace que la solidificación de dendritas γ (rica en Ni con solución sólida de Co, Cr y Fe) no sea homogénea y tengan menor grosor, formándose mayor cantidad de fase interdendritica β (rica en Al y Ni con solución sólida de Co, Cr y Ta) por reacción eutéctica residual al final de la solidificación. Ello genera una zona de mayor endurecimiento que se observa en los picos de dureza registrados en la zona de dilución (a 450 µm de la superficie) del recubrimiento (Figura 7).

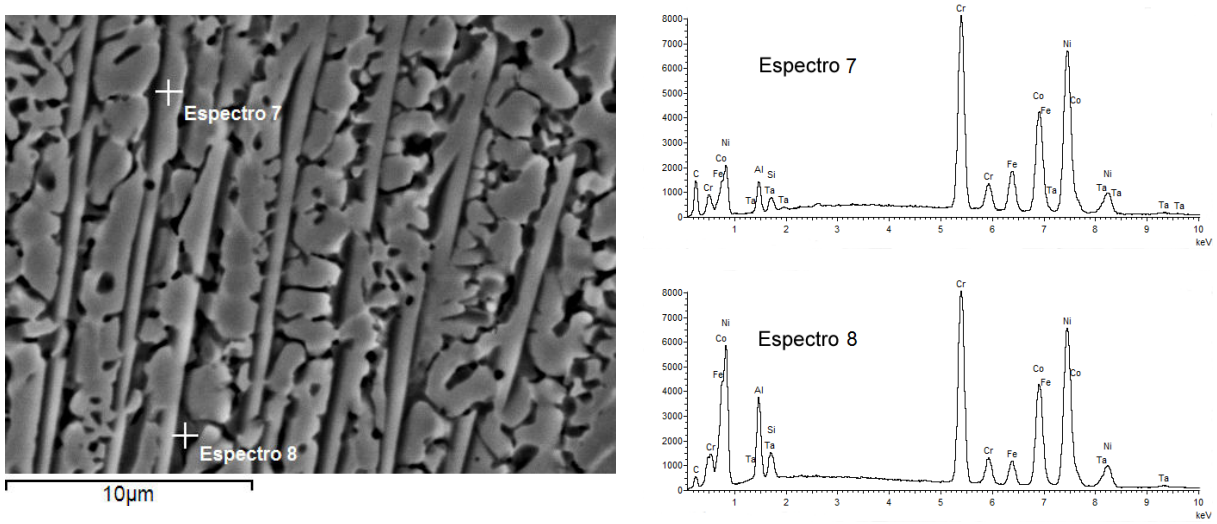


Figura 8. Detalle de dendritas columnares y celulares encontradas a 450 µm de la superficie del recubrimiento procesado a 600 mm/min, 50 mg/s y 1,0 kW.

4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido recubrimientos de NiCoCrAlYTa proyectados por láser sobre láminas de acero inoxidable AISI 316L sin macrodefectos importantes. Se ha evaluado la geometría, microestructura y la dilución de elementos químicos en la intercara del recubrimiento asociada al endurecimiento gradual observado desde el sustrato hasta la superficie del recubrimiento, aunque, en las condiciones de trabajo se ha obtenido una tasa de dilución elevada.

Los recubrimientos adecuados tomando en cuenta la geometría, son los proyectados con baja cantidad de polvo por unidad de longitud (5 y 8 mg/mm) y alta potencia del láser (1,2 kW), indiferentemente de la velocidad del haz, los cuales presentan una relación de aspecto entre 4,5 y 6,5.

Los parámetros del procesado láser influyen en la microestructura obtenida en los recubrimientos NiCoCrAlYTa, la cual consiste en dendritas columnares y celulares de fase γ con orientaciones no homogéneas, y crecimiento de fase β entre las dendritas γ, en las cuales se ha encontrado la disolución de elementos químicos como el Fe, Mo y Mn propios del sustrato.

La dureza en el recubrimiento disminuye a medida que disminuye el contenido de Al, Co y Ta y se incrementa el contenido de Fe y Mn, siendo éste fenómeno asociado a la disminución de la formación de la fase β durante la solidificación. La dureza en la superficie del recubrimiento casi duplica la dureza del sustrato.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España la financiación recibida a través del proyecto de investigación MAT2011-28492-C03 y a la Generalitat Valenciana (ACOMP/2013/114). Este trabajo se ha desarrollado de manera conjunta entre el Instituto de Tecnología de Materiales de la

©2014 Universidad Simón Bolívar

Universidad Politécnica de Valencia y el Departamento de Ingeniería Industrial II de la Universidade da Coruña. El Profesor Juan Carlos Pereira Falcón agradece a la Universidad de Carabobo-Venezuela por la beca otorgada para realizar estudios doctorales en la Universidad Politécnica de Valencia-España.

6. REFERENCIAS

[1]. Schulz U, Leyens A, Fritscher K. Aerospace Science and Technology. 2003; 7(1): 73-80.

[2]. Pomeroy M. Materials and Design. 2005; 26: 223–231.

[3]. Tancret F, Bhadeshia H, MacKay D. Mater. Sci. Technol. 2003; 19: 283–290.

[4]. Steen WM. Laser Material Processing, 4ta Ed. London-Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 320-329.

[5]. Meng Q, Geng L, Ni D. Materials Letters. 2005; 59: 2774–2777.

[6]. Bezençon C, Schnell A, Kurz W. Scripta Materialia. 2003; 49: 705–709.

[7]. Koseki T. Welding International. 2002; 16 (5): 347-365.

[8]. Gäumann M, Bezençon C, Canalis P, Kurz W. Acta Mater. 2001; 49: 1051–1062.

[9]. De Oliveira U, Ocelik V, De Hosson J. Surf. Coat. Tech. 2005; 197: 127-136.

[10]. Partes K, Giolli C, Borgioli F, Bardi U, Seefeld T, Vollertsen F. Surf. Coat. Tech. 2008; 202: 2208–2213.

[11]. Rodríguez G, Checa M, Damborenea J. Rev. Metal. 2005; Vol. Extr.: 513-517.

[12]. Xie Y, Wang M, Huang D. Applied Surface Science. 2007; 253: 6149–6156.

[13]. Hemmati I, Ocelík V, De Hosson J. Materials Letters. 2012; 84: 69–72.

[14]. Kim D, Cho S, Choi J, Koo J, Seok C, Kim M. J. Nanosci. Nanotechnol. 2009; 9: 7271-7277.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

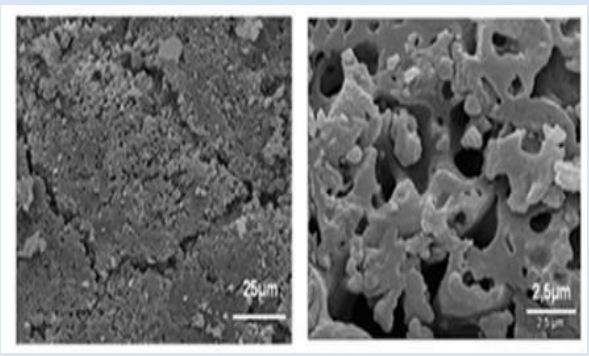
www.rlmm.org

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESPECTROSCÓPICA DE ASFALTENOS PROVENIENTES DE DIFERENTES CRUDOS

Belsay Borges[1], Edgar Del Carpio[1], Caribay Urbina de Navarro[2], Natalia Ortega[1,2]*

1: Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas–1080A, Venezuela.
2: Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura", Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas – 47140, Venezuela.

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



RESUMEN

Se estudió la morfología de los asfaltenos Zuata, Boscán y Morichal provenientes de diferentes crudos venezolanos y de los asfaltenos San Jacinto proveniente de un crudo peruano, a través de microscopía electrónica de barrido. Se realizó la caracterización espectroscópica mediante absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de protones y de carbono 13 para los asfaltenos y las resinas Boscán. Con la finalidad de estudiar el efecto del tipo de agente precipitante, los asfaltenos Zuata y Morichal fueron precipitados empleando n-pentano y n-heptano como solventes alifáticos; encontrándose que al disminuir la masa molecular del agente precipitante se incrementa el grado de porosidad de los asfaltenos una vez realizadas las respectivas extracciones Soxhlet para eliminar las resinas adsorbidas y ocluidas en el asfalteno; mientras que los asfaltenos Boscán y San Jacinto precipitados con n-heptano, presentaron estructuras morfológicas similares, en donde su diferencia solamente puede ser atribuible a la composición del crudo, así como el origen y procesos geoquímicos involucrados en la formación de petróleo. Por otra parte la caracterización espectroscópica realizada para los asfaltenos y las resinas Boscán precipitadas con n-heptano demostraron el elevado contenido de anillos aromáticos, de cadenas alifáticas lineales y ramificadas presentes en su estructura.

Palabras Claves: Asfaltenos, Resinas, Morfología, Microscopía Electrónica de Barrido

MORPHOLOGICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ASPHALTENES FROM DIFFERENT HEAVY OILS

ABSTRACT

It was studied the morphology of asphaltenes Zuata, Boscan and Morichal from differents heavy and extra heavy Venezuelan oils, and San Jacinto asphaltenes from an extra heavy Peruvian oil through scanning electron microscopy. The spectroscopy characterization was performed by infrared absorption, proton nuclear magnetic resonance and carbon 13 nuclear magnetic resonance to the resins and asphaltenes Boscan. In order to study the effect of the precipitating agent, the asphaltenes Zuata and Morichal were precipitated using n-pentane and n-heptane as aliphatic solvents, it found that according decreases the molecular mass of precipitating agent increases the porosity of the asphaltenes after completing the respective Soxhlet extraction to remove resins adsorbed and occluded. Asphaltenes Boscan and San Jacinto were precipitated with n-heptane, showed similar morphological structures, where the only difference may be attributable to the composition of oil as well as the origin and geochemical processes involved in the formation of oil. Moreover spectroscopic characterization performed for asphaltene and resin Boscan precipitated with n-heptane showed the high content of aromatic rings, linear and branched aliphatic chains present in its structure.

Keywords: Asphaltenes, Resins, Morphology, Scanning Electron Microscopy

Recibido: 08-05-2013 ; **Revisado:** 19-06-2013
Aceptado: 26-06-2013 ; **Publicado:** 23-07-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 218-229

1. INTRODUCCIÓN

El Petróleo como es bien conocido es el principal producto de exportación de Venezuela y el mismo genera los mayores ingresos económicos a la Nación, de aquí la gran importancia que tienen las investigaciones científicas orientadas a resolver inconvenientes relacionados con la industria petrolera. El petróleo a su vez se puede definir como una mezcla de hidrocarburos de color y olor característicos, de densidad variable principalmente conformada por dos fracciones, una líquida denominada crudo y una gaseosa denominada gas natural [1]. El crudo a su vez se encuentra conformado por cuatro fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, constituyéndose de esta manera la composición SARA del crudo [1]. Los asfaltenos y las resinas son las fracciones más pesadas y polares del crudo y las que mayores inconvenientes originan en la industria petrolera. En especial los asfaltenos debido a su compleja estructura molecular promedio y a su elevada tendencia a agregarse y posteriormente a flocular tienden a precipitar a nivel de yacimiento provocando el taponamiento de pozos, en la etapa de transporte los asfaltenos tienden a adherirse en torno a la superficie interna de los oleoductos disminuyendo de esta manera el caudal volumétrico trasportado, a nivel de refinería los asfaltenos tienden a contaminar y envenenar catalizadores disminuyendo de esta manera su actividad catalítica y acortando su tiempo de vida, además por ser surfactantes lipofílicos por excelencia tienden a estabilizar emulsiones de agua en crudo (W/O), las cuales son indeseables en la industria petrolera, debido a que la presencia de sales, lodos y arenas contenidas en el interior de la fase acuosa puede ocasionar la corrosión de equipos, de manera que los asfaltenos anualmente generan pérdidas multimillonarias a la industria petrolera [2,3]. Venezuela es el País a nivel mundial con mayores reservas comprobadas y certificadas de Petróleo, sin embargo; la mayoría del crudo existente en Venezuela se encuentra conformado por crudo Pesado y Extrapesado, los cuales tienen un elevado contenido de asfaltenos y resinas.

Los asfaltenos se pueden definir de acuerdo a su solubilidad como la fracción del crudo que es insoluble en n-solventes parafínicos de baja masa molecular como n-pentano, n-hexano y n-heptano, y solubles en solventes como tolueno, benceno y tetrahidrofurano [4], esta definición es plenamente del tipo operacional pero a nivel de campo resulta ser bastante eficiente; mientras que desde el punto de vista estructural, los asfaltenos se pueden definir como hidrocarburos aromáticos policíclicos con estructuras alifáticas y alicíclicas y con masas moleculares cercanas a los 2000 g/mol [5,6]. Por su parte las resinas se pueden definir como la fracción del crudo que constituye la transición entre la parte más pesada y polar (asfaltenos) y las fracciones relativamente no polares (maltenos); las resinas permiten dispersar y solubilizar a los asfaltenos manteniéndolos en solución. Las resinas también se pueden definir como la fracción no coloidal del crudo, la cual es soluble en solventes como: Tolueno, n-pentano, n-hexano y n-heptano, e insolubles en ésteres como etil-acetato [7,8]. A continuación en las Figuras 1 y 2 se muestra estructuras moleculares aproximadas tipo continental y archipiélago de algunos asfaltenos respectivamente; mientras que en la Figura 3 se muestra la estructura molecular promedio aproximadas de las resinas. Es importante destacar que las Figuras 1-3 han sido ligeramente modificadas para respetar los Derechos de Autoría establecidos en las Leyes de Propiedad Intelectual, sin embargo son aproximaciones cercanas a las propuestas en la Literatura con la finalidad de no alterar la esencia de las mismas.

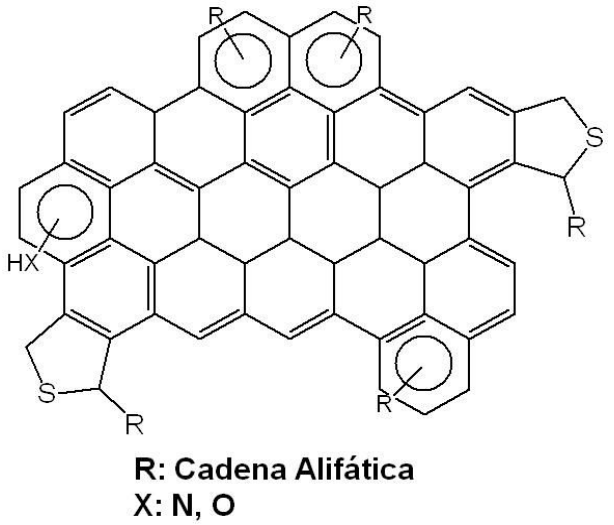


Figura 1. Estructura Continental promedio de los asfaltenos.

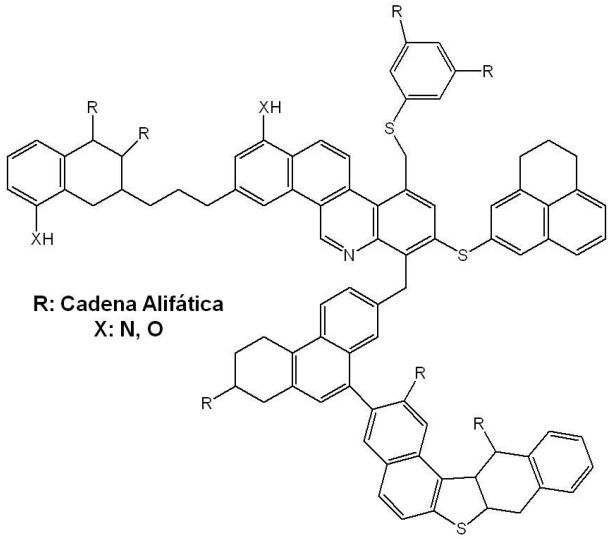


Figura 2. Estructura tipo "Archipielago" promedio de los asfalteno.

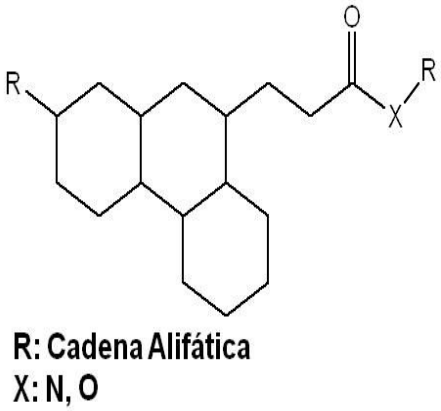


Figura 3. Estructura molecular promedio de las resinas.

A lo largo de los años los científicos que han dedicado su vida a estudiar la química del petróleo se han abocado en gran medida a estudiar la relación estructura-reactividad, para ello es necesario realizar la caracterización espectroscópica de las respectivas fracciones del crudo. La elucidación estructural puede realizarse basándose en diferentes técnicas espectroscópicas, las cuales permiten la interacción radiación materia, como la espectroscopia de absorción infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), la cual ayuda a determinar grupos funcionales gracias a la frecuencia de vibración característica de ciertos grupos, una vez que la molécula es irradiada con radiación infrarroja; mientras que la resonancia magnética de protones (^{1}H-RMN) y de carbono 13 (^{13}C-RMN), permite ver el entorno magnético a los cuales son sometidos los protones y los carbonos de una molécula una vez que la muestra es sometida a un campo magnético, esto permite determinar la conectividad de los átomos en una molécula [9]. Además de la caracterización espectroscópica, la caracterización morfológica o superficial mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) permite ver detalles en la superficie de los asfaltenos. La MEB es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de electrones entorno a una muestra previamente cubierta con oro, de manera de hacerla conductora, el haz de electrones incidente al colisionar con la muestra provoca el desprendimiento de electrones secundarios los cuales son recogidos en torno a un detector generalmente tubos fotomultiplicadores los cuales permiten formar imagen en una pantalla [10,11].

En la literatura diversos autores han estudiado la separación y caracterización de diversas fracciones del crudo, así como de los asfaltenos y resinas empleando diversas técnicas de caracterización y diferentes métodos de separación [12-14], sin embargo; en este trabajo se pretende realizar la caracterización morfológica y espectroscópica de los asfaltenos Zuata, Morichal, Boscán y San Jacinto, en presencia y en ausencia de resinas luego de la extracción y purificación de los asfaltenos con n-pentano y n–heptano según sea el caso, observándose la variación en la superficie del asfaltenos una vez que las resinas han sido desorbidas. De modo que para los asfaltenos Zuata y Morichal se estudió el efecto del agente precipitante sobre la estructura morfológica de los asfaltenos; mientras que para los asfaltenos Boscán y San Jacinto se estudió la variación morfológica de los asfaltenos al variar el origen del crudo empleado. Además se realizó la caracterización espectroscópica mediante FT-IR, ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN de los asfaltenos y las resinas Boscán, tratando de cotejar la información obtenida de manera de comprender aún más el comportamiento coloidal de los asfaltenos en solución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Métodos

Los agentes precipitantes n–pentano y n–heptano fueron suministrados por la casa comercial MERCK. Los asfaltenos Zuata, Morichal y Boscán fueron obtenidos de los crudos venezolanos Zuata, Morichal, Boscán; mientras que los asfaltenos San

Jacinto fueron obtenidos del crudo peruano San Jacinto. En la Tabla 1 se resumen las propiedades más importantes de los crudos empleados.

Tabla 1. Propiedades de los crudos empleados [15-17].

Crudo	*Contenido de Asfaltenos*[a] *(%m/m)*	*°API*	*Procedencia*
Boscán	19,0	10,2°	Campo Boscán. Estado Zulia-Venezuela
Morichal	10,2	8,1°	Región Oriental. Estado Monagas-Venezuela
Zuata	14,4	8,5°	Faja Petrolífera del Orinoco-Venezuela
San Jacinto	12,6	8,8°	Zona Norte de Perú

a: Porcentajes de asfaltenos obtenidos empleando n-heptano como agente precipitante.

2.2 Obtención de los Asfaltenos

Los alfaltenos fueron obtenidos al realizar una modificación del método estándar (ASTM D 2007), al precipitarse los asfaltenos directamente del crudo. Para los asfaltenos Zuata y Morichal se utilizó como agente precipitante n–pentano y n–heptano; mientras que los asfaltenos Boscán y San Jacinto fueron obtenidos del crudo al adicionar un exceso de n-heptano. En ambos procedimientos se tomó aproximadamente 100 mL de crudo y se adicionó 2L de agente precipitante a unos 50°C; la solución remanente se agitó por 4 horas y trascurrido este intervalo de tiempo se dejó reposar por 24 horas más para posteriormente filtrarse al vacío mediante succión.

2.3 Purificación de los Asfaltenos

Precipitados: Una vez obtenidos los asfaltenos, el precipitado obtenido fue dividido en dos porciones, la primera porción fue almacenada bajo atmósfera inerte de nitrógeno para evitar posibles procesos de oxidación de los asfaltenos, los cuales conllevarían a cambios en su estructura molecular y morfológica. La segunda porción fue sometida a extracción Soxhlet por 96 horas empleando como solvente n-pentano o n-heptano según sea el caso. Este procedimiento se realizó para remover las resinas adsorbidas sobre la superficie de los asfaltenos, una vez culminado los lavados, los asfaltenos purificados (asfaltenos sin resinas) fueron almacenados bajo atmósfera inerte de nitrógeno para posteriores estudios.

2.4 Purificación de las Resinas Boscán

Las resinas provenientes del crudo Boscán obtenidas al realizar extracción Soxhlet con n-heptano, fueron recuperadas previo procesos de evaporación y secado al vacío, las mismas fueron almacenas bajo atmosfera inerte de nitrógeno para futuras caracterizaciones espectroscópicas.

2.5 2.5-Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los estudios de MEB fueron llevados a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM – 5910LV) ubicado en el Instituto de Ingeniería y Minas (INGEOMIN) de la Ciudad de Caracas-Venezuela. El voltaje acelerador del cañón de electrones empleado fue de 15 kV y la corriente empleada fue de 85µA. Para su observación por MEB las muestras de asfaltenos con y sin resinas se prepararon vía dispersión seca y se cubrieron con Oro, de manera de hacer a la muestra conductora, empleando para ello un cubridor iónico por 290 segundos proporcionando una capa de oro (Au) de aproximadamente 100Å.

2.6 Espectroscopía de Absorción Infrarroja con Transformadas de Fourier (FT-IR)

Los espectros IR para las resinas y los asfaltenos Boscán fueron realizados empleando un Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet, modelo Magna 750. Los espectros fueron tomados empleando 32 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} empleándose un Software, el cual permitió realizar una atenuación del fondo mediante efecto Zeeman, disminuyéndose de esta manera el ruido de las señales "parásitas" (señales no provenientes del analito); mientras que las muestras fueron preparadas mediante dispersión homogénea del asfalteno o las resinas con bromuro de potasio y posterior compresión empleando una prensa para formar una pastilla delgada de KBr.

©2014 Universidad Simón Bolívar

2.7 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^{1}H-RMN) y de Carbono 13 (^{13}C-RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono 13, para los asfaltenos y las resinas Boscán fueron realizados empleando un Resonador Magnético Bruker 400, ubicado en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Edificio de Química y Procesos de la Universidad Simón Bolívar en los Valles de Sartenejas, Caracas, Venezuela. Las muestras de asfaltenos y resinas Boscán fueron disueltas en diclorometano deuterado (CD_2Cl_2), de manera que el solvente no diera señal en el espectro ^{1}H-RMN. Para los estudios de ^{13}C-RMN debido a la pequeña abundancia isotópica del carbono 13 respecto al carbono 12 (1,1% ^{13}C-98,9%^{12}C) [18] que necesario dejar el resonador acumulando señal durante 18 horas para poder obtener el espectro. Las secuencias de pulso empleadas para obtener los espectros ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN fueron secuencias de pulso Espin-Eco preestablecidas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Efecto del Agente Precipitante en la Morfología de los Asfaltenos Zuata y Morichal

En esta sección se muestran las estructuras morfológicas más representativas obtenidas para los asfaltenos Zuata y Morichal, en presencia y en ausencia de resinas al emplear n–pentano y n-heptano como agentes precipitantes. En las Figuras 4, 5 y 6 se muestran las micrografías obtenidas para los asfaltenos extraídos del crudo Zuata.

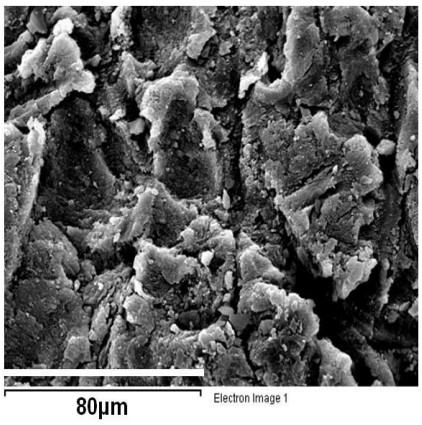


Figura 4. Morfología de los Asfaltenos Zuata con resinas precipitadas con n-heptano.

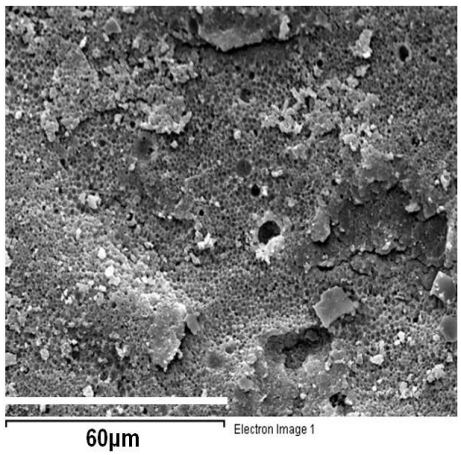


Figura 5. Morfología de los Asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n-pentano.

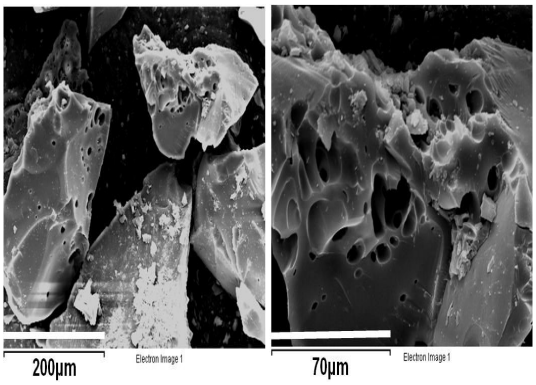


Figura 6. Morfologías de Asfaltenos Zuata sin resinas precipitados con n-pentano.

Las Figuras 4 y 5 permiten comparar la morfología de los asfaltenos Zuata en presencia de resinas obtenidas al emplear diferentes agentes precipitantes. La Figura 4, corresponde a los asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n-heptano, en donde se observa un sólido compacto de baja porosidad conformado por escamas superpuestas que forman aglomerados; mientras que en la Figuras 5 se muestran los asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n–pentano; en donde se observa un sólido de mayor porosidad en comparación con el precipitado con n–heptano. Esta diferencia en cuanto a la porosidad de ambos asfaltenos Zuata, es atribuible al tipo de agente precipitante empleado, al utilizar hidrocarburos alifáticos de pequeña masa molecular como n-pentano, la precipitación de los asfaltenos ocurre de manera poco selectiva, producto de una variación drástica del parámetro de solubilidad del asfalteno. Speight [19] corroboró este fenómeno, el cual es

©2014 Universidad Simón Bolívar

presentado en la Figura 7, en donde se muestra la variación del porcentaje de precipitado (%m/m) en función del número de átomos de carbono del agente precipitante. La Figura 7 ha sido ligeramente modificada para respetar los Derechos de Autoría establecidos en las Leyes de Propiedad Intelectual, sin embargo es una aproximación bastante cercana a la propuesta en la Literatura con la finalidad de no alterar la esencia de la misma.

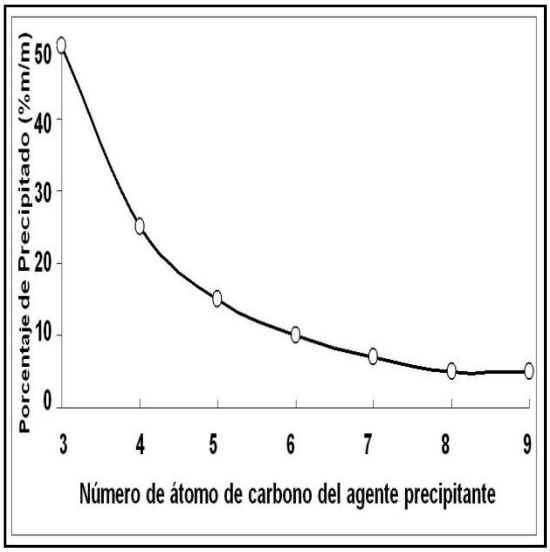


Figura 7. Variación del porcentaje de asfaltenos precipitados en función del número de átomos de carbono del agente precipitante.

De la Figura anterior puede verse como a medida que disminuye el número de átomos de carbono de los solventes alifáticos empleados como agente precipitante, se incrementa el porcentaje de asfalteno obtenido, de manera que si desea realizar procesos drásticos de desasfaltación puede emplearse n-propano en *"estado líquido"* como agente precipitante, obtenido como un subproducto en la etapa de refinación del petróleo. Además puede observarse como no existe casi variación alguna del porcentaje de asfaltenos precipitados al emplear solventes con más de 7 átomos de carbono en su cadena lineal, por esta razón no es común utilizar solventes alifáticos como n-octano, n-nonano o n-decano como agentes precipitantes, además de que el valor comercial de estos hidrocarburos es mayor al de compuestos similares de menor masa molecular.

La Figura 6 muestra la estructura morfológica de los asfaltenos Zuata en ausencia de resinas una vez realizado un lavado exhaustivo de los asfaltenos precipitados con n–pentano mediante extracción Soxhlet. En estas micrografías se observan cavidades de cierta profundidad, las cuales son claramente visibles en la Figura 6b al barrer a gran aumento una zona específica de la muestra. Los espacios generados después del proceso de purificación del asfalteno son debido a la remoción de las resinas sobre la superficie del mismo por parte del solvente empleado en el proceso. En las Figuras 8 y 9 se muestran las micrografías de los asfaltenos extraídos del crudo Morichal en presencia de resinas. La Figura 8 corresponde a los asfaltenos precipitados con n–heptano en donde al igual que para los asfaltenos extraídos del crudo Zuata con n-heptano, se observan pequeñas partículas en forma de escamas; mientras que en la Figura 9 se observa la morfología de los asfaltenos Morichal precipitados con n–pentano, los cuales presentan una superficie porosa similar a la obtenida para los asfaltenos Zuata precipitados con n-pentano.

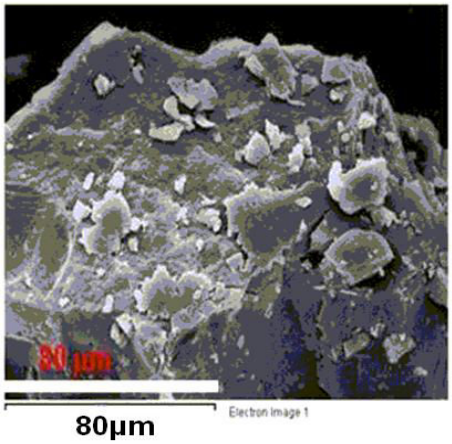


Figura 8. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Morichal con resinas precipitados con n-heptano.

Al comparar las Figuras 4 y 5 correspondiente a los asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n-heptano y n–pentano respectivamente; con las Figuras 8 y 9 correspondiente a los asfaltenos Morichal con resinas precipitados con n–heptano y n–pentano respectivamente; se evidencia que los poros existentes en los asfaltenos Zuata son de mayor tamaño que los correspondientes al de los asfaltenos Morichal, pudiéndose deber este resultado al tipo y la cantidad de resinas presentes en cada crudo.

©2014 Universidad Simón Bolívar

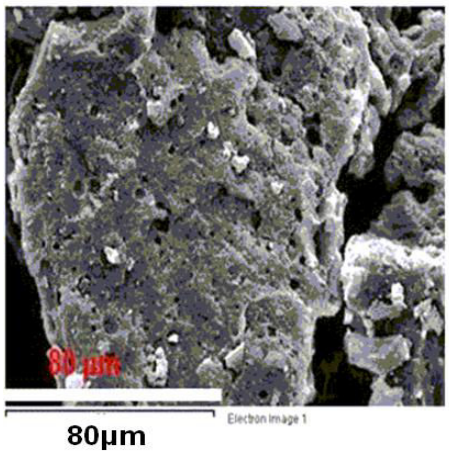


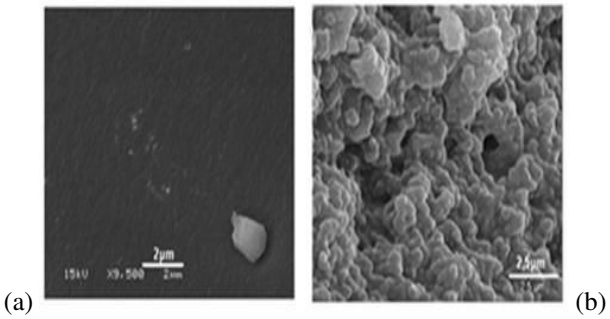
Figura 9. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Morichal con resinas precipitados con n-pentano.

3.2 Morfología de los Asfaltenos Boscán y San Jacinto

En esta sección se estudia la morfología de dos asfaltenos provenientes de crudos de orígenes muy diferentes, como son los asfaltenos Boscán provenientes del crudo Boscán ubicado en el Estado Zulia (Venezuela) y los asfaltenos San Jacinto provenientes del crudo San Jacinto ubicado al norte de Perú. En todos los casos se empleó n–heptano como agente precipitante.

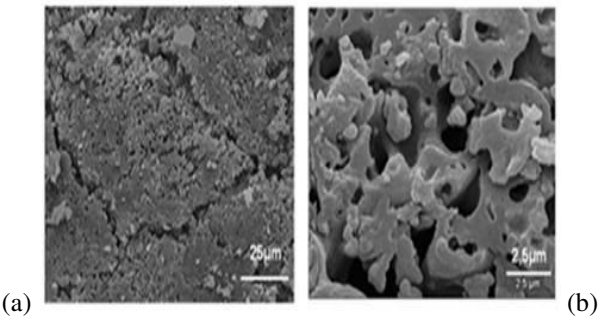
En las Figuras 10 y 11 se muestran la caracterización morfológica de los asfaltenos Boscán en presencia y en ausencia de resinas. Para los asfaltenos Boscán con resinas, se observaron dos tipos de morfologías diferentes; la primera conformada por una superficie lisa de poca porosidad (Figura 10a) y la segunda conformada por una superficie en forma rocosa cuya porosidad es debida a la topografía del asfalteno (Figura 10b). La Figura 11 corresponde a los asfaltenos Boscán una vez extraídas las resinas del asfaltenos. La Figura 11a muestra un cambio en la morfología del asfaltenos evidenciándose una evolución en la porosidad del mismo producto de la remoción de las resinas entorno a la superficie; mientras que la Figura 11b se aprecia la porosidad desarrollada por el asfalteno, observándose cavidades en forma circular, hexagonal y ovoidal.

La gran porosidad desarrollada por los asfaltenos Boscán una vez extraídas las resinas, se debe principalmente al elevado contenido de resinas presentes en el crudo Boscán, el cual es aproximadamente del 48%m/m [20]. Estas resinas son removidas al realizar la extracción Soxhlet con n-heptano, debido a su mayor afinidad y compatibilidad química con la fase móvil, la cual solubiliza a las resinas presentes a medida que se abre paso en torno a la fase estacionaria conformada por el asfalteno. La estructura molecular de las resinas Boscán y su elevado contenido en el crudo, le proporcionan al crudo Boscán propiedades mecánicas de interés, esto hace que el crudo Boscán sea una excelente materia prima para realizar el asfaltado de vías públicas, debido a su capacidad de soportar fuerzas mecánicas sin sufrir considerables procesos de deformación.



(a) (b)

Figura 10. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Boscán con resinas.



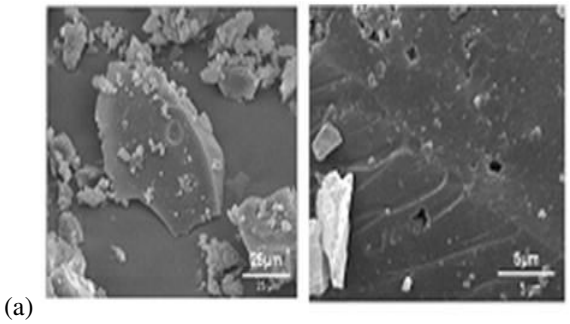
(a) (b)

Figura 11. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Boscán sin resinas.

A diferencia de los asfaltenos Boscán, los asfaltenos San Jacinto en presencia y en ausencia de resinas presentaron una superficie lisa de poca porosidad, con la presencia de un particulado sobre la superficie del asfalteno y al extraerse las resinas, la evolución de la porosidad en su superficie fue menor a la presentada para los asfaltenos Boscán, dando indicio de que sobre la superficie del asfalteno quedaron pocas resinas adheridas durante el proceso de precipitación. En la Figura 12a se muestra la estructura morfológica de los asfaltenos San Jacinto con resinas; mientras que en la Figura

©2014 Universidad Simón Bolívar

12b se muestra la morfología de los asfaltenos San Jacinto sin resinas.



(a) (b)

Figura 12. Estructura Morfológica de los Asfaltenos San Jacinto (a) con resinas y (b) sin resinas.

3.3 Caracterización Espectroscópica de los Asfaltenos y las Resinas Boscán

La caracterización espectroscópica mediante FTIR, ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN, solamente se realizó para los asfaltenos y las resinas Boscán, debido a que los asfaltenos Boscán precipitados con n-heptano presentaron las estructuras morfológicas más interesantes observándose dos tipos de topografías dependiendo de la zona de la muestra barrida. Además los estudios de resonancia magnética nuclear son análisis bastante costosos, debido a que se necesitan solventes deuterados con elevado grado de pureza para disolver la muestra, el empleo de un equipo altamente sofisticado y en el caso de los análisis ^{13}C-RMN, se necesita largo tiempo de experimentación alrededor de 18 horas acumulando señal para obtener un espectro de calidad. Los análisis aquí presentados son para los asfaltenos y las resinas aislados, de manera de poder realizar la caracterización espectroscópica de una fracción específica del crudo y no de una mezcla de fracciones.

En las Figuras 13 y 14 se muestran los espectros FT-IR obtenidos para los asfaltenos y las resinas Boscán respectivamente, mientras que en la Tabla 2 se muestra una descripción detallada de las bandas características observadas en ambos espectros.

Tal y como puede evidenciarse en la Tabla 2 y en los espectros FT-IR presentados en las Figuras 13 y 14, tanto los asfaltenos como las resinas Boscán poseen los mismos grupos funcionales presentes en su estructura. Solamente puede notarse diferencias significativas en la zona de la huella dactilar o digital del espectro presente a números de onda menores a los 1000cm^{-1}, sin embargo; esta zona es de poca utilidad práctica, debido a que en esta región se solapan varias señales y sobretonos de combinación que dificultan la identificación de alguna señal característica. La Figura 13 correspondiente al espectro FT-IR de los asfaltenos Boscán, también puede observarse la banda "A" a 3023cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de estiramiento Csp^2-H, esta banda no puede observarse en el espectro correspondiente a las resinas Boscán, posiblemente debido al solapamiento con otras bandas espectrales como la banda F. Las bandas C y G correspondiente a la frecuencia de estiramiento Csp^2-Csp^2 de átomos de carbono unidos en anillos aromáticos presenta una mayor intensidad en el espectro de los asfaltenos que en el de las resinas, dando indicios de que los asfaltenos Boscán presentan una estructura policondensada. En ambos espectros también puede observarse la banda J a aproximadamente 3300 cm^{-1}, sin embargo; esta banda no es incluida como una banda característica puesto que su pequeña intensidad en ambos espectros pudiese ser atribuida a humedad en la muestra, en el ambiente o en el bromuro de potasio empleado para preparar la pastilla de KBr.

Tabla 2. Bandas características presentes en los espectros FT-IR.

Banda	*Número de Onda (cm^{-1})*	*Descripción*
A	3023	Estiramiento Csp^2-H
B F	2930 y 2816 2924 y 2853	Estiramiento Csp^3-H
C G	1595 1601	Estiramiento Csp^2-Csp^2 correspondiente a átomos de carbono pertenecientes a anillos aromáticos
D H	1465 1459	Deformaciones de los grupos metilenos (-CH_2) unidos a cadenas alifáticas
E I	1375 1377	Deformaciones de los grupos metilo (-CH_3) terminales presentes en cadenas alifáticas

©2014 Universidad Simón Bolívar

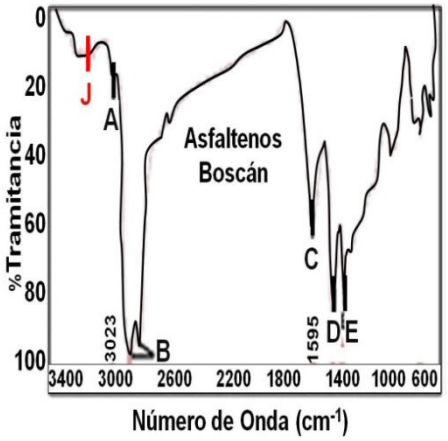


Figura 13. Espectro IR de los Asfaltenos Boscán.

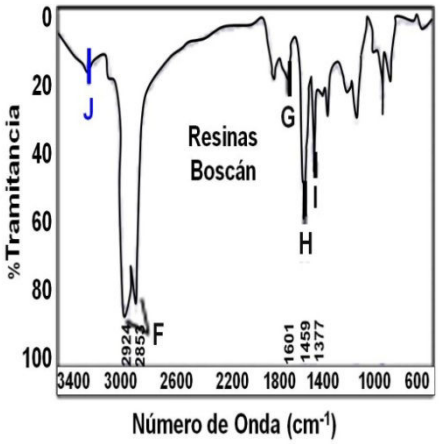


Figura 14. Espectro IR de las Resinas Boscán.

En la Figura 15 se muestra el espectro ^{1}H-RMN de los asfaltenos Boscán; mientras que en la Figura 16 se muestra el espectro ^{1}H-RMN de las resinas Boscán. El espectro ^{1}H-RMN de los asfaltenos Boscán muestra la presencia de una pequeña cantidad de protones aromáticos entre los 7.0 y 8.0 ppm de desplazamiento químico y una abundante presencia de protones alifáticos, los cuales por estar más apantallados aparecen a campos magnéticos más altos entre los 4.0 y los 0.0 ppm. Si se correlaciona la información espectroscópica obtenida para los asfaltenos Boscán en el espectro FT-IR (Figura 13) con la obtenida del espectro ^{1}H-RMN (Figura 15), puede verse que la banda C de intensidad media que aparece a los 1595 cm^{-1} en el espectro FT-IR, es característica de la frecuencia de estiramiento Csp^2-Csp^2 de átomos de carbono unidos en anillos aromáticos, indicando una importante presencia de este tipo de anillos en la molécula de asfaltenos, sin embargo; los anillos aromáticos deben estar muy sustituidos, puesto en el espectro ^{1}H-RMN la señal correspondiente a los protones aromáticos es pequeña arrojando un valor de la integral bajo la curva igual a la unidad, lo cual es consistente con la baja intensidad de la banda A a 3023 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración Csp^2-H, siendo estos protones principalmente aromáticos, puesto que no es de esperarse una presencia significativa de protones vinílicos en las distintas fracciones del crudo, puesto que las olefinas son compuestos muy reactivos que pueden sufrir reacciones de adición y condensación durante las etapas de diagenesis, catagenesis y metagenesis involucradas en la formación del petróleo. Uno de los datos espectroscópicos más importantes que pueden obtenerse de los espectros de resonancia magnética de protones para las distintas fracciones del crudo, es la relación protones alifáticos/protones aromáticos, la cual se calcula mediante la ecuación (1) y los resultados de dicho cálculo son presentados en la Tabla 3.

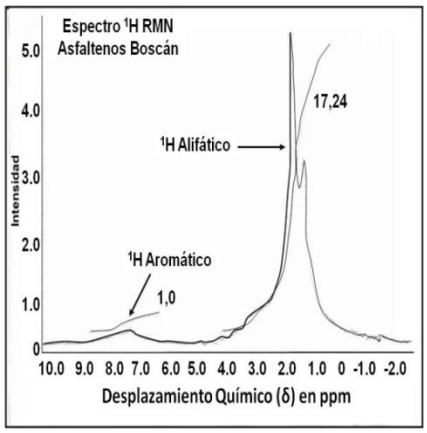


Figura 15. Espectros ^{1}H-RMN de los Asfaltenos Boscán.

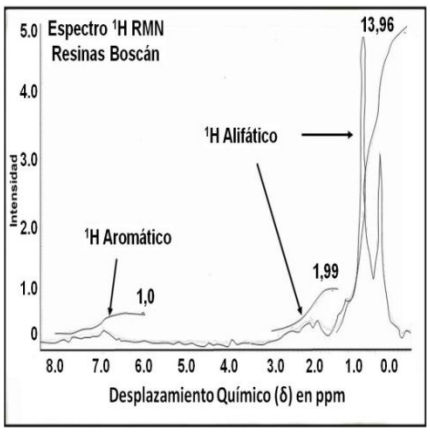


Figura 16. Espectros ^{1}H-RMN de las Resinas Boscán.

$$\frac{1H\ Alifático}{1H\ Aromático} = \frac{Área\ bajo\ la\ curva\ 1H\ Alifático}{Área\ bajo\ la\ curva\ 1H\ Aromático} \quad (1)$$

Tabla 3. Relación Protones Alifáticos/Protones Aromáticos para los asfaltenos y las resinas Boscán.

Fracción	*Relación Protones Alifáticos/Protones Aromáticos*
Asfaltenos	17,24
Resinas	15,95

La elevada relación protones alifáticos/protones aromáticos de aproximadamente (17:1) para los asfaltenos Boscán corroboran que los asfaltenos Boscán son unidades policíclicas con sustituciones alifáticas y alicíclicas tipo anillos nafténicos. Estudios mediante dinámica molecular han demostrado que energéticamente no es favorable estructuras aromáticas policondensadas con más de 5 anillos aromáticos fusionados [21], por esta razón los asfaltenos Boscán deben poseer una estructura molecular promedio *"tipo rosario"* o *"tipo archipiélago"* similar a la mostrada en la Figura 2. Una estructura *"tipo rosario"* o *"tipo archipiélago"* se encuentra conformada por secciones de pocos anillos aromáticos fusionados unidos mediante largas cadenas alifáticas de hasta 15 átomos de carbono, este ordenamiento de átomos le permitiría al asfalteno adoptar configuraciones plegadas, que aparte del elevado contenido de resinas presentes en el crudo Boscán, podrían explicar porque la estabilidad de los asfaltenos Boscán a la precipitación y por ende su tendencia a presentar elevados valores del umbral de floculación.

Con respecto a las resinas Boscán puede verse que las mismas poseen una elevada relación protones alifáticos/protones aromáticas de aproximadamente (16:1), la pequeña presencia de protones aromáticos mostrada en la Figura 16, así como la baja intensidad de la banda G a 1601 cm^{-1} de la Figura 14 sugiere que las resinas Boscán presentan pocos anillos aromáticos en su estructura molecular promedio, sin embargo esta información puede corroborarse en la Figura 17, en donde se presenta el espectro ^{13}C-RMN de las resinas Boscán.

De Figura 17, puede observarse como efectivamente las resinas Boscán poseen un pequeño contenido de carbonos aromáticos, debido a lo poco intensa de las señales alrededor de los 130 ppm correspondiente a los carbonos con hibridación sp^2 que constituyen anillos aromáticos, en cambio se observa un elevado contenido de carbonos alifáticos, debido a las múltiples señales de intensidad variable presentadas entre los 40 y los 0 ppm correspondientes a los carbonos con hibridación sp^3 de cadenas alifáticas. El espectro ^{13}C-RMN de las resinas Boscán, también demuestran la presencia de enlaces Csp^3-O alrededor de los 70 ppm, comprobándose la presencia de heteroátomos como oxígeno en la moléculas de resinas, sin embargo; no puede descartarse la presencia de otros heteroátomos como nitrógeno y azufre. Por último cabe mencionar que la señal presentada a 80 ppm, corresponde al átomo de carbono presente en la molécula de diclorometano deuterado empleado como solvente para disolver la muestra.

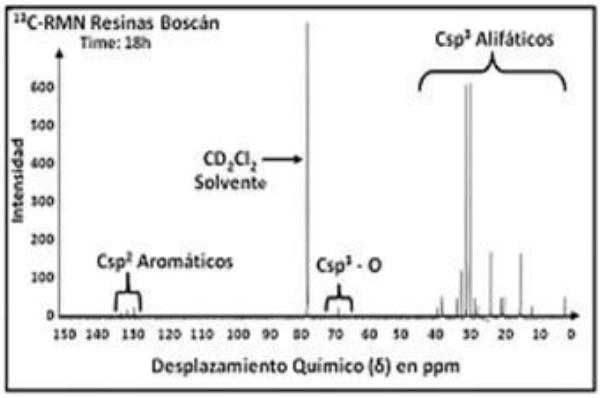


Figura 17. Espectro ^{13}C-RMN de las Resinas Boscán.

La información espectroscópica obtenida para las resinas Boscán hacen suponer que las mismas poseen una estructura molecular promedio conformada por cadenas alifáticas lineales y ramificadas con posibles estructuras nafténicas de tamaño variable, en donde es posible la presencia de heteroátomos y de unos pocos anillos aromáticos. De manera que la estructura molecular promedio de carácter alifático de las resinas Boscán y la posible estructura molecular promedio *"tipo archipiélago"* de los asfaltenos Boscán, pueden interaccionar molecularmente mediante fuerzas tipo van der Waals dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido, gracias a la presencia de heteroátomos con marcada electronegatividad como oxígeno y nitrógeno, los cuales pueden provocar un momento dipolar permanente en la molécula de asfalteno o de resina según sea el caso. Las fuerzas de dispersión de London tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido,

©2014 Universidad Simón Bolívar

también juegan un importante papel en la capacidad de interacción entre los asfaltenos y las resinas, en especial con la nube π de la región policondensada de la molécula de asfaltenos. Todas estas interacciones moleculares ayudan a explicar cómo las resinas Boscán son capaces de adsorberse sobre la superficie del asfaltenos peptizándolos y estabilizándolos generando un coloide con una menor tensión interfacial fácilmente dispersable en el seno de la solución, por consiguiente al remover las resinas sobre la superficie del asfalteno Boscán se aprecian cavidades de tamaño considerable.

Resulta importante mencionar que durante este trabajo en todo momento se ha mencionado la palabra estructura molecular promedio. Una estructura molecular promedio es aquella que es más consistente con la información espectroscópica suministrada por cada una de las diferentes técnicas de caracterización, sin embargo; esto no indica, que no puedan existir otras moléculas de asfaltenos y de resinas que simplemente varíen en cuanto a la conectividad de sus átomos o inclusive en la presencia de otros grupos funcionales; esto es debido a que se está trabajando con una muestra de matriz sumamente compleja, en donde la fracción de asfaltenos Boscán puede estar conformada por cientos o miles de moléculas de asfaltenos de estructura y propiedades diferentes, las cuales alcanzan un comportamiento y propiedades medias.

Por último resulta importante mencionar que mediante el presente trabajo no se pudo proponer estructuras moleculares promedio para los asfaltenos y las resinas Boscán como las mostradas en las Figuras 1-3, puesto que para proponer una estructura no solamente hace falta la información espectroscópica, sino también el análisis elemental para conocer la composición porcentual de la muestra (C,H,N,O y S); así como determinación de masas moleculares mediante técnicas que disminuyan la capacidad de agregación de los asfaltenos, determinándose de esta manera la masa molecular de una molécula monomérica de asfalteno y no de un conglomerado de moléculas.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo representa una contribución para los estudios de la química de superficies de diferentes moléculas de asfaltenos proveniente de distintos crudos. Se demostró que a medida que se utilizan solventes alifáticos de pequeña masa molecular, la precipitación del asfalteno se hace menos selectiva, debido a una variación drástica del parámetro de solubilidad del asfalteno, por consiguiente; existirá un mayor número de resinas desorbidas al realizar los lavados con n-pentano que con n-heptano, situación que es fácilmente observable en los estudios de microscopía electrónica de barrido. También pudo demostrarse que dos asfaltenos de diferente origen pueden presentar propiedades similares, pero las distintas morfologías obtenidas que van a depender del origen, de los procesos geoquímicos involucrados en la formación del petróleo y de su composición química. La caracterización espectroscópica resulto ser eficiente y permitió inferir que las resinas Boscán son cadenas alifáticas lineales; mientras que los asfaltenos Boscán son anillos aromáticos policíclicos probablemente con una estructura *"tipo archipiélago"*.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Decanato de Investigación y Desarrollo (DID) de la Universidad Simón Bolívar por su financiamiento económico (Proyecto S1N/2005DI-CB-013-05) y al Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis (Proyecto Lab 2001001442–Fonacit).

6. REFERENCIAS

[1]. Lesueur, D. Advances in Colloid and Interface Science. 2008, 145: 42-82.

[2]. Layrisse, I.; Rivas, H.; Acevedo, S.; Medina, R.; Sánchez, M.; Utrera, M. Revista Técnica Intevep. 1984, 4(1): 3–18.

[3]. Marfisi, S.; Salager, J. L. Deshidratación de Crudos: Principios y Tecnologías. Mérida (Venezuela). Universidad de Los Andes, 2004, p. 1-37.

[4]. Norma ASTM D4124. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1988.

[5]. Strausz O.; Ignasiak T. Fuel. 1977, 56 (4): 359–365.

[6]. Rogel, E.; Carbognani, L. Energy & Fuels. 2003, 17(2): 378-386

[7]. Andersen, S.; Birdi, K. S. Journal of Colloid Interface Sci. 1990, 142(2): 497-502.

[8]. Murgich, J.; Rodríguez ,J.; Aray, Y. Energy & Fuels. 1996, 10(1): 68-76.

[9]. Silvestein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7MA Edición, Nueva Jersey (Estados

©2014 Universidad Simón Bolívar

Unidos), Editorial John Wiley & Sons., 2005, p. 127-244.

[10]. Pérez Hernández R., Mendoza-Anaya D. Mondragón G., Espinosa M.E, Rodríguez Lugo V., Lozadad M. J.; Arenas A. Fuel. 2003, 82(8): 977 – 982.

[11]. Trejo, F.; Ancheyta, J.; Rana, M.S. Energy & Fuels. 2009, 23(1): 429–439.

[12]. Douda, J.; Álvarez, R.; Navarrete Bolaños, J. Energy & Fuels. 2008, 22: 2619–2628.

[13]. Gang Zhang, Z.; Guo, S.; Zhao, S.; Yan G.; Song, L.; Chen, L. Energy & Fuels. 2009, 23: 374-385.

[14]. Honse, S.; Ferreira, S.; Mansur, C.; Lucas, E. Química Nova. 2012, 35(10): 1991-1994.

[15]. Borges, B.; Acevedo, S. Revista Latinoamericana de Metalúrgica y Materiales. 2007, 27(2): 83-94.

[16]. Gutierrez, L.; Ranaudo, M. A.; Méndez, B.; Acevedo, S. Energy & Fuels. 2001, 15(3): 624-628.

[17]. Carnahan, N. F.; Salager, J. L.; Antón, R.; Dávila, A. Energy & Fuels. 1999, 13(2): 309–314.

[18]. Pavia, L. Introduction to Spectroscopy. 3ERA Edición, Nueva York (Estados Unidos), Editorial Thomson Learning, 2001, p. 390-465.

[19]. Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4TA Edición, Nueva York (Estados Unidos), Editorial Taylor & Francis Group, 2006, p. 65-116.

[20]. Ocanto, O.; Marcano, F.; Castillo, J.; Fernández, A.; Caetano, M.; Chirino, J.; Ranaudo, M.A. Energy & Fuels. 2009, 23(6), p. 3039-3044.

[21]. Sócrates A.; Castro, A.; Negrín, J.C.; Fernández, A.; Gastón E.; Piscitelli, V. Energy & Fuels. 2007, 21(4): 2165-2175.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

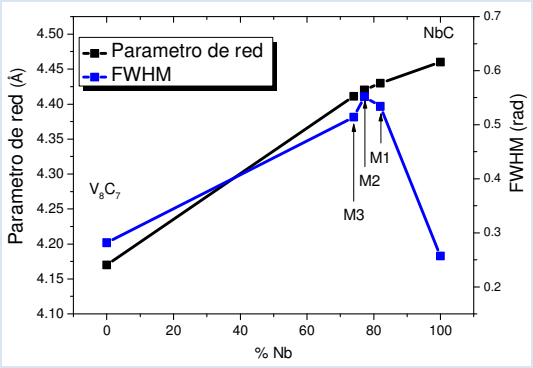
www.rlmm.org

ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS TERNARIOS DE NIOBIO-VANADIO PRODUCIDOS SOBRE ACERO D2 USANDO LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN POR DIFUSIÓN TERMORREACTIVA

Fabio Castillejo[1], Diana Marulanda[2], Jairo Olaya[3]

1: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Santo Tomás, Carrera 9 No 51-11, Bogotá, Colombia.
2: Grupo de investigación Research on Energy and Materials (REM), Universidad Antonio Nariño, Calle 22 Sur No. 12 D 81 Bogotá, Colombia.
3: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45 No 26-85, Bogotá, Colombia.

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



RESUMEN

En este trabajo se presenta la deposición de recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio sobre acero AISI D2, utilizando la técnica de deposición por difusión termorreactiva (TRD). Los carburos se obtuvieron usando un baño de sales compuesto por bórax fundido, ferro-niobio, ferro-vanadio y aluminio, variando su composición química, a una temperatura de 1020 °C durante 4 horas. La presencia de los recubrimientos fue observada a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición química elemental de cada recubrimiento fue medido a través de EDS. Las fases presentes se determinaron usando difracción de rayos x (DRX), y se utilizó nanoindentación para medir su dureza y módulo elástico. El comportamiento electroquímico fue estudiado a través de curvas de polarización potenciodinámica para determinar la densidad de corriente de corrosión, y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para determinar la resistencia a la polarización. Los resultados fueron comparados con las propiedades del sustrato sin recubrimiento y en general se observó mayor dureza y mejor resistencia a la corrosión en los recubrimientos producidos.

Palabras Claves: TRD, Carburos de niobio –vanadio, Impedancia, Dureza

STUDY OF NIOBIUM-VANADIUM TERNARY CARBIDE COATINGS PRODUCED ON D2 TOOL STEEL BY THERMOREACTIVE DEPOSITION/DIFFUSION

ABSTRACT

In this work, the deposition of niobium-vanadium ternary carbide coatings on D2 tool steel by thermoreactive deposition/diffusion (TRD) is presented. The carbides were obtained using salt baths composed of molten borax, ferro-vanadium, ferro-niobium and aluminum, varying its chemical composition, at a temperature of 1020 °C for 4 hours. The coatings were observed via scanning electron microscopy (SEM) and EDS was used to determine the chemical composition. The phases presented were determined using x-ray diffraction (XRD), and nanoindentation was used to measure hardness and elastic modulus. The electrochemical behavior was studied via potentiodynamic polarization curves to determine the rate of corrosion, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the resistance to polarization. The results were compared with the properties of the substrate without a coating, and in general, greater hardness and better corrosion resistance were observed in the coatings.

Keywords: TRD, Niobium – vanadium carbide, Impedance, Hardness.

Recibido: 07-03-2013 ; **Revisado:** 08-06-2013
Aceptado: 30-06-2013 ; **Publicado:** 31-07-2013

1. INTRODUCCIÓN

Los tratamientos superficiales han sido utilizados para producir recubrimientos a base de carburos o nitruros de metales de transición para mejorar el desempeño tribológico de materiales que van a ser sometidos a condiciones de alto desgaste como las herramientas de corte y matrices de conformado. Estas capas son comúnmente obtenidas utilizando técnicas tales como Deposición Física en Fase de Vapor (PVD) y Deposición Química en fase de vapor (CVD) [1,2], entre otras. Estos procedimientos tienen como principal limitación el uso de equipos complejos y condiciones de alto vacío, lo que hace muy costosa su implementación. Una alternativa económica y competitiva ha sido la aplicación de recubrimientos duros con buena resistencia al desgaste mediante el proceso de deposición por difusión termorreactiva (TRD) [3], sobre sustratos que contengan un porcentaje de carbono mayor al 0,3% en peso [4]. Los recubrimientos logrados mediante este proceso presentan buena adherencia con el sustrato, bajos coeficientes de fricción y excelente uniformidad en el espesor [5]. En este tratamiento se puede utilizar un baño de sales formado por bórax fundido, aluminio o ferro-silicio como elemento reductor, y elementos formadores de carburos (EFC´s), tales como vanadio, cromo, titanio, y niobio, entre otros [4]. La capa de carburo se forma cuando el elemento metálico disuelto en el baño de sales presenta una energía de formación del carburo relativamente baja y una energía de formación del óxido superior a la de óxido de boro (B_2O_3) [6,7]. En el caso contrario, los átomos de boro no se oxidan y quedan libres para difundirse hacia la matriz del acero combinándose con el hierro y formando capas de boruro de hierro (Fe_2B o FeB) [8,9].

Los trabajos reportados hasta ahora han estudiado carburos metálicos binarios mediante el proceso TRD, y han caracterizado su resistencia al desgaste, microestructura y su comportamiento mecánico. Por ejemplo, existen varios trabajos enfocados a la producción de recubrimientos de VC y NbC sobre sustratos de aceros AISI H13, AISI D2 y AISI M2, reportando durezas de hasta 2300 HV [3,5]. Otras investigaciones han estudiado la cinética de crecimiento de carburos de niobio sobre acero AISI 1040 [10], de boruros de hierro sobre acero AISI 4140 [11], y de carburos de cromo sobre acero AISI D2 [12]. Estos trabajos reportan cinéticas de crecimiento para sistemas binarios como NbC o VC obteniendo un espesor de capa en función del tiempo y la temperatura del tratamiento. En cuanto a estudios de comportamiento electroquímico, existen trabajos sobre boruro de hierro formado utilizando bórax y aluminio sobre aceros AISI S1, S2 y S3, cambiando el porcentaje de manganeso [13]. Sin embargo, al conocimiento de los autores, no se ha reportado un estudio microestructural o un estudio electroquímico sobre el posible sistema ternario $NbVC_2$ que se propone en esta investigación. De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es producir recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio sobre acero D2 usando la técnica de deposición por difusión termorreactiva, variando la composición del baño de sales utilizado, y caracterizar su estructura, dureza y resistencia a la corrosión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio se depositaron sobre sustratos de acero para herramientas AISI D2, usando muestras de 15 mm de diámetro y 4 mm de espesor. La preparación de las muestras se realizó mediante pulido metalográfico con papel lija 220, 360, 400, 600, 1000 y 1200, finalizando con una limpieza ultrasónica en acetona. La composición química del sustrato se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química estándar el acero AISI D2

%C	*%Cr*	*%Mn*	*%Si*	*%W*	*%Fe*
1.5	11.5-12.5	0.15-0.45	0.1-0.4	0.6-0.9	Balance

Tabla 2. Composición de los baños de sales usados

Muestra	*$Na_2B_4O_7$*	*Fe-Nb*	*Fe-V*	*Al*
M1	81	13	3	3
M2	81	8	8	3
M3	81	3	13	3

Los recubrimientos fueron producidos usando un baño de sales compuesto por bórax fundido ($Na_2B_4O_7$), ferro-niobio (Fe-Nb), ferro-vanadio (Fe-V) y aluminio (Al), variando su composición como se muestra en la tabla 2. El aluminio que se agrega en el baño de sales cumple el papel de agente reductor, es decir, reduce el óxido de boro y se

©2014 Universidad Simón Bolívar

oxida para evitar que el metal agregado (niobio o vanadio) se oxide, de esta manera estos metales quedan libres para combinarse con el carbono del acero y formar carburos.

El tratamiento superficial TRD se realizó a una temperatura de 1020 °C durante 4 horas, con un precalentamiento previo de las muestras a 600 °C. La figura 1 muestra el ciclo térmico al que fue sometido el material.

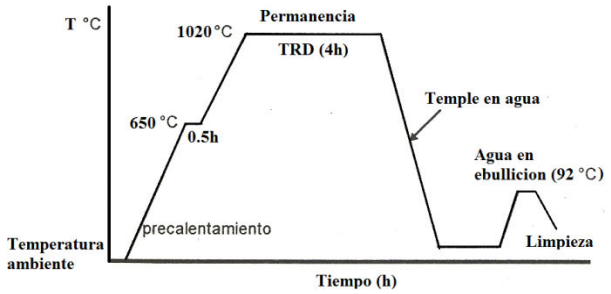


Figura 1. Ciclo térmico usado para el tratamiento TRD sobre acero AISI D2.

Las fases presentes y las orientaciones fueron visualizadas utilizando difracción de rayos x, en un equipo X-PertPro Panalytical operando a 45 kV y 40 mA, usando la configuración θ-2θ en un rango de 30º a 90º y tamaño de paso de 0.02º, con una radiación monocromática CuKα de 1.594 Å de longitud de onda. El espesor de los recubrimientos obtenidos se midió utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Philips con un potencial de 40 kV, luego de atacar las muestras con Vilella al 3 %. Se realizaron 10 mediciones para obtener un valor promedio. La dureza y el módulo elástico de los recubrimientos se determinaron a partir de mediciones de nanoindentación utilizando un equipo CSM instruments con un indentador Berkovich a una velocidad de aproximación a la muestra de 2000 nm/min, una tasa de aplicación de carga de 10 mN/min y una carga máxima de 30 mN, realizando una pausa de 15 s en dicha carga. Los resultados presentados son el promedio de 6 mediciones.

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos se estudió realizando pruebas d.c para obtener curvas de polarización potenciodinámica y pruebas a.c. para obtener curvas de impedancia electroquímica. Las pruebas se realizaron en un potenciostato 600 marca Gamry instruments usando una celda electroquímica con un volumen de 100 ml de una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente. El área de trabajo fue de 0.196 cm^2, y se utilizó una barra de platino y un electrodo de calomel como electrodo auxiliar y de referencia, respectivamente. Los ensayos de polarización se realizaron con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s aplicando una polarización desde -0.3 a 0.4 V con respecto al potencial de reposo. Las pruebas de EIS se realizaron variando la frecuencia desde 100 mHz a 0.01 kHz, aplicando un voltaje de perturbación de 10 mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Microestructura de los recubrimientos

La figura 2 muestra los patrones de DRX de los recubrimientos de carburo ternario de niobio-vanadio obtenidos. En la figura 2a se presentan para comparación los patrones de recubrimientos binarios de NbC y VC obtenidos y estudiados en un trabajo previo [14], en el que se usaron las mismas condiciones de tiempo y temperatura para su deposición, junto con los diagramas de rayos x obtenidos para los carburos ternarios de niobio-vanadio en los tres baños de sales propuestos. Se puede observar en esta figura, para los recubrimientos binarios, la presencia de NbC con una orientación mixta, con picos de alta intensidad en los planos (111), (200), (220) y (311), y la fase cúbica de VC (V_8C_7) con una orientación mixta y picos de alta intensidad en los planos (111) y (200). Para los recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio se observan las fases de NbC, pero no se observan fases de VC, lo que puede deberse a la preferencia en la formación de NbC dado que su energía libre de formación (-33,6 ± 0,8 kcal) [15], es menor que la necesaria para la formación de VC (-24 kJ/mol) [15].

En las figuras 2b, 2c y 2d se muestra un detalle para cada recubrimiento ternario en la zona donde se encuentra el pico de mayor intensidad del NbC para el plano cristalográfico (220). Luego de la deconvolución de los picos se encontró un segundo componente que podría corresponder a la fase $NbVC_2$ [16] con orientaciones en los planos cristalográficos (111), (200) (no mostradas), (220), (311), (222), (400) y (311), estas dos últimas no mostradas en la figura. No se observó un efecto significativo de la composición del baño de sales en las orientaciones presentes. Sin embargo, se presenta un corrimiento de los picos hacia la derecha a medida que disminuye la cantidad de

©2014 Universidad Simón Bolívar

niobio en el baño de sales.

La fase $NbVC_2$ se simuló usando el software Powdercell 2.4 con el fin de obtener la posición teórica de los picos de difracción. Para esto fue necesario suministrar al programa datos cristalográficos del sistema tales como el grupo espacial, el número de grupo y los parámetros de wyckoff de este compuesto [16]. Las posiciones de los picos simulados se muestran en la tabla 3.

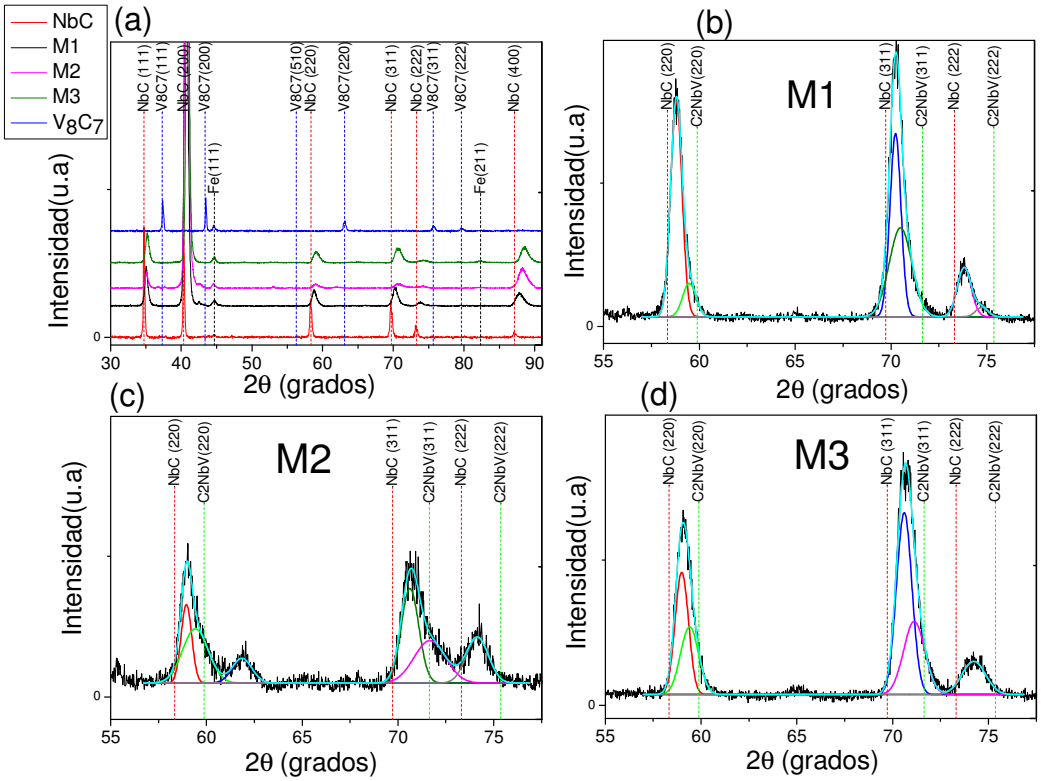


Figura 2. Patrones de difracción de rayos x de los carburos ternarios de niobio-vanadio depositados sobre el acero AISI D2. a) Patrones completos en los recubrimientos producidos comparados con carburos binarios de NbC y VC, b) muestra M1 c) muestra M2 y d) muestra M3.

Tabla 3. Posición de los picos simulados y experimentales para el carburo ternario $NbVC_2$.

	$NbVC_2$					
	M1		*M2*		*M3*	
	Simulado	*Experimental*	*Simulado*	*Experimental*	*Simulado*	*Experimental*
hkl	*2θ*		*2θ*		*2θ*	
200	41,335	40,85	41,335	40,96	41,335	41,26
220	59,886	59,87	59,886	59,91	59,886	59,95
311	71,647	70,63	71,647	71,88	71,647	72,2
222	75.369	74.63	75.369	74.98	75.369	75.87
400	89.802	88.98	89.802	89.02	89.802	89.321
331	100.568	99.56	100.568	100.12	100.568	100.87

©2014 Universidad Simón Bolívar

3.2 Espesor, composición química, dureza y módulo elástico de los recubrimientos

En la figura 3 se muestra una imagen SEM de la sección transversal del recubrimiento de carburo ternario de Nb-V para la muestra M2. Los espesores obtenidos para cada una de las composiciones fueron 17,7 ± 1,2 µm (M1), 18,8 ± 0.5 µm (M2), 18,3 ± 1,6 (M3). Puede verse que no hay variaciones significativas en el espesor, debido a que este depende principalmente de la cantidad de carbono en el sustrato, que es igual para los tres casos.

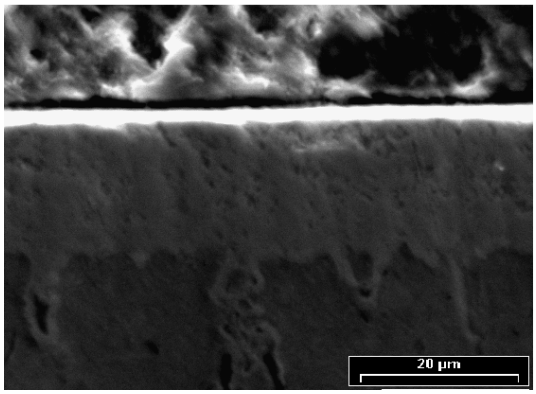


Figura 3. Imagen SEM de la sección transversal del recubrimiento de $NbVC_2$ (muestra M2).

En la tabla 4 se muestra el porcentaje atómico medido a través de EDS para cada uno de los recubrimientos obtenidos. Se logra ver que hay mayor contenido de niobio en los recubrimientos; esto está de acuerdo con los aspectos termodinámicos comentados anteriormente que favorecen la formación del carburo de niobio antes que el carburo de vanadio. Además, no aparecen en igual cantidad a pesar que la estequiometria de la formula $NbVC_2$ así lo dice, esto también se explica por el hecho que adicionalmente al carburo ternario, aparece en los difractogramas el sistema binario NbC.

Tabla 4. Resultados EDS para los recubrimientos producidos.

	% at Nb	*% at V*	*% at Fe*
NbC	92	--	7.2
M1	82	6.12	7.32
M2	77.2	18.7	5.3
M3	74,32	19.6	8.12
V_8C_7	--	67.3	8.6

En la figura 4 se muestra el parámetro de red calculado para el pico (220), en función del porcentaje de niobio presente en cada recubrimiento ternario obtenido. Se puede notar una tendencia lineal del parámetro de red en función del grado de sustitución atómica de la red, es decir, el sistema cumple con la ley empírica de Vegard [17]. Adicionalmente, la figura 4 muestra de manera simultánea en el eje vertical de la derecha el valor del FWHM (Full Width at Half Maximum) para el mismo pico. Se logra apreciar que el FWHM es mayor para la muestra M2 donde posiblemente hubo mayor grado de sustitución atómica.

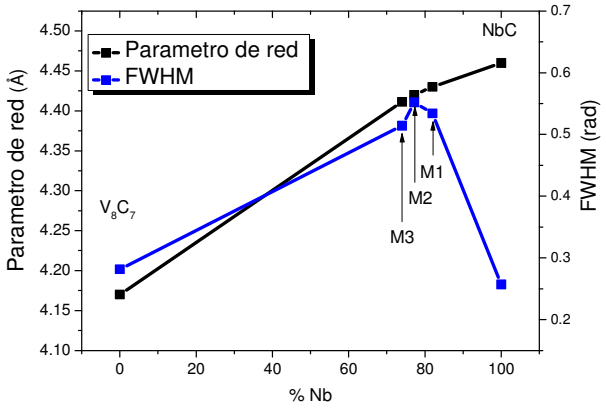


Figura 4. Parámetro de red y valores de FWHM con una función del contenido de Nb para cada muestra.

La tabla 5 presenta los resultados de dureza y módulo elástico obtenidos para cada uno de los recubrimientos en comparación con los recubrimientos binarios simples. En general se puede ver que la dureza es superior para los recubrimientos con carburos ternarios, esto puede deberse al aumento de microtensiones internas en el recubrimiento que se puede verificar por el aumento en el FWHM de los picos en los diagramas de rayos x, especialmente para la muestra M2, y la macro-deformación evidenciada por el corrimiento de los picos respecto de su posición en una muestra en polvo (Figura 2). Todos estos factores ayudan a la disminución del tamaño de la cristalito con lo que aumenta la densidad de dislocaciones que se ve reflejado en el aumento de la dureza [18,19,20]. Se logra apreciar que la muestra M2 reporta la mayor dureza lo cual está en acuerdo con la figura 4 ya que se aprecia mayor valor del FWHM para esa muestra. La muestra alcanza valores cercanos a los recubrimientos superduros que se encuentran en un

©2014 Universidad Simón Bolívar

rango de 40 – 50 GPa [21].

Tabla 5. Valores de dureza y modulo elástico en los recubrimientos de carburos de niobio y vanadio producidos sobre el acero AISI D2.

Sistema	*Dureza (GPa)*	*Modulo elástico (GPa)*
NbC	24,72 ± 1,4	420,64 ± 16,2
VC	25,46 ± 1,1	384,8 ± 14,8
M1	27,21 ± 3,6	418,3 ± 31,7
M2	37,63 ± 1,7	435,1 ± 22,4
M3	26,27 ± 2,6	365,5 ± 33,5

3.3 Estudios de polarización lineal (Tafel) de los recubrimientos

La figura 5 muestra las curvas obtenidas para el acero AISI D2 con y sin recubrimientos y la tabla 6 resume los parámetros más importantes obtenidos en esta medición. Se puede observar que los aceros recubiertos presentan un incremento en la resistencia a la corrosión que se manifiesta de manera clara en la disminución de la corriente de corrosión y en el aumento del potencial de corrosión con respecto al acero AISI D2 sin recubrimiento. También se observa que los recubrimientos que se produjeron en un baño de sales con mayor concentración de vanadio presentan menor resistencia a la corrosión mientras que los recubrimientos de NbC y los de alto porcentaje de niobio mostraron la mejor protección. Esto se debe posiblemente a la formación de óxido de niobio Nb_2O_5 en la superficie del recubrimiento que presenta alta estabilidad química y una excelente resistencia a la corrosión tanto en medio ácido como básico [22,23], contrario al óxido de vanadio V_2O_5, que es en general muy básico y muy inestable, de tal forma que no es capaz de proteger un metal de la degradación, sobre todo en medios básicos [24, 25].

3.4 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica de los recubrimientos

Los espectros de impedancia obtenidos en una solución de NaCl al 3%, para tiempos de exposición de una hora, 1 día, 2 días y 7 días, para el acero sin recubrimiento y recubierto con NbC y VC son mostrados en la figura 6, y recubiertos con los carburos ternarios de Nb-V en la figura 7.

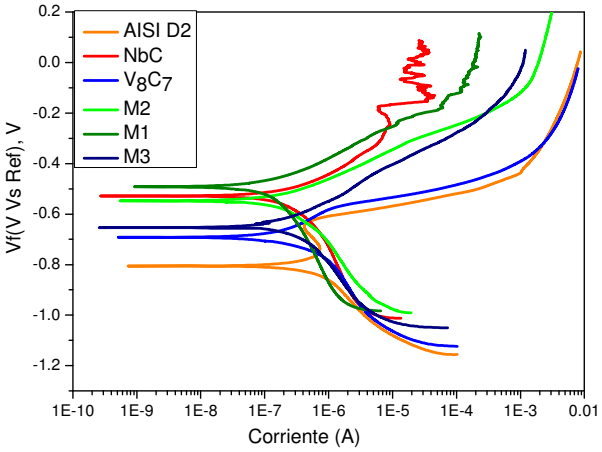


Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero D2 sin recubrimiento y recubierto con carburos de Nb-V producido usando TRD con diferentes combinaciones de Nb y V en el baño de sales.

Los circuitos equivalentes usados para realizar el ajuste de los espectros experimentales obtenidos se muestran en la figura 8, y fueron analizados con el software Gamry Echem Analyst. Para el acero sin recubrimiento (fig 8a) se propone una resistencia Rsol, que es la resistencia de la solución, conectada en serie con dos elementos en paralelo: un elemento de fase constante CPEs con un exponente m, que en caso de tener un valor de 1 indica que el elemento propuesto es completamente capacitivo, y si es 0 indica que el elemento es completamente resistivo; en caso de tener un valor entre 0 y 1 significa que el elemento tiene carácter capacitivo y resistivo de manera simultánea. El segundo elemento es Rp, que es la resistencia a la polarización o la resistencia al paso de cargas a través de la interfase sustrato-electrolito. En el caso del acero recubierto (fig 8b), el circuito está propuesto para representar las dos interfases electroquímicas que aparecen en los recubrimientos porosos. Se presenta la resistencia de la solución (R_{sol}), y se utilizan los elementos R_{po}, que es la resistencia a la transferencia de carga a través de los poros, y un elemento de fase constante CPEc conformado por Cc y su exponente n para representar el comportamiento electroquímico del recubrimiento. El otro par de elementos conectados en paralelo está compuesto por R_s y el segundo elemento de fase CPEs con C_s y su exponente m que describen el proceso de transferencia de carga en la interfase recubrimiento-sustrato debido a la presencia de micro-poros. El tiempo de relajación a altas frecuencias representa el comportamiento

©2014 Universidad Simón Bolívar

dieléctrico del recubrimiento (Cc y R_{po}), y el tiempo de relajación a bajas frecuencias representa las propiedades de la interfase sustrato/recubrimiento (C_s y m) [26].

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica. Corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes Tafel anódica (βa) y catódica (β_c).

Muestra	*Icorr (A)*	*Ecorr (V)*	β_a	*Bc*
M1	1,74E-07 ± 2,68E-08	-489,3 ± 2,1	0,243	0,509
M2	2,71E-07 ± 1,81E-08	-544,7 ± 1,5	0,235	0,319
M3	3,80E-07 ± 1,22E-08	-647 ± 1,6	0,130	0,311
NbC	3,78E-07 ± 5,59E-08	-554,5 ± 2,8	0,310	0,506
VC	6,66E-07 ± 9,50E-08	-692,7 ± 5,2	0,176	0,438
AISI D2	1,19E-06 ± 1,07E-07	-807 1,2	0,362	0,251

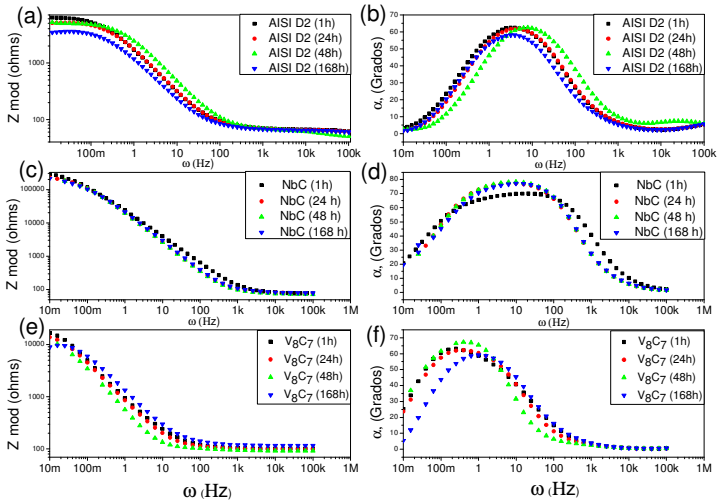


Figure 6. Curvas de bode para el sustrato sin recubrimiento y con carburos de Nb y V.

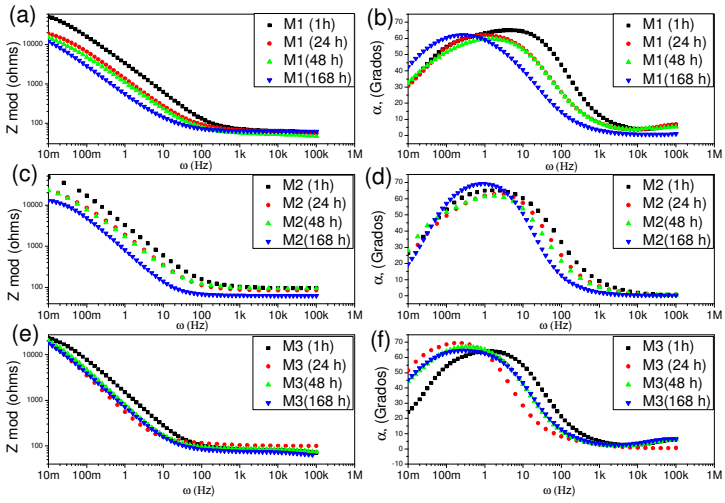


Figure 7. Curvas de bode del ensayo de EIS para los carburos ternarios $NbVC_2$ depositados sobre el acero AISI D2.

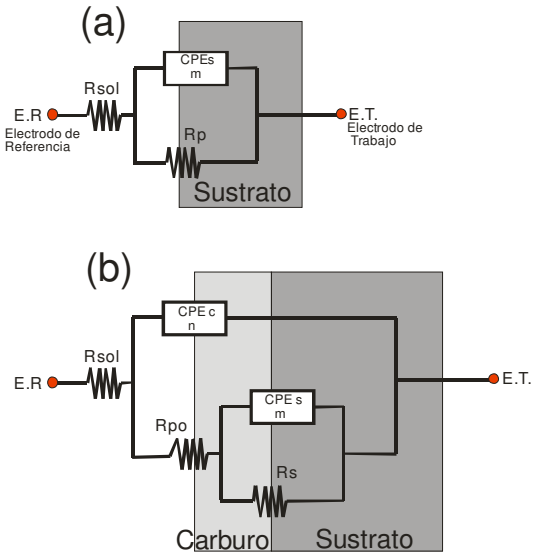


Figure 8. Circuito equivalente propuesto para los sistemas estudiados expuestos en una solución de NaCl al 3.5%. (a) Acero AISI D2 y (b) acero AISI D2 recubierto con carburos de $NbVC_2$.

En el análisis de los diagramas de bode se observa un mejor comportamiento electroquímico para los recubrimientos, reflejado en un mayor valor del módulo de la impedancia a una frecuencia de 0.01 H_Z. Se presentan valores de impedancia entre 5000 y 8000 ohm para el sustrato mientras que para los recubrimientos se obtuvieron valores de impedancia superiores para la misma frecuencia. Adicionalmente, se visualizaron dos tiempos de relajación para los recubrimientos, que se hicieron más nítidos cuando el recubrimiento estuvo sumergido por 7 días. Los valores numéricos de los parámetros obtenidos luego del ajuste se muestran resumidos en la tabla 7. Como se había mencionado, el valor de impedancia a bajas frecuencias de los recubrimientos es mayor (tabla 6b) con respecto al acero AISI D2 (tabla 6a). También se aprecia que la impedancia disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición, esto indica que el recubrimiento es de carácter poroso y el electrolito ha ido penetrando el recubrimiento a través de los poros.

También se observa en todas los diagramas de bode que tanto para los carburos binarios como para los ternarios, el valor de la impedancia para 0.01 Hz disminuye a medida que transcurre el tiempo de inmersión en el electrolito. Esto ocurre porque con el aumento del tiempo de inmersión se incrementa el área de los poros, y de esta forma hay una mayor penetración de la solución corrosiva hacia el acero lo que produce la corrosión localizada. Sin embargo, los resultados indican que se requieren tiempos muy largos para que el electrolito penetre en defectos más finos como las microgrietas [27].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de un carburo ternario de niobio-vanadio, $NbVC_2$, usando la técnica TRD. La mayor dureza obtenida para el recubrimiento ternario fue cercana a 38 GPa, que es un valor cercano a los valores de superdureza para recubrimientos. Este valor de dureza puede deberse a la generación de esfuerzos residuales en la red que se verificó por el ensanchamiento de los picos en los patrones de difracción de rayos x.

Los análisis de los espectros EIS confirmaron el mejor desempeño electroquímico de los recubrimientos en comparación con el acero sin recubrir. Este es debido principalmente a la naturaleza cerámica de los carburos que dificulta la reacción del electrolito en este caso la solución al 3% de NaCl con el sustrato.

En los resultados de EIS se pueden apreciar dos constantes de tiempo en las curvas de fase contra frecuencia, a frecuencias altas se refleja el comportamiento dieléctrico del recubrimiento y a frecuencias bajas el comportamiento dieléctrico e la interfase recubrimiento sustrato.

En los sistemas ternarios se aprecia un mejor resistencia a la corrosión, hecho reflejado en mayores potenciales de corrosión y menores corrientes en comparación con los sistemas binarios. El mejor comportamiento lo reportó el sistema con mayor contenido de niobio en el recubrimiento, lo cual puede ser explicado por la formación de una capa de óxido de niobio inhibidora de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación –Colciencias–, a través del proyecto con código 1101-521-28337, y contrato 338-2011.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Tabla 7. Valores numéricos de los parámetros obtenidos luego del ajuste en los circuitos eléctricos propuestos. a) Parámetros obtenidos para el acero AISI D2 y b) Parámetros obtenidos para los recubrimientos binarios y para el recubrimiento ternario $NbVC_2$.

a)

Acero	*Tiempo de Exposición*	$R_{sol(omh)}$	$R_{p(ohm)}$	*(CPE) s*	*M*
AISI D2	*1h*	67	6481	1,21E-04	0,8
	1d	65	5290	1,14E-04	0,81
	2d	59	5175	7,46E-05	0,806
	7d	64	3698	1,75E-04	0,795

b)

Sistema	*Tiempo de Exposición*	*Rsol (ohm)*	*Rs (mV)*	*Rpo (ohm)*	*(CPE) c*	*N*	*(CPE) s*	*m*
NbC	*1h*	74,79	86000	72400	8,30E-06	0,74	9,03E-06	0,81
	1d	79,8	72330	76200	8,56E-06	0,91	9,91E-06	0,88
	2d	75,11	97410	81700	8,88E-06	0,97	9,83E-06	0,89
	7d	81,61	165400	135100	2,53E-06	0,62	9,01E-06	0,88
VC	*1h*	102,3	21800	1700	1,02E-06	0,83	1,73E-06	0,8
	1d	101	18200	970	2,9E-06	0.9	1.40E-07	0.2
	2d	94,8	15400	980	4.05E-06	0.841	8,96E-6	0,21
	7d	103	11000	90	2,13E-06	0.77	4,17E-06	0,63
M1	*1h*	60.43	93600	72100	7,64E-06	0.754	2,41E-05	0.89
	1d	57.31	81400	84500	1,76E-06	0,89	1,30E-06	0,69
	2d	49.69	12800	12300	2,65E-06	0,70	2,40E-07	0.34
	7d	58.64	23090	14200	6,91E-06	0.73	2,27E-05	0.48
M2	*1h*	102	43600	21100	3,64E-06	0.78	7,41E-07	0.489
	1d	104	17800	13600	1,1E-06	0,68	4.50E-07	0.58
	2d	102	16400	11200	1,47E-06	0.68	9,40E-08	0.68
	7d	99	23100	10500	1.34E-06	0,76	2,27E-05	0.75
M3	*1h*	79	16900	6567	4,64E-08	0,2	1,64E-06	0,78
	1d	105	12400	10300	2,35E-06	0.9	4,11E-06	0.81
	2d	82,49	21800	9700	3,02E-06	0,78	1,78E-075	0.75
	7d	81.6	33201	13870	1,61E-08	0.52	3,53E-06	0.76

©2014 Universidad Simón Bolívar

6. REFERENCIAS

[1]. J.L. He, Y.H. Lin, K.C. Chen, Wear 208 (1997) 36–41.

[2]. Y.L. Su, W.H. Kao, Wear 223 (1998) 119–130.

[3]. C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, and L.C. Castiletti. Surface and coatings technology, 200 (2006) 5140-5144.

[4]. T. Arai, S. Harper. ASM Handbook, vol 4, ASM international, materials Park, Oh, USA, (1991) 448.

[5]. C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, and L.C. Castiletti. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1880–1885

[6]. T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, J. Mater. Eng. 9 (2) (1987) 183.

[7]. H.C. Child, S.A. Plumb, J.J. McDermott, Proc. Heat Treatment'84, The Metals Society, vol. 310, (1984) 5.1.

[8]. A.K. Sinha. ASM Handbook, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH, USA, (1991) 437.

[9]. S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, C. Bindal, Surf. Coat. Technol. 135 (2001) 173.

[10]. U. Sen. Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 189–194.

[11]. Saduman Sen, Ugur Sen, Cuma Bindalb. Vacuum 77 (2005) 195–202.

[12]. Saduman Sen. Vacuum 79 (2005) 63–70.

[13]. H. Tavakoli, S.M. Mousavi Khoie. Material chemistry and physics, 124 (2010), 1134-1138.

[14]. F. Castillejo, D. Marulanda, J.J. Olaya, O. Rodriguez. Dyna, year 78, Nro. 170, pp. 192-197. Medellin, December, 2011. ISSN 0012-7353.

[15]. W.L. Worrell and J. Chipman. J. Phys. Chem 68 April, 1964, 860-866.

[16]. P. Villars and L.D. Calvert. Pearson`s Handbook of Crystallographic Phases. ISBN 0-87170-418-8, ASM international 1991.

[17]. AR Denton y Ashcroft NW, Vegard`law, Physical Review A, 43**,** 3161-3164, 1991.

[18]. M. Paunovic, M. Schlesinger, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1999.

[19]. W.C. Oliver and G. M. Pharr. J. mater. Res, Vol 7, No 6 1992, pp 1564.

[20]. H. Niels, Scr. Mater. 51 (8) (2004) 8001.

[21]. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger A. Bergmaier. Surface and Coatings Technology 133]134 _2000. 152]159

[22]. S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, C.A. Betty, V. Ganesan, P.S. Patil, Electrochimica Acta52 (2007) 4899.

[23]. G.Ramírez, , S.E. Rodil, S. Muhl, D. Turcio-Ortega, J.J. Olaya,E. Camps, L. Escobar-Alarcón. Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2714–2721.

[24]. S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Patil, P.S. Patil, Solid State Ionics 177 (2006) 3333

[25]. Xiaowei Zhou, Guangming Wu, Guohua Gao, Chaojun Cui, Huiyu Yang, Jun Shen, Bin Zhou, Zhihua Zhang. Electrochimica Acta 74 (2012) 32–38.

[26]. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion Science 45 (2003) 1243–1256.

[27]. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion Science 45 (2003) 1257–1273.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

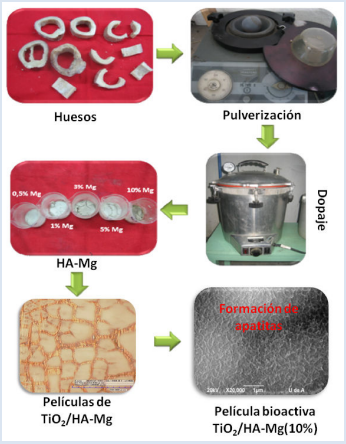
www.rlmm.org

RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA DOPADA CON MAGNESIO Y REFORZADA CON TiO_2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

*Astrid Cristina Niño, Marly Julieth Mogollón, Próspero Acevedo y Elcy María Córdoba**

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 desarrollaron biorecubrimientos de TiO_2 e hidroxiapatita (HA) dopada con magnesio (TiO_2/HA-Mg) sobre acero inoxidable AISI 316L por la técnica dip-coating, a partir de suspensiones de polvos de HA-Mg (obtenidos por tratamiento hidrotermal de hueso bovino en soluciones de $Mg(NO_3)_2$) en soles de TiO_2. Los polvos de hidroxiapatita biológica dopada con Mg fueron caracterizados por las técnicas analíticas de DRX y FT-IR, con el fin de evaluar los cambios composicionales. Por su parte, las características de los recubrimientos se evaluaron mediante microscopias óptica y electrónica de barrido, fuerza de adherencia al sustrato, bioactividad *in vitro* en SBF y resistencia a la corrosión. El tratamiento hidrotermal del hueso bovino permitió obtener hidroxiapatita de mayor reactividad gracias a su dopaje con Mg, lo que fue confirmado mediante la caracterización electroquímica de las películas. La modificación de la HA con Mg no afecta en mayor medida las propiedades físico-mecánicas de las películas de TiO_2/HA. El incremento en la bioactividad de la HA sólo se observó al modificarla con un 10% de Mg, de modo que durante la inmersión de este recubrimiento en SBF presenta una etapa inicial de disolución del biomaterial y la posterior formación de apatitas sobre su superficie.

Palabras Claves: Hidroxiapatita biológica, magnesio, TiO_2, bioactividad.

COATINGS OF BIOLOGICAL HYDROXYAPATITE DOPED WITH MAGNESIUM AND REINFORCED WITH TIO_2: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Bio-coatings of TiO_2 and biological hydroxyapatite (HA) doped with magnesium (TiO_2/HA-Mg) were deposited on AISI 316L stainless steel by dip-coating technique, from suspensions of HA-Mg powders (which were obtained by hydrothermal treatment of bovine bone in solutions of $Mg(NO_3)_2$) in TiO_2 sols. Biological hydroxyapatite powders doped with Mg were characterized by XRD and FT-IR analytical techniques, in order to evaluate the compositional changes. On the other hand, the coating's characteristics were evaluated by scanning electron and optic microscopies, adhesion force to the substrate, *in vitro* bioactivity in SBF and corrosion resistance. The bovine bone hydrothermally treated allowed to obtain hydroxyapatite with greater reactivity due to its doping with Mg, what was confirmed throughout the electrochemical characterization of the films. The modification of HA with Mg does not significantly affect the physical and mechanical properties of the TiO_2/HA films. An increment in the bioactivity of the HA was only observed when it was modified with 10% Mg, so that during the immersion of this coating in SBF shows an initial stage of biomaterial dissolution and the subsequent stage of apatites formation on its surface.

Keywords: Biological hydroxyapatite, magnesium, TiO_2, Bioactivity.

Recibido: 10-02-2013 ; **Revisado:** 05-06-2013

Aceptado: 19-07-2013 ; **Publicado:** 17-08-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 240-250

1. INTRODUCCIÓN

La Hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es tal vez el biocerámico que más ha llamado la atención tanto en el uso como injertos autógenos libres de hueso, así como en biorecubrimientos de implantes óseos, dadas sus excelentes propiedades de osteoconductividad y su bioactividad, debido a su similitud química, biológica y cristalográfica con la parte mineral de los tejidos óseos [1]. Por lo tanto se han desarrollado diversos métodos de producción de la HA sintética tal como mecano-química [2], precipitación química [3], sol-gel [4], entre otras. No obstante, para la producción masiva de este material se requiere establecer un proceso de síntesis económico. La respuesta a esta inquietud podría estar en la extracción de HA a partir de bioresiduos, desechos abundantes de muy bajo costo, tal como los huesos bovinos [5]. El método de producción de la HA biológica anticipa alta seguridad, debido a que las altas temperaturas de calcinación (≥700ºC) eliminan todos los riesgos de transmisión de enfermedades [6].

Por otro lado, durante su uso como biorecubrimiento para la fijación de prótesis metálicas al hueso, la hidroxiapatita presenta el inconveniente de que a pesar de ser reactiva, su cinética de disolución es muy retardada bajo condiciones fisiológicas normales [7]; es decir , no garantiza la fijación del implante en las etapas iníciales del proceso de recuperación del paciente. No obstante, varias investigaciones [8, 9, 10] indican que cuando en la estructura de la HA algunos de los átomos de calcio son sustituidos por los de magnesio, el biomaterial acelera su reactividad en contacto con los fluidos fisiológicos. En tales investigaciones, la hidroxiapatita dopada con magnesio ha sido sintetizada por precipitación química, a partir de precursores adecuados tales como $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$ (o H_3PO_4) y $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (o $MgCl_2{\cdot}6H_2O$) [9, 11]. Por dicho método, y dependiendo de las condiciones de síntesis, el producto puede ser hidroxiapatita con algunos átomos de calcio sustituidos por los de magnesio o una mezcla de fosfatos de calcio y de magnesio. Sin embargo, no existe en la literatura investigaciones encaminadas a la obtención de hidroxiapatita modificada con magnesio a partir de la calcinación de hueso bovino. Siendo éste el objetivo del presente trabajo, junto con su uso en la obtención de recubrimientos bioactivos de HA reforzada con TiO_2, con características físico-mecánicas y bioactivas mejoradas [12, 13].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de polvos de hidroxiapatita biológica

La HA biológica se obtuvo mediante la calcinación de hueso (fémur) bovino, el cual fue previamente tratado con una solución de acetona-agua durante 24 h y secado a 130°C, con el fin de retirar las grasas presentes. Diferentes muestras de trozos de hueso fueron calcinados durante seis horas a varias temperaturas, 600, 700, 800, 900 y 1000ºC, con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min. Finalmente, las muestras de HA así obtenidas fueron reducidas de tamaño en un pulverizador de ágata durante 12 h.

2.2 Modificación de la hidroxiapatita con magnesio

El dopaje de los polvos de HA con magnesio se llevó a cabo por tratamiento hidrotermal de 3 g de hueso bovino pulverizado con 20 mL de solución de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Merck, 99%) a varias concentraciones, con el fin de obtener diferentes proporciones de magnesio en la HA (0, 1, 3, 5 y 10 % p/p Mg). La suspensión compuesta de solución de $Mg(NO_3)_2$ y polvo de hueso bovino permaneció bajo agitación magnética durante 12 h y, posteriormente, fue puesta en una autoclave durante 4 h a una temperatura y presión de 120ºC y 0.12 MPa, respectivamente, con el fin de favorecer la inclusión del ion Mg dentro de la estructura de la hidroxiapatita [14]. El producto de este proceso fue lavado, filtrado y secado a 70ºC durante 6 h y posteriormente calcinado a 800ºC.

2.3 Conformación de los recubrimientos mixtos de TiO_2/HA-Mg

En primer lugar, se prepararon soles de TiO_2, teniendo en cuenta la metodología propuesta por Cárdenas y col. [13], usando tetraisopropóxido de titanio IV (Aldrich, 97%) como precursor del TiO_2, isopropanol (Merck, 99.5%) como solvente, acetilacetona (Aldrich, 99%) como estabilizador e hidróxido de amonio (Merck, 24%) para ajustar el pH. Los soles fueron preparados a temperatura ambiente, de la siguiente forma: Primero 2.6 mL de acetilacetona fueron adicionados a 12.5 mL de isopropanol bajo agitación contante durante 15 min. Entonces 5 mL de tetraisopropóxido de titanio

©2014 Universidad Simón Bolívar

fueron adicionados a la anterior solución, manteniéndola bajo agitación durante 1 h. Posteriormente, 2.4 mL de agua desionizada fueron agregados gota a gota y la solución se mantuvo con agitación durante 30 min más, al cabo de los cuales se ajustó el pH a un valor de 10 con solución de hidróxido de amonio, manteniendo la agitación de los soles durante 2 h más. Finalmente, los soles se dejaron envejecer durante 12 h.

A partir de dichos soles, se obtuvieron las suspensiones de TiO_2/HA-Mg utilizando trietanolamina, TEA, (Merck, 98%) como dispersante [15]. A 10 mL de sol de TiO_2 se le adicionaron 0.12 mL de TEA y, posteriormente, se agregó 1 g de los polvos de HA-Mg. Las suspensiones se mantuvieron en agitación magnética durante 30 min, para estabilizarlas y proceder a la obtención de las películas.

La conformación de los recubrimientos se realizó mediante la técnica "dip-coating" utilizando un equipo inmersor de velocidad variable. En primer lugar, las probetas metálicas (acero AISI 316L), con tamaño de 25×15×3 mm, fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio números 80, 120, 150, 240, 320, 400 y 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. La inmersión y extracción de las probetas en los soles se hizo a una velocidad de 6 cm/min [13], los recubrimientos se dejaron secar a temperatura ambiente durante cuatro horas y se repitió el proceso para lograr recubrimientos con doble capa. Finalmente, las probetas ya recubiertas se sinterizaron a una temperatura de 500ºC [16]; el ciclo de tratamiento térmico consistió del calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima (500°C) a una velocidad de calentamiento de 2°C/min y un tiempo de sostenimiento a dicha temperatura de una hora, finalmente las probetas se dejaron enfriar dentro del horno luego de finalizar el ciclo de calentamiento.

2.4 Caracterización de los polvos de Hidroxiapatita y de los recubrimientos TiO_2/HA-Mg

Los polvos de HA biológica calcinados a diferentes temperaturas, así como los de HA-Mg, fueron caracterizados química y cristalográficamente, mediante las técnicas de FT-IR (Espectrómetro de infrarrojos SHIMADZU FTIR-8400S) y DRX (Difractómetro de rayos X de polvo PHILIPS X PERT-PRO con geometría Bragg-Brentano (θ/2θ), operado con tubo de descarga con ánodo de cobre (Kα1 = 1.5406 Å) a 40 kV y 40 mA, con un intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) comprendido entre 3º y 70º y un tiempo de conteo de 10 segundos por paso).

Por su parte, el espesor de los recubrimientos se determinó por perfilometría en las interfases recubrimiento-sustrato y con ayuda de reconstrucciones 3D, para lo cual se empleó un microscopio óptico confocal (HIROX KH-7700 3D) y el software Eye Dinamic Plus 3D. Las reconstrucciones 3D se obtuvieron mediante la toma de fotografías secuenciales desde el punto más bajo de la imagen hasta el más alto y la posterior reconstrucción por superposición de puntos focalizados en cada imagen. Además, la fuerza de adherencia de las películas al sustrato metálico fue determinada según la norma ASTM D 4541-02 [17], para lo cual se utilizó un medidor de adherencia pul-off (ELCOMETER108). Cada medida de adherencia se repitió cuatro veces y se calculó su valor promedio.

Con el fin de evaluar el grado de reactividad de los recubrimientos en el fluido fisiológico simulado y su carácter protector contra la corrosión de los sustratos de acero AISI 316L, se realizaron pruebas electroquímicas mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de Polarización Potenciodinámicas (Curvas Tafel y RPL), con ayuda de un potenciostato/galvanostato SOLARTRON 1280 B. Las mediciones se llevaron a cabo empleando una celda convencional de tres electrodos, en donde un electrodo de calomel saturado (ECS) se utilizó como electrodo de referencia, una barra de grafito como contra-electrodo, y como electrodo de trabajo las probetas de acero AISI 316L recubiertas. El electrodo de trabajo se prensó contra una de las caras de la celda electroquímica, con el fin de controlar el área expuesta al electrolito a 1 cm^2; de esta manera se mantuvo un relación alta entre el área del contraelectrodo sumergida en electrolito, y el área del electrodo de trabajo en contacto con el electrolito, para así despolarizar la semi-reacción que ocurre sobre el contra electrodo durante la caracterización electroquímica de las probetas de acero AISI 316L recubiertas. El electrolito empleado para la caracterización electroquímica

©2014 Universidad Simón Bolívar

consistió de 200 mL del fluido fisiológico simulado propuesto por Kokubo [18]. Antes del inicio de las pruebas, las probetas se mantuvieron sumergidas en el SBF durante 1 hora para alcanzar la estabilización del potencial a circuito abierto.

Finalmente, se evaluó la bioactividad in vitro de los recubrimientos, para lo cual se sumergieron las probetas recubiertas en el fluido corporal simulado (SBF) de Kokubo, a 36.5ºC durante 7 días. Para estas pruebas se utilizaron frascos de polietileno, conteniendo 100 mL de SBF, dentro de los cuáles se sumergió parte de la probeta recubierta, siendo el área efectiva de la película en contacto con el fluido de 6 cm^2; estos ensayos se llevaron a cabo de manera estática. El crecimiento de apatitas en la superficie de los recubrimientos y su composición elemental se evaluó mediante las técnicas SEM-EDX (Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV). La bioactividad de las películas también fue evaluada a través del seguimiento de la variación en la concentración de Ca^{+2} en el SBF a diferentes tiempos de inmersión, durante 7 días, con la ayuda de la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 372).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de la HA biológica calcinada a diferentes temperaturas

En la Figura 1(a) se comparan los espectros FT-IR de los polvos de HA, obtenidos por calcinación de hueso a diferentes temperaturas, junto con el espectro del hueso sin calcinar. Los espectros infrarrojo del hueso bovino calcinado a temperaturas entre 700ºC y 1000ºC muestran sólo las bandas de absorción características de la HA biológica, indicando la presencia de los iones fosfato (490 cm^{-1}, 600 cm^{-1}, 900 cm^{-1}, 1000-1125 cm^{-1} y 2300-2350 cm^{-1}), hidroxilo (630 cm^{-1} y 3560 cm^{-1}) y carbonato (1375-1500 cm^{-1} y 875 cm^{-1}) [1, 19], estas últimas bandas son típicas de las hidroxiapatitas carbonatadas [20].

En el caso del hueso sin calcinar se observan bandas adicionales correspondientes a enlaces fuertes de N-H (alrededor de 2850 cm^{-1}) y amida (a 1600 cm^{-1}). Estas bandas son características de macromoléculas de proteína presentes en la matriz del hueso bovino [19], las cuales desaparecen al calcinar el hueso a temperaturas mayores a 600ºC, indicando así la remoción completa del material orgánico, ésto concuerda con el cambio de color observado en las muestras calcinadas, al pasar de gris a blanco.

Por otro lado, no se observan diferencias significativas en los espectros de las muestras calcinadas entre 700ºC y 900ºC, lo que sugiere que no hay cambios de fase debido al efecto térmico en este rango de temperaturas. Por último, en el espectro de la muestra calcinada a 1000ºC se observa una disminución de la intensidad de la banda del ión hidroxilo (3560 cm^{-1}), lo cual indica una posible deshidroxilación de la HA que podría estar relacionada con el inicio de un cambio de fase [19].

La Figura 1(b) muestra los difractogramas de los polvos de hidroxiapatita, obtenidos por calcinación del hueso a diferentes temperaturas, comparados con el difractograma patrón de este mineral. Los difractogramas de todas las muestras obtenidas confirman la presencia de la fase pura de hidroxiapatita.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió escoger 800ºC como la temperatura de calcinación del hueso para las siguientes etapas de la investigación. Dicha temperatura ha sido reportada por diversos autores [1, 5, 19] como adecuada para la obtención de la HA cristalina a partir de hueso bovino.

3.2 Caracterización de los polvos de HA-Mg

Los espectros FT-IR de los polvos de hidroxiapatita dopada con magnesio (HA-Mg), en diferentes concentraciones, se muestran en la Figura 2(a). Con respecto a la muestra sin modificar (HA 0% Mg), las modificadas con Magnesio presentan una notable disminución de las bandas de absorbancia situadas alrededor de 2350 cm^{-1} y 490 cm^{-1} correspondientes al ión fosfato, así como aquellas situadas a 1375-1500 cm^{-1} y 875 cm^{-1}, asignadas al ión carbonato. Esta pérdida de carbonato y fosfato con el tratamiento hidrotermal, puede deberse al intercambio iónico de estos aniones con el medio. También puede indicar que en el proceso de dopaje del hueso con magnesio predomine el mecanismo de disolución-precipitación o coprecipitación [20], más que el dopaje sustitucional, puesto que el magnesio es uno de los iones más difíciles de introducir en la estructura de la apatita, en reemplazo del calcio, debido a la tendencia de éste a hidratarse ($Mg^{+2}(H_2O)_n$) y a su mayor radio hidratado o de

©2014 Universidad Simón Bolívar

solvatación [21]. Los patrones DRX, mostrados en la Figura 2(b), indican que la hidroxiapatita se mantiene como la única fase cristalina, a pesar de la adición de Mg, puesto que no se evidencia presencia de nuevas fases, tales como Withlockita ($Ca_3(PO_4)_2$) y Stanfieldita ($Ca_4Mg_5(PO_4)_6$), las cuales han sido reportadas por otros autores [22]. Teniendo en cuenta que no hay evidencia de la formación de nuevas fases cristalinas, se podría inferir que los iones de magnesio se introdujeron dentro de la red cristalina de la HA, ocupando algunos de los sitios del Ca^{+2} (Reacción (1)); aunque también existe la posibilidad de que el magnesio haya formado alguna fase no cristalina.

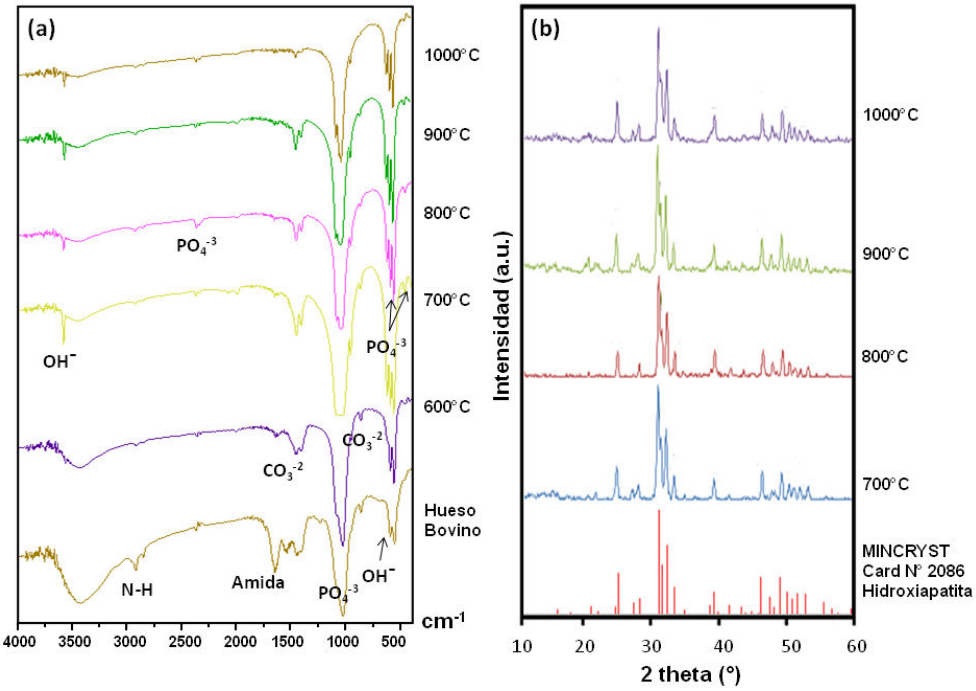


Figura 1. Caracterización composicional del hueso bovino calcinado a diferentes temperaturas: a) Espectros FT-IR, b) Difractogramas de rayos X.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + n\,Mg^{+2} \rightarrow Ca_{10-n}Mg_n(PO_4)_6(OH)_2 + n\,Ca^{+2} \qquad (1)$$

No obstante, el análisis de los difractogramas, podría evidenciar el dopaje de la HA con Mg, lo cual está relacionado con el desplazamiento de los picos de difracción de la HA hacia la izquierda (aproximadamente en 1º), efecto que puede deberse a la sustitución de los iones Ca^{+2} por los iones Mg^{+2} [23], dado que la sustitución de los átomos de Ca por los de Mg produce desestabilización de la celda, y de allí su mayor reactividad. En cualquier caso, para confirmar tal sustitución se requiere de un mayor estudio, que incluya la determinación de las posibles variaciones de los parámetros de red de la HA por efecto de su modificación con Mg.

3.3 Espesor y fuerza de adherencia de los recubrimientos

En la Figura 3 se presenta un ejemplo de las reconstrucciones de la superficie de las probetas metálicas recubiertas con TiO_2/HA-Mg, obtenidas mediante microscopia óptica confocal y con las cuales se determinaron los espesores promedio de las mismas. En las Figuras 3(a) y 3(b) la coloración más oscura corresponde a la superficie del sustrato metálico, mientras que las partes claras a la película de TiO_2/HA-Mg. Por su parte en la reconstrucción de la Figura 3(c), la zona azul es la más profunda (sustrato) y la verde-amarillo la más superficial de los recubrimientos. El agrietamiento de los recubrimientos (Figura 3(a)) es debido a su gran contracción durante la etapa de sinterización y a los altos valores de espesor de los mismos, los cuales fueron superiores a 1 µm.

©2014 Universidad Simón Bolívar

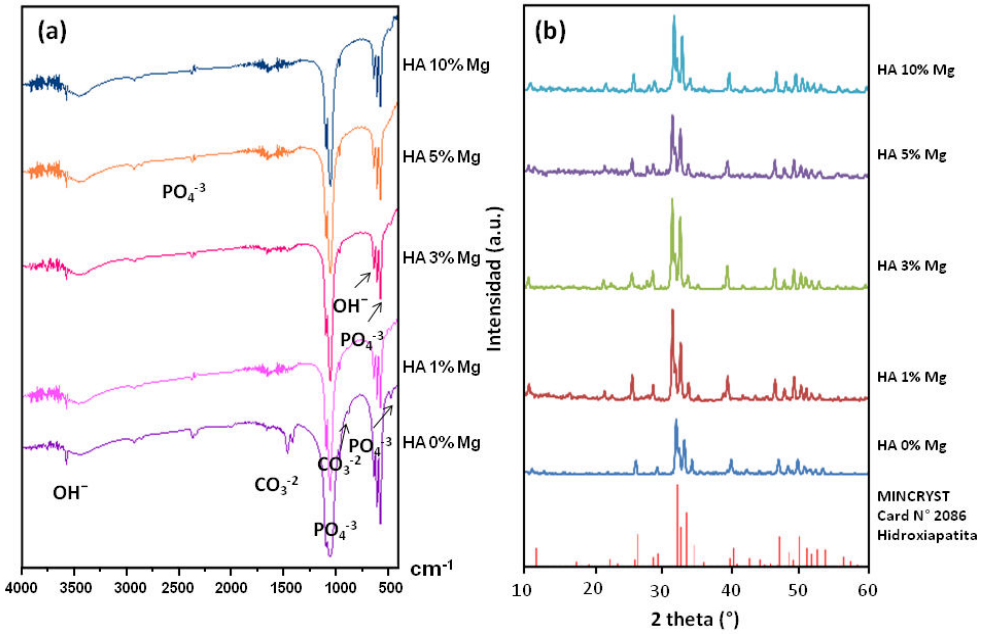


Figura 2. Caracterización composicional del hueso bovino dopado con magnesio luego de su calcinación a 800ºC: a) Espectros FT-IR, b) Difractogramas de rayos X.

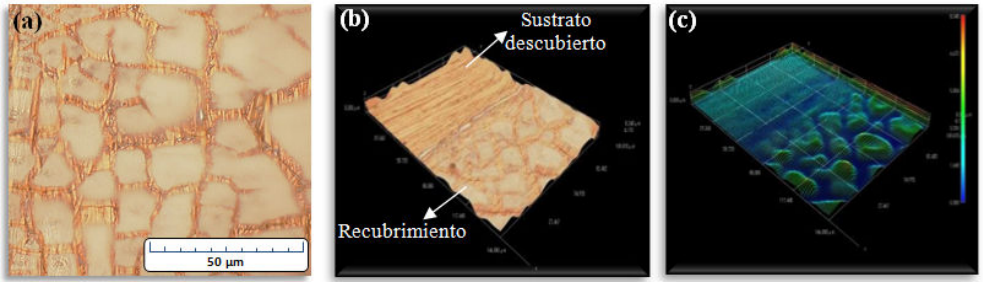


Figura 3. Análisis óptico del recubrimiento de TiO_2/HA-5%Mg: a) Micrografía tomada a 1400x, b) y c) Reconstrucciones topográficas de la interfase sustrato-recubrimiento para la determinación del espesor.

En la Figura 4 se presentan los valores promedio de adherencia y espesor de las películas depositadas sobre los sustratos de acero. Se observa que la fuerza de adherencia de los recubrimientos de HA-biológica (8,66±0,72 MPa) se incrementa al modificar el material con Mg, alcanzándose un máximo a un 3% de Mg (10,42±0,85 MPa), después del cual disminuye hasta 9,89±0,88 MPa para los materiales con 10% de Mg. Sin embargo, esta variación parece no ser significativa, debido a que a un cierto porcentaje de sólidos constante, la adherencia del recubrimiento al sustrato es debida principalmente al TiO_2 [13], o más exactamente a las propiedades del sol precursor de TiO_2, tales como la viscosidad y la tensión superficial.

Esto último puede explicarse por el hecho de que las suspensiones de HA sin dopar son más estables que las de HA-Mg, lo cual fue comprobado experimentalmente en la investigación. La mayor estabilidad de las suspensiones de HA sin dopar conlleva a que las películas obtenidas con ellas presenten mayor espesor (tal como se aprecia en la Figura 4), por el mayor número de partículas en contacto con un cierto volumen del sol de TiO_2, y como se ha informado previamente, la adherencia de este tipo de películas disminuye con el aumento de

©2014 Universidad Simón Bolívar

su espesor [13]. Estos resultados concuerdan con lo observado por Landi y Col. [9] quienes encontraron que al dopar la HA con 1,2% Mg el punto isoeléctrico se aumentó desde un valor de 7 hasta 8,5; es decir que el exceso de carga superficial de los materiales HA-Mg, a altos valores de pH (>8,5), es menor que para la HA-pura. Lo que se traduce en que las suspensiones de HA-Mg son menos estables que las de sólo HA.

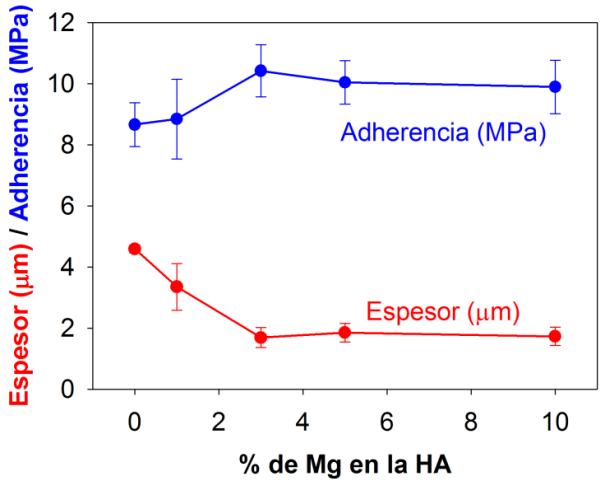


Figura 4. Valores promedio de adherencia y espesor para películas de TiO_2/HA-Mg.

Los valores de fuerza de adherencia obtenidos son inferiores a los típicos para películas desarrolladas por el método sol-gel (superiores a 40 MPa [24]), lo cual es debido a que en la presente investigación se utilizaron suspensiones de HA en el sol de TiO_2 y no soles puros y estables; por este mismo motivo los espesores obtenidos son en general superiores a los típicos del proceso sol-gel (inferiores a 1 μm [24]). En este sentido, se puede decir que la adherencia de los recubrimientos es comparable a la obtenida por otros métodos, tal como deposición electroforética (7-11 MPa [25]) y superior a la de los recubrimientos conformados por el método de proyección por plasma (3-5 MPa [26]), los cuales tienen grandes espesores (300-400 μm).

3.4 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos

En la Figura 5 se puede observar que durante las primeras 24 h en el sistema de 10% Mg, se presentaron los procesos de disolución y precipitación de calcio en el medio, etapas necesarias para la formación de apatitas sobre el recubrimiento [27]. Estos procesos son una reacción reversible debida al contacto del material recubierto con el fluido, donde la dirección hacia la cual se mueve la reacción, se determina por la diferencia en la concentración de iones Ca^{+2} en la solución y su concentración en el equilibrio, puesto que el crecimiento de cristales de apatitas se debe al consumo de iones de la solución SBF [28]. Este proceso dinámico de disolución y crecimiento de apatitas dentro del SBF está dado por la siguiente reacción [27]:

$$10Ca^{+2} + (6-x)PO_4^{-3} + (2+x)OH^- + xCO_3^{-2} \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2+x} \quad (2)$$

En donde, por un lado, la disolución de la capa superficial hace que la concentración de los iones Ca en SBF se incremente y, por otro lado, los iones Ca y P se consumen debido a la nucleación y crecimiento de la apatitas.

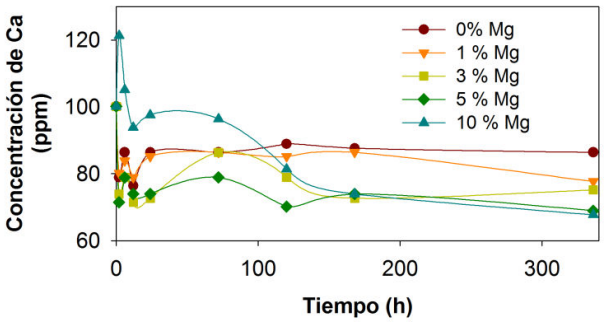


Figura 5. Concentración de Ca en la solución SBF vs Tiempo de inmersión.

Por otra parte, se observa que los demás sistemas (0, 1, 3 y 5% Mg) no presentan la etapa inicial de disolución que de paso a la sobresaturación del medio, y posterior inicio al proceso de precipitación. Por tanto, es de esperarse que la disminución inicial de la concentración de calcio en el SBF, debida a la fisisorción de iones calcio sobre los recubrimientos, no genere la formación de una capa de apatitas.

Teniendo en cuenta las diferencias en los comportamientos de las curvas de concentración de calcio para las diferentes películas, se decidió analizar por SEM los recubrimientos con 0%, 5% y 10% de Mg antes y después de su inmersión en SBF (Figura 6), con el fin de comprobar el efecto del

©2014 Universidad Simón Bolívar

dopaje de HA con magnesio en la bioactividad de los recubrimientos, determinando si hubo o no formación de una capa de apatitas sobre los mismos. En primer lugar, hay que señalar que la microestructura inicial de todos los recubrimientos consistió de aglomerados de HA (dopada o sin dopar) inmersos en una matriz de TiO_2, tal microestructura era la esperada teniendo en cuenta que los recubrimientos se obtuvieron a partir de una suspensión de polvos de HA en el sol de TiO_2. Al cabo de los 7 días de inmersión en SBF, sólo el recubrimiento con HA dopada con 10% Mg evidenció ser bioactivo, formándose una capa homogénea de apatitas que recubrió totalmente dicha película. Estos resultados no sólo comprueban la efectividad del dopaje de la HA con magnesio para aumentar su bioactividad, sino que también constituyen evidencia de que dicho dopaje también favorece la bioactividad del TiO_2 (reconocido como un cerámico bioinerte), cuando los dos biocerámicos están formando un *composite*.

Al analizar de forma conjunta los resultados de variación de la concentración de calcio en el SBF y los de SEM, se concluye que la adsorción de iones Ca^{+2} en la superficie cerámica no es suficiente para que ocurra el crecimiento de apatitas sobre ésta, dado que tal adsorción ocurrió en todos los ensayos y sólo se evidenció bioactividad en aquel que se utilizó el recubrimiento con HA-10% Mg. Y éste es justamente el único ensayo en el que se produjo la etapa inicial de disolución de la película antes de la de precipitación de los iones Ca^{+2}.

3.5 Evaluación electroquímica de los recubrimientos

Las películas obtenidas de HA-TiO_2 y HA(Mg)-TiO_2 se evaluaron mediante técnicas electroquímicas, después de 1 h de inmersión en la solución de SBF (tiempo en el que se alcanzó un potencial de corrosión estacionario para cada una de ellas), para estudiar cómo la deposición de este tipo de materiales sobre el acero AISI 316L, puede alterar la corrosión del sustrato en una solución de SBF. La evaluación en etapas tempranas de inmersión de las películas en la solución de SBF, es particularmente interesante, porque muestra de una manera muy rápida la interacción que tienen estos recubrimientos con la solución.

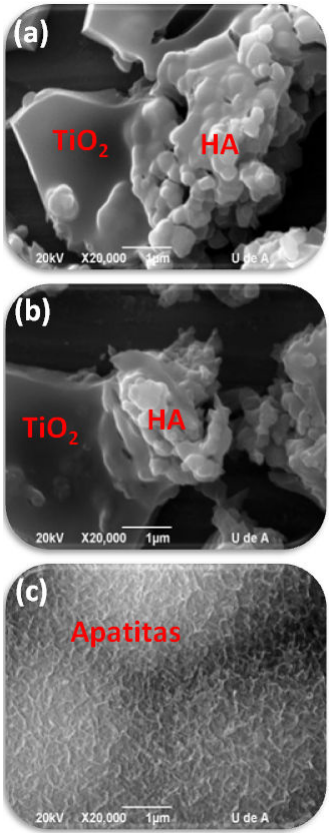


Figura 6. Micrografías SEM de los recubrimientos de TiO_2 e HA dopada con 0% (a), 5% (b) y 10% (c) de magnesio, luego de 7 días de inmersión en SBF.

Inicialmente se midieron los espectros de impedancia electroquímica de las películas, después de alcanzar un potencial de corrosión (E_{corr}) estacionario. La medición se realizó en el E_{corr}, imponiendo una perturbación AC de ±10mV, en el intervalo de frecuencias comprendido entre 10KHz y 20mHz. Los diagramas de Nyquist y de Bode para el ángulo de fase, obtenidos experimentalmente para todas las películas y el sustrato de acero AISI 316L, se muestran en la Figura 7. El espectro obtenido cuando se utilizó el sustrato de acero AISI 316L muestra un comportamiento RC, en donde se forma una campana en el diagrama de bode para el ángulo de fase (Figura 7 (c)), y un semicírculo en el diagrama de Nyquist (Figura 7 (a)). Este semicírculo (Figura 7 (a)) no alcanza a cerrarse debido a que la resistencia a la transferencia de carga, por la corrosión del acero, es muy alta (Figura 7 (b)). Este comportamiento evidencia el carácter protector de la película de óxido formada térmicamente durante el tratamiento del material a 800 C. Cuando se depositó la película de HA-TiO_2 sobre el sustrato se

©2014 Universidad Simón Bolívar

observa un incremento en el valor de $-Z_{img}$ y un incremento en los valores del ángulo de fase, así como un desplazamiento del comportamiento capacitivo (incremento de los valores del ángulo de fase), hacia menores valores de frecuencia. Este comportamiento muestra que al depositar este tipo de películas sobre el sustrato, se mejora la protección contra la corrosión del sustrato. Cuando se evaluaron las películas de HA(Mg)-TiO_2 se observa un comportamiento similar al obtenido con la película de HA-TiO_2 pero con menores impedancias (Figura 7 (a y b)) y menores valores de ángulo de fase (Figura 7 (c)). Además, cuando se evaluó la película modificada con 10 % Mg se observa la formación una segunda constante de tiempo. Estos comportamientos, parecen indicar que se disminuyó la protección contra la corrosión del sustrato; sin embargo, como se mencionó anteriormente, la modificación con Mg de la HA-biológica, se llevó a cabo para incrementar su reactividad, haciendo que los procesos de disolución en el electrolito se aceleren, y se alcance en cortos tiempos, una sobresaturación de carbonatos y fosfatos en el electrolito, permitiendo el inicio del crecimiento de las películas de HA sobre el sustrato. Por lo que la disminución de las impedancias registradas, puede ser relacionada con la disolución parcial de la película de HA(Mg)-TiO_2 depositada, particularmente para la modificada con 10 % de Mg que muestra la formación de una segunda constante de tiempo que es normalmente atribuida a la porosidad de la película depositada sobre el sustrato [13], en este caso, ocasionada por la disolución del film en las etapas iniciales.

Las curvas de resistencia a la polarización lineal (RPL) obtenidas para cada una de las películas preparadas y el sustrato de acero AISI 316L, se muestran en la Figura 8. Los datos experimentales obtenidos muestran la formación de una línea recta, cuya pendiente es asociada a la resistencia a la transferencia de carga, o resistencia a la polarización lineal (RPL). Este valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del sustrato, por lo que una disminución en la pendiente de la línea recta registrada, indica un incremento en la velocidad de corrosión del sustrato. Los resultados en la Figura 8 confirman lo observado en la caracterización EIS (Figura 7), que la modificación con Mg de la HA-biológica, conduce a una disminución a la resistencia a la transferencia de carga por la corrosión del sustrato.

Las curvas de polarización obtenidas en la solución de SBF, para todas las películas preparadas en este estudio (indicadas en la figura) y el sustrato de acero AISI 316L, se muestran en la Figura 9. Los resultados obtenidos confirman nuevamente lo observado mediante EIS (Figura 7), la deposición de la película de HA-TiO_2 llevó a una disminución de la velocidad de corrosión del sustrato, mientras que las películas de HA(Mg)-TiO_2 la aumentaron. La corriente de corrosión del sustrato de acero AISI 316L se midió mediante la ecuación (3):

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3A(\beta_{a+}\beta_c)(RPL)} \qquad (3)$$

donde β_a y β_c representan las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, respectivamente, y A representa el área de la solución expuesta a la solución de SBF.

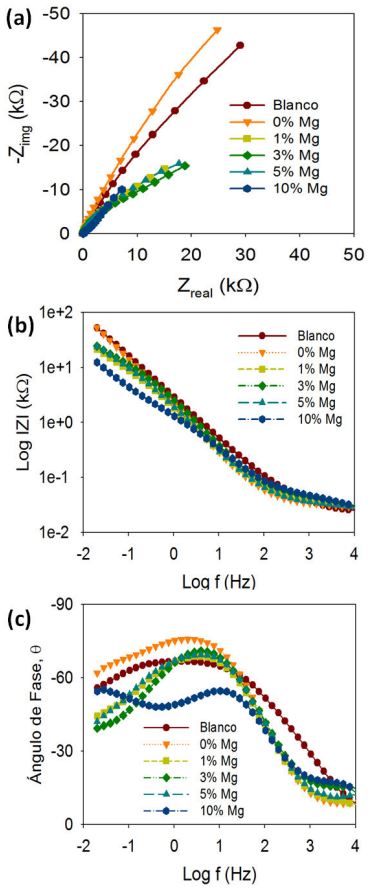


Figura 7. Diagramas de: a) Nyquist y Bode, b) magnitud de impedancia, y c) ángulo de fase; obtenidos experimentalmente en la solución de SBF, para todas las películas preparadas en este estudio (indicadas en la figura) y el sustrato de acero AISI 316L (Blanco).

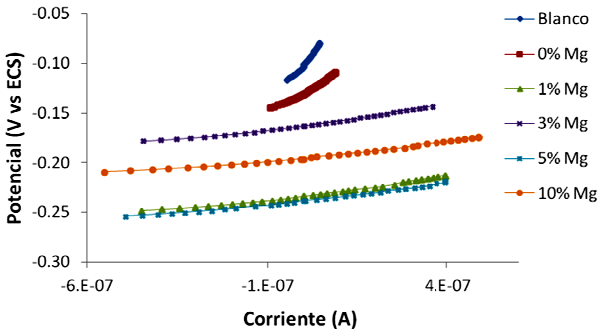


Figura 8. Curvas de resistencia a la polarización lineal (RPL) obtenidas en la solución de SBF, para todas las películas preparadas en este estudio (indicadas en la figura) y el sustrato de acero AISI 316L (Blanco).

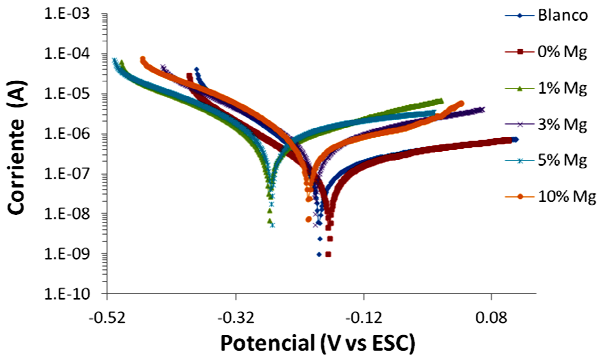


Figura 9. Curvas Tafel obtenidas en la solución de SBF, para todas las películas preparadas en este estudio (indicadas en la figura) y el sustrato de acero AISI 316L (Blanco).

Los datos de i_{corr} y RPL para cada una de las películas se muestran en la Tabla 1, en donde se observa un incremento en el valor de i_{corr} cuando se modifica la HA-Biológica con Mg. Como se discutió anteriormente, este comportamiento se puede asociar a la mayor reactividad de estas películas, particularmente la modificada con 10% Mg, en la solución de SBF. Para poder estudiar la formación de la película de apatitas mediante técnicas electroquímicas, y además, evaluar su influencia sobre la protección contra la corrosión del sustrato, es necesario hacer un estudio electroquímico más profundo, a diferentes tiempos de inmersión de las películas en la solución de SBF, por lo que será el objetivo de una futura investigación.

Tabla 1. Valores de corriente de corrosión derivados de las curvas de resistencia a la polarización lineal en la Figura 8, y de las curvas de polarización en la Figura 9.

Muestra	*Parámetros electroquímicos*	
	RPL (kΩ)	i_{corr} *(μAcm^{-2})*
Acero (blanco)	426,7	0,09
HA 0% Mg	204,7	0,15
HA 1% Mg	44,6	0,69
HA 3% Mg	46,7	0,72
HA 5% Mg	39,0	1,05
HA 10% Mg	36,7	0,88

4. CONCLUSIONES

El método de calcinación de hueso bovino a temperaturas entre 700ºC y 900ºC se establece como un proceso práctico para la obtención masiva de HA biológica pura, y el dopaje con magnesio del hueso, mediante el proceso hidrotermal y su posterior calcinación, permite obtener polvos de HA-Mg sin afectar la estabilidad de la fase de HA.

La modificación de los polvos de HA con Magnesio conllevó a la disminución del espesor y al aumento de la adherencia de los recubrimientos obtenidos a partir de suspensiones de tales polvos en soles de TiO_2, por efecto de la disminución de la estabilidad de las suspensiones de HA-Mg con respecto a la de hidroxiapatita o de la disminución de la cantidad de partículas de HA en la película. La modificación de la HA con 10% de magnesio es un método efectivo de aumentar su bioactividad, lo cual se refleja en la rápida formación de una capa de apatitas sobre la superficie de los recubrimientos sumergidos en el fluido corporal simulado (SBF). Tal modificación no sólo favorece la bioactividad de la HA, sino también la del TiO_2 utilizado para reforzar los recubrimientos.

La fisisorción de iones Ca^{+2} sobre las superficies biocerámicas no es suficiente para promover la formación de apatitas sobre ellas, al estar sumergidas en un fluido fisiológico simulado. Para que ello ocurra es imprescindible la disolución inicial del biorecubrimiento, de tal forma que la solución se sobresature en dichos iones.

La caracterización electroquímica de las películas de TiO_2/HA-Mg depositadas sobre sustratos de acero AISI 316L, luego de una hora de inmersión en SBF,

©2014 Universidad Simón Bolívar

evidenció que la reactividad de la HA se incrementó debido a su modificación con Mg, reflejándose esto en un incremento en la velocidad de corrosión del sustrato debido a la disolución parcial de las películas de HA-Mg. Aunque en la primera hora de inmersión se presenta un incremento en la velocidad de corrosión del sustrato, es de esperarse que debido a la formación de las apatitas sobre el sustrato, la velocidad de corrosión disminuya durante tiempos de inmersión mayores.

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]. Herliansyah MK, Handi M, Ide-Ektessabi A, Wildan MW, Toque JA. Materials Science and Engineering C 2009; 29: 1674-1680.

[2]. Isobe T, Nakamura S, Nemoto R, Senna M, Sfihi H. Journal Physical Chemistry B 2002; 106: 5169-5176.

[3]. Xu LJ, Khor KA, Dong ZL, Gu YW, Kumar R. Materials Science and Engineering A 2004; 374: 101-108.

[4]. Bezzi G, Celotti G, Landi E, La Torretta TMG, Sopyan I, Tampieri A. Materials Chemical Physics 2008; 78: 816-824.

[5]. Nasser A, Khalil K, Sheikh F, Omran A, Gaihre B, Khil S, Kim H. Materials Science and Engineering C 2008; 28: 1381-1287.

[6]. Nüzhet Oktar F, Agathopoulos S, Sevgi L. J. Mater. Sci: Mater Med 2007; 18: 2137 2143.

[7]. Sastre R, San Román J, De Aza S. Biomateriales, Florencia (Italia): Faenza Editrice Iberica S.L., 2004.

[8]. Jiao MJ, Wang XX. *Materials Letters 2009;* 63 (27): 2286-2289.

[9]. Landi E, Tampieri A, Mattioli-Belmonte M, Celotti G, Sandri M, Gigante A, Fava P, Biagini G. Journal of the European Ceramic Society 2006; 26: 2593–2601.

[10]. Kheradmandfard M, Fathi MH, Ahangarian M, Mohammadi E. Ceramics International 2012; 38: 169–175.

[11]. Cacciotti I, Bianco A, Lombardi M, Montanaro L. Journal of the European Ceramic Society 2009; 29: 2969–2978.

[12]. Balamurugan A, Balossier G, Kannan S, Michel J, Rajeswari S. Materials Science and Engineering C 2007; 27: 162–171.

[13]. Cárdenas DC, Acevedo P, Córdoba EM. Rev. Latin Am. Metal. Mat. 2013; 33 (2): 214-224.

[14]. Murugan R, Sampath Kumar T, Panduranga Rao K. Materials Letters 2002; 57: 429-433.

[15]. Xiao XF, Liu RF. Materials Letters 2006; 60: 2627–2632.

[16]. Alvarado E, Vesga B, Síntesis de fotoánodos de TiO_2 sobre vidrio conductor por el método de dip-coating y su evaluación en la remoción fotoelectroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas (Trabajo de Grado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

[17]. Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers. ASTM International D 4541-02.

[18]. Kokubo T. Takadama H. Biomaterials 2006; 27: 2907-2915.

[19]. Ooi CY, Hamdi M, Ramesh S. Ceramics International 2007; 33: 1171-1177.

[20]. Qi G, Zhang S, Aik K, Who S, Zeng X. Applied Surface Science 2008; 255: 304-307.

[21]. Rodríguez S, Jockusch R, Williams E. J. Am. Chem. Soc. 1999; 121(38): 8898–8906.

[22]. Ren F, Leng Y, Xin R, Ge X. Acta Biomaterialia 2010; 6: 2787-2796.

[23]. Santiago M, Hernández L, Montiel H, Flores M. Superficies y Vacío 2010; 23: 25-30.

[24]. Liu D, Yang Q, Troczynski T. *Biomaterials 2002; 23: 691-698.*

[25]. Kwok C, Wong P, Cheng F, Man H. Applied Surface Science 2009; 255: 6736-6744.

[26]. Yugeswaran S, Yoganand C, Kobayashi A, Paraskevopoulos K, Subramanian B. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 2012; 9: 22-33.

[27]. Kim H, Himeno T, Kokubo T, Nakamura T. Biomaterials 2005; 26: 4366-4373.

[28]. Leonor IB, Ito A, Onuma K. Biomaterials 2003; 24: 579-585.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

USO POTENCIAL DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL COMO ALTERNATIVA PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ALEACIONES LIGERAS

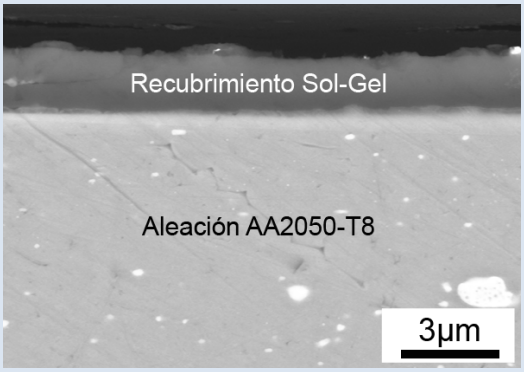
Carlos A. Hernández-Barrios [1,], Érika N. Remolina[1], Geraldine A. Contreras[2], Nayla J. Parada[3], Ana E. Coy[1], Fernando Viejo[3]*

1: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

2: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

3: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

**e-mail: carloshernandezbarrios@hotmail.com*



RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo presentar resultados preliminares relacionados con la obtención de recubrimientos sol-gel híbridos para la protección contra la corrosión de las aleaciones comerciales de magnesio AZ31 y AZ91D y de aluminio AA2124-T4 y AA2050-T8. Para ello se prepararon soles a partir de una mezcla del precursor inorgánico tetraetoxisilano (TEOS) y los precursores orgánicos glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Durante dicha preparación se fijó como variables experimentales la relación molar APTES:GPTMS (entre 0,15:1 y 0,25:1) y el tiempo de envejecimiento (entre 10 y 60 minutos). Posteriormente, los recubrimientos fueron obtenidos por deposición de dichos soles mediante la técnica dip-coating. Para la caracterización de los recubrimientos se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) mientras que para los soles, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y ensayos reológicos. Por otro lado, la resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica en medio 0,1M de NaCl. Los resultados demostraron que en función de las condiciones experimentales, es posible obtener recubrimientos homogéneos y con una excelente resistencia a la corrosión con relación a la aleación base. El precursor APTES se confirmó como la variable principal sobre el proceso de gelificación. Su variación modificó sustancialmente el proceso de gelificación del sol y su grado de viscosidad, afectando a las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos.

Palabras Claves: Corrosión, Recubrimientos Sol-Gel, Aluminio, Magnesio.

POTENTIAL USE OF HYBRID SOL-GEL COATINGS AS AN ALTERNATIVE APPROACH FOR CORROSION PROTECTION OF LIGHT ALLOYS

ABSTRACT

The aim of this work was to show the preliminary results related to the synthesis of hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of the commercial AZ31 and AZ91D magnesium alloys, and the AA2124-T4 and AA2050-T8 aluminium alloys. For this purpose, hybrid sols were prepared from a mixture of the inorganic precursor tetraethylorthosilicate (TEOS) and the organics precursors glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTMS) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). Two experimental variables were fixed: the molar ratio APTES:GPTMS (from 0,15:1 to 0,25:1) and the aging time (from 10 to 60 minutes). Later, sol-gel coatings were obtained by deposition of these sols following the dip-coating route. Coatings were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) while Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and rheological tests were used to analyze the sol properties. On the other hand, corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization test in aerated 0.1 M NaCl solution. The experimental results showed that, under some specific experimental conditions, it was possible to obtain homogeneous and uniform coatings with excellent corrosion resistance with regard to the parent alloy. The precursor APTES was confirmed as a key variable during the gelation process. Its properties substantially modified the sol viscosity, affecting the morphological features and the corrosion protection of the coatings.

Keywords: Corrosion, Sol-Gel Coatings, Aluminum, Magnesium.

Recibido: 21-02-2013 ; **Revisado:** 30-06-2013

Aceptado: 24-07-2013 ; **Publicado:** 17-08-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 251-261

1. INTRODUCCIÓN

La gran demanda en el uso de nuevos materiales dentro de la industria viene determinada por la necesidad de diseñar materiales con propiedades específicas que permitan su óptimo desempeño en procesos cada vez más exigentes. Un ejemplo muy claro de ello sucede dentro de la industria del transporte. Debido a las rigurosas leyes ambientales que buscan disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y el consumo de combustibles, las grandes empresas fabricantes de automóviles y aviones han centrado gran parte de sus esfuerzos en producir diseños cada vez más ligeros. En la industria automotriz, por ejemplo, la reducción de 100kg en un vehículo representa un ahorro de entre 0,3 y 0,5L de combustible por cada 100 km recorridos, lo que equivale a una reducción de emisiones de CO_2 entre 0,8 y 1,0kg [1].

Es por ello que, en la actualidad, existe un gran número de investigaciones enfocadas a la búsqueda continua de nuevos materiales que permitan reducir el peso de las estructuras sin sacrificar la resistencia mecánica del componente fabricado [2]. Entre estos materiales se encuentran las aleaciones de aluminio que son usadas en la industria aeroespacial debido a su elevada relación resistencia mecánica/peso y su buena tolerancia al daño. Estas aleaciones son utilizadas en aproximadamente el 50% de la estructura de la aeronave; y en la industria del automóvil para la fabricación de chasis, pistones, discos de embrague y otros componentes de motor de vehículos deportivos [3].

Así mismo, en los últimos años, también ha surgido un ostensible interés por el uso de aleaciones de magnesio, que se constituyen como los materiales estructurales más ligeros existentes en la actualidad. Su baja densidad (1,7g/cm^3), equivalente a sólo 1/4 de la densidad del hierro y 2/3 la del aluminio, junto con sus aceptables propiedades mecánicas, hacen que las aleaciones de magnesio presenten una excelente resistencia específica [4]. Debido a ello, las aleaciones de magnesio ya encuentran potencial aplicación en la fabricación de componentes tales como marcos de asientos, cajas de cambios, colectores de admisión, cigüeñales, entre otros [1,5].

Sin embargo, además de ser los elementos estructurales más ligeros existentes en la actualidad, el magnesio y el aluminio también son dos de los metales con menor estabilidad química, especialmente el magnesio que, con un potencial estándar de electrodo de -2,37 V, se convierte en el metal estructural más activo existente [6]. Este hecho finalmente se traduce en una drástica disminución de la resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios en los que pueden encontrar aplicación. En este sentido, es bien conocido que, dicha disminución es asociada en muchos casos a la presencia de los elementos aleantes que suelen utilizarse para mejorar las propiedades mecánicas del material (Cu, Li, Mg, Mn, Zn o Ni) o elementos impurezas por encima de su límite de tolerancia (Fe y Si fundamentalmente). En ambos casos, su presencia promueve la formación de fases intermetálicas de diferente naturaleza catódica que inducen procesos de corrosión localizada, en la mayoría de los casos de carácter severo [6].

Por lo tanto, para que se puedan aprovechar las ventajas de estas aleaciones, es necesario diseñar un sistema de protección adecuado, siendo la alternativa más comúnmente empleada el diseño de recubrimientos o películas protectoras [7,8]. En la actualidad, entre los sistemas de preparación de recubrimientos de protección existentes para aleaciones ligeras, se ha mostrado especial interés por la técnica sol-gel, que se caracteriza por la formación de películas cerámicas con buenas propiedades frente a la corrosión [9]. Los recubrimientos preparados mediante esta técnica ofrecen grandes ventajas frente a otros métodos convencionales, entre las que se destacan su gran adhesión, baja preparación de la superficie y temperaturas de tratamiento, uso de equipos relativamente sencillos y económicos, la posibilidad de aplicación en piezas con formas complejas, así como de obtener recubrimientos con distintas composiciones y propiedades en función de la propiedad superficial deseada [9-11].

El sol-gel es un proceso que permite crear una malla polimérica sobre la superficie de la aleación por reacciones sucesivas de condensación y polimerización de precursores moleculares en un medio líquido. Existen diferentes tipos de recubrimientos sol-gel en función del tipo de precursor. Los precursores más utilizados hasta el momento han sido los precursores de películas inorgánicas, normalmente del tipo metal alcóxido de la forma $M(OR)_n$, donde R es un grupo alquilo y M puede ser Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, entre otros. No obstante, la mayoría de los alcóxidos suelen ser base

©2014 Universidad Simón Bolívar

silano ($Si(OR)_n$, alcoxisilano), debido a su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis. Tal es el caso del precursor tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS) que es empleado convencionalmente para la síntesis de películas, membranas o cápsulas de sílice [11,12]. Los recubrimientos inorgánicos se caracterizan por una buena adhesión con el sustrato metálico, debido a que aprovechan la presencia de películas de hidróxido natural, formadas sobre la superficie metálica de magnesio y aluminio, para crear enlaces covalentes. Sin embargo, no suministran adecuada protección debido a la fragilidad y elevada tendencia al agrietamiento que impide obtener recubrimientos libres de grietas con espesores mayores a 1 µm [13].

Actualmente, se está investigando la posibilidad de producir recubrimientos híbridos, que consiste en la adición de diferentes precursores de películas orgánicas al sol inorgánico. El componente orgánico incrementa la densidad en las películas y reduce la temperatura y el tiempo de curado, haciendo que la red del gel sea más flexible y menos propensa a agrietarse durante el proceso de secado [13,14]. Todo ello favorece la producción de películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión. Los precursores de películas orgánicas son eventualmente organoalcoxisilanos $R´Si(OR)_{n-1}$, es decir, derivados de un alcoxisilano, donde un grupo alcóxido RO es sustituido por un grupo funcional orgánico, R´, tipo epoxi (GPTMS), amino (APTES), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS), etc. Estos grupos funcionales, suelen actuar como agentes de acoplamiento, reaccionando fácilmente con sí mismos y otros grupos funcionales para incrementar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [13,15-17].

Con base en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo fue caracterizar y evaluar el grado de protección contra la corrosión que ofrecen los recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS-APTES sintetizados sobre las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ91D, y aleaciones de aluminio AA2050-T8 y AA2124-T4, teniendo en cuenta las diferentes variables experimentales que pueden afectar su mecanismo de formación y protección contra la corrosión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales objeto de estudio

Los materiales utilizados en la presente investigación fueron las aleaciones de magnesio AZ31 (Mg-3Al-1Zn) y AZ91D (Mg-9Al-1Zn), suministradas por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Inglaterra), y las aleaciones de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li) y AA2124-T4 (Al-Cu-Mg) suministradas por las compañías Alcan Aerospace y Aerospace Metal Composites (AMC), respectivamente. La composición química de cada aleación se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición nominal (% en peso) de los materiales objeto de estudio.

Aleación	*Al*	*Zn*	*Mn*	*Si*	*Fe*
AZ31	2,8-3,2	0,82	0,40	0,02	0,0015
AZ91D	8,8	0,67	0,22	0,03	0,0020

Aleación	*Cu*	*Li*	*Mg*	*Mn*	*Si*	*Fe*
AA2050-T8	3,2-3,9	0,7-1,3	0,2-0,6	0,2-0,5	0,08	0,10
AA2124-T4	3,8-4,9	-	1,2-1,8	0,3-0,9	0,20	0,30

2.2 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

Muestras representativas de cada una de las aleaciones fueron preparadas mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio, SiC hasta granulometría 600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 1 µm hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, con objeto de revelar su microestructura, las muestras fueron atacadas ligeramente con una solución de ácido pícrico (10ml ácido acético, 6g ácido pícrico, 100ml etanol) para las aleaciones de magnesio y con solución Keller (2,5% HNO_3-1,5% HCl-0,5% HF (%vol.)) para las aleaciones de aluminio, según la norma ASTM E-407 "Standard Practice for Microetching Metals and

Alloys" [18].

La caracterización microestructural se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

2.3 Preparación de recubrimientos sol-gel híbridos

Los recubrimientos sol-gel fueron preparados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y los precursores de películas orgánicas glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Los precursores TEOS y GPTMS tienen la función de suministrar una estructura polimérica tridimensional base sílice mediante un proceso de hidrólisis y condensación, mientras el precursor APTES cumple el objetivo de aumentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por medio de la reacción entre el grupos epoxi (GPTMS) y amino (APTES), acelerando el proceso de gelificación del sol.

2.3.1 Preparación de los soles

En una primera etapa se preparó una mezcla de los precursores TEOS y GPTMS en una proporción molar 3:1, utilizando etanol como solvente, a temperatura ambiente y agitación constante. A continuación, se adicionó ácido acético diluido (0,5%vol.) que actuó como iniciador de las reacciones de hidrólisis y condensación por un periodo de 15 min. Se fijó una relación en volumen 1:1 de etanol y 0,5:1 de solución de ácido acético, ambos con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS.

En una segunda etapa, se agregó APTES, que por su elevada reactividad, se añadió lentamente para permitir un proceso de envejecimiento homogéneo y uniforme. Así mismo, se estableció un intervalo de estudio de concentración de APTES, con objeto de evaluar la influencia de su adición en la aceleración del proceso de envejecimiento. En este sentido, se fijaron proporciones molares entre 0,15:1 y 0,25:1 de APTES respecto al precursor GPTMS, con objeto de evaluar la influencia de dicho parámetro en la velocidad de gelificación del sol.

Finalmente, también se decidió evaluar la influencia del tiempo de envejecimiento del sol en la calidad del recubrimiento. Debido a que las características del sol no se vieron experimentalmente afectadas durante la primera etapa de su preparación (hidrólisis y condensación en medio ácido acético), se tomó como criterio establecer el tiempo de envejecimiento entre el momento que se adicionó el precursor APTES y el momento en que se realizó el recubrimiento mediante dip-coating. Dicho tiempo de envejecimiento se varió entre 10 y 60 min.

2.3.2 Aplicación de recubrimientos mediante dip-coating

Previo al proceso de recubrimiento, muestras de cada aleación fueron desbastadas con papel abrasivo hasta granulometría 600 y, posteriormente, secadas con etanol y aire caliente.

La deposición del sol sobre la superficie metálica se realizó con ayuda de un dip-coater. Se sumergieron muestras verticalmente de cada aleación en soles con distintos tiempos de envejecimiento, a una velocidad de inmersión constante de 6cm/min, donde permanecieron sumergidas por 2 minutos a fin de garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento sobre la superficie de las muestras [19]. Cumplido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas conservando la misma velocidad utilizada en el proceso de inmersión.

2.3.3 Tratamiento térmico de secado

Después de la obtención del recubrimiento, las muestras fueron expuestas al aire libre durante 30 min para favorecer la evaporación masiva del disolvente (etanol). A continuación, se realizó un tratamiento térmico de secado-curado en estufa, compuesto por dos etapas: una primera etapa a una temperatura de 60°C por 4h seguida de una posterior a 120°C por 2h. Este tratamiento se realizó para garantizar la evaporación completa del solvente y el agua contenidos en la película, así como para evitar la formación de grietas.

2.4 Caracterización de los soles híbridos

2.4.1 Espectroscopía Infrarroja

Con objeto de estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores durante el proceso de gelificación, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía infrarroja de los precursores moleculares y de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005.

2.4.2 Análisis Reológico

Por otro lado, se llevó a cabo una caracterización

©2014 Universidad Simón Bolívar

reológica de los soles en función de las proporciones molares APTES:GPTMS previamente establecidas. En este caso se utilizó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0. Dichas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando una aguja ULA 0.0. Las medidas de viscosidad se registraron cada 5 minutos por tiempos máximos de 60 minutos. Así mismo, durante dicho ensayo el pH de los soles fue monitoreado para estudiar su efecto en el proceso de gelificación.

2.5 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

La caracterización de los recubrimientos se realizó con los mismos equipos utilizados en la caracterización microestructural de los materiales base (ver apartado 2.2).

2.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

Para evaluar la protección frente al fenómeno de corrosión ofrecida por los recubrimientos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica mediante el uso del potenciostato ACM Instruments. Se utilizó una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia (calomelanos), un electrodo auxiliar (platino) y un electrodo de trabajo (muestra). Los ensayos se realizaron en una solución 0,1M de NaCl. Las muestras, con un área aproximada de 1cm^2, se sumergieron en la solución salina por 30 minutos con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica en el que se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100mV hasta 2000mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3mV/s y una densidad de corriente límite de 1mA/cm^2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

En la Figura 1 se muestran las micrografías electrónicas de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ91D, y de las aleaciones de aluminio AA2124-T4 y AA2050-T8, donde se presenta la microestructura característica de cada una de ellas.

Se observa que la aleación de magnesio AZ31 presenta una estructura típica de forja con granos equiaxiales y homogéneos de α-Mg y con presencia irregular de algunas inclusiones del tipo Mn- Al, Figura 1(a). Por su parte, la aleación de magnesio AZ91D tiene una microestructura de moldeo constituida principalmente por dendritas de α-Mg, la fase eutéctica $Mg_{17}Al_{12}$ (fase β) e inclusiones Mn-Al, Figura 1(b).

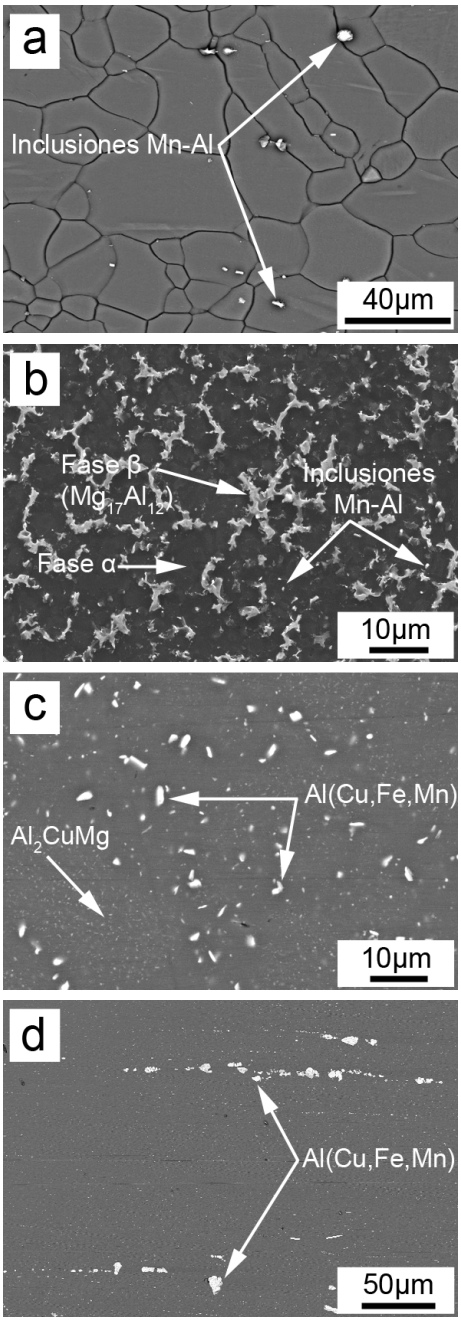


Figura 1. Micrografías electrónicas de las aleaciones: a) AZ31, b) AZ91D, c) AA2124-T4 y d) AA2050-T8.

Con respecto a las aleaciones de aluminio, la aleación AA2124-T4 posee una microestructura de extrusión, con presencia de la fase de endurecimiento (Al_2CuMg) y la fase secundaria de mayor tamaño con composición Al(Cu,Fe,Mn,Si) distribuida tanto dentro como en el límite de grano, Figura 1(c). Finalmente, en la Figura 1(d) se observa la microestructura típica de forja de la aleación de aluminio AA2050-T8, donde se evidencia principalmente la presencia de la fase secundaria Al(Cu,Fe,Mn,Si) cuya precipitación se extiende fundamentalmente a lo largo de la dirección de laminación. Así mismo, esta aleación está constituida por la fase de endurecimiento Al_2CuLi (fase T_1) que aparece precipitada de manera uniforme dentro del grano [20].

3.2 Caracterización de los soles

3.2.1 Espectroscopía FTIR

En la Figura 2(a) se muestra el espectro IR del sol en medio ácido antes de agregar el precursor APTES. Transcurridos 15 min, el espectro FTIR muestra las bandas características del grupo metilo ($-CH_3$) a 1440, 1390 y 1290 cm^{-1} relacionadas a la flexión de los enlaces C-H [21]. Así mismo, el espectro presenta las bandas a 1080 y 960 cm^{-1} asociadas a la vibración producida por la tensión de los enlaces Si-O-C, indicio de que la hidrólisis de los precursores TEOS y GPTMS todavía no ha comenzado de forma significativa. Además, se observa la banda ubicada en 910 cm^{-1} que se origina por la vibración de los enlaces C-O-C del anillo epoxídico del GPTMS [21,22].

Después de agregar el precursor APTES, desaparecen las bandas del grupo Si-O-C (1080 y 960 cm^{-1}), y las bandas relacionadas con los enlaces C-H de los grupos metilo ($-CH_3$), al tiempo que aparece una nueva banda en 1050 cm^{-1} que se encuentra relacionada con la tensión ocasionada por los enlaces Si-O-Si (Figura 2(b)). Esto es indicativo de que el proceso de hidrólisis y condensación es considerablemente acelerado desde instantes iniciales por la presencia de dicho precursor. También, se destaca la atenuación de la banda a 910 cm^{-1} señal de que la reacción entre el grupo epoxi y amino se ha llevado a cabo de forma considerable.

3.2.2 Caracterización reológica de los soles

La Figura 3 presenta la evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento y diferentes relaciones molares APTES:GPTMS. En ausencia del precursor APTES, no se observan cambios significativos, manteniéndose la viscosidad en valores alrededor de 2,5cP durante todo el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, con el aumento de la relación molar APTES:GPTMS, la viscosidad se incrementa de forma más acelerada llegando alcanzando valores hasta de 32 cP y siguiendo un crecimiento de cinética exponencial cuyas leyes se resumen en la Tabla 2.

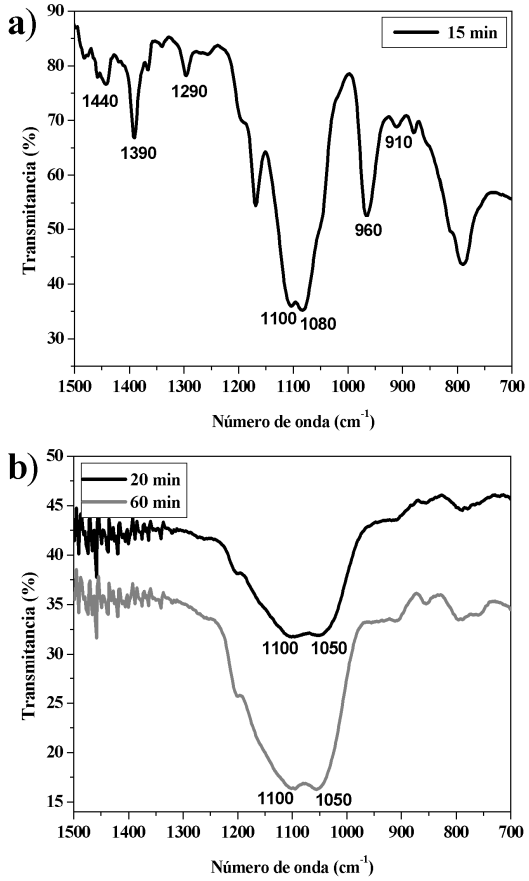


Figura 2. Espectros FTIR de los: (a) sol antes de agregar el precursor APTES y (b) soles con precursor APTES (0,25:1) para diferentes tiempos de hidrólisis y condensación.

Tabla 2. Leyes cinéticas de las curvas de viscosidad.

Relación molar	*Ley Cinética*	R^2
0,00:1	$V(cP) = 2,36 + 0,049\ e^{t/300}$	0,998
0,15:1	$V(cP) = 2,36 + 0,395\ e^{t/60,1}$	0,994
0,20:1	$V(cP) = 2,24 + 0,261\ e^{t/19,4}$	0,998
0,25:1	$V(cP) = 2,74 + 0,039\ e^{t/0,16}$	0,999

©2014 Universidad Simón Bolívar

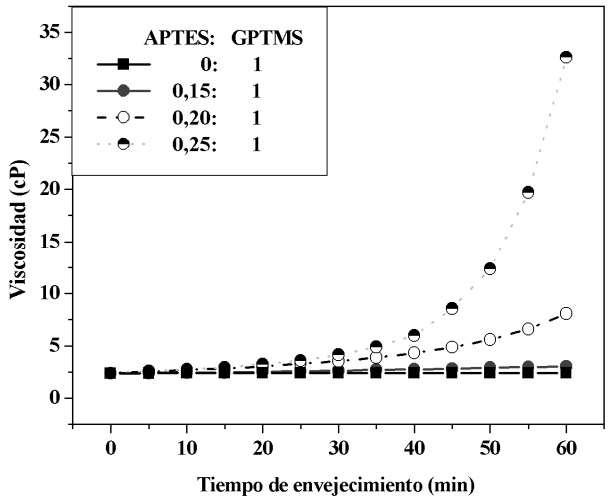


Figura 3. Evolución de la viscosidad de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APTES:GPTMS.

3.2.3 Evolución del pH de los soles

Con el fin de comprender la influencia del precursor APTES sobre el proceso de gelificación, se monitoreó la evolución del pH de los diferentes soles estudiados, Figura 4. En presencia del precursor APTES, el pH del sol aumenta hasta alcanzar valores cercanos a 10 y que se mantienen entorno a 9-10 durante su envejecimiento. Esto es debido a que el grupo NH_2 del precursor, además de actuar como agente de entrecruzamiento, actúa como base de Lewis debido al par de electrones libres disponibles en el átomo de nitrógeno. Dicho aumento de pH influye notoriamente en el proceso de gelificación del sol, al afectar significativamente la hidrólisis y condensación. Es conocido que cuanto mayor es la acidez del sol, más se favorece la reacción de hidrólisis frente a la de condensación, lo que resulta en polimerizaciones más lentas y controladas. Sin embargo, a medida que el sol se torna más básico, se va favoreciendo cada vez más la reacción de condensación, dando lugar a cinéticas de gelificación más rápidas y violentas [23,24].

No obstante se debe mencionar que, cuando se desarrollan recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones ligeras, es preciso tener en cuenta que en medio ácido este tipo de aleaciones presentan problemas serios de corrosión generalizada, por lo que es necesario trabajar con soles a pH más elevados. Por otra parte, los soles básicos poseen la ventaja adicional de aumentar la adhesión de las películas, debido a que favorecen la formación de una capa de hidróxido sobre la superficie metálica que eleva el grado de unión química del recubrimiento [10].

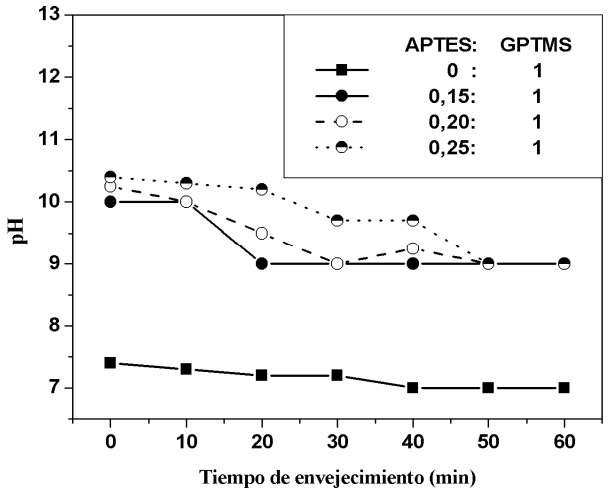


Figura 4. Evolución del pH de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APTES:GPTMS.

3.3 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

En la Figura 5 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel híbridos aplicados sobre las aleaciones AZ31 y AZ91D para las condiciones de APTES:GPTMS y tiempo de envejecimiento de 0,15:1-20 min y 0,25:1-40.

A partir de las Figuras 5(a) y (c) se puede observar que en los recubrimientos realizados a partir de soles con una relación molar APTES:GPTMS de 0,15:1 y tiempo de envejecimiento de 20 minutos, todavía es posible apreciar la microestructura del material base (fase β e inclusiones de Mn-Al). La escasa adhesión de estos recubrimientos se atribuye a la baja viscosidad (2,5 cP) que presentan los soles preparados bajo estas condiciones (ver Figura 3). Por su parte, para la condición 0,25:1, la viscosidad de los soles aumenta considerablemente con el tiempo y, para 40 minutos de envejecimiento, la viscosidad del sol es tan alta (6,0 cP) que tampoco permite una adecuada adhesión sobre el sustrato, y los recubrimientos presentan agrietamiento (Figuras 5(b) y (d)).

Finalmente, en la Figura 6 se muestran las micrografías superficial y de corte transversal del recubrimiento sol-gel híbrido preparado sobre las aleaciones AZ31 y AA2050-T8 para la misma

©2014 Universidad Simón Bolívar

relación molar APTES:GPTMS (0,25:1), pero con un tiempo de envejecimiento intermedio de 30 minutos. Se puede apreciar que los recubrimientos obtenidos para esta condición son continuos y homogéneos y poseen, además, la porosidad característica de este tipo de películas [10], con un tamaño de poro promedio de alrededor de 500 nm (Figuras 6(a) y (c)). En la actualidad dicha porosidad es aprovechada para incorporar inhibidores de corrosión en la estructura de los recubrimientos, tales como sales de cerio, que suministran propiedades de autocurado y permiten la obtención de películas con protección más prolongada frente a la corrosión [25,26]. Este fenómeno está siendo estudiado en la actualidad, obteniéndose resultados prometedores que serán divulgados en posteriores trabajos. Por otro lado, en las Figuras 6(b) y (d) se observa que los recubrimientos bajo estas condiciones alcanzan espesores de 2 a 3 µm, notoriamente superiores a los que se obtienen mediante el uso de precursores inorgánicos y sin signos evidentes de agrietamiento.

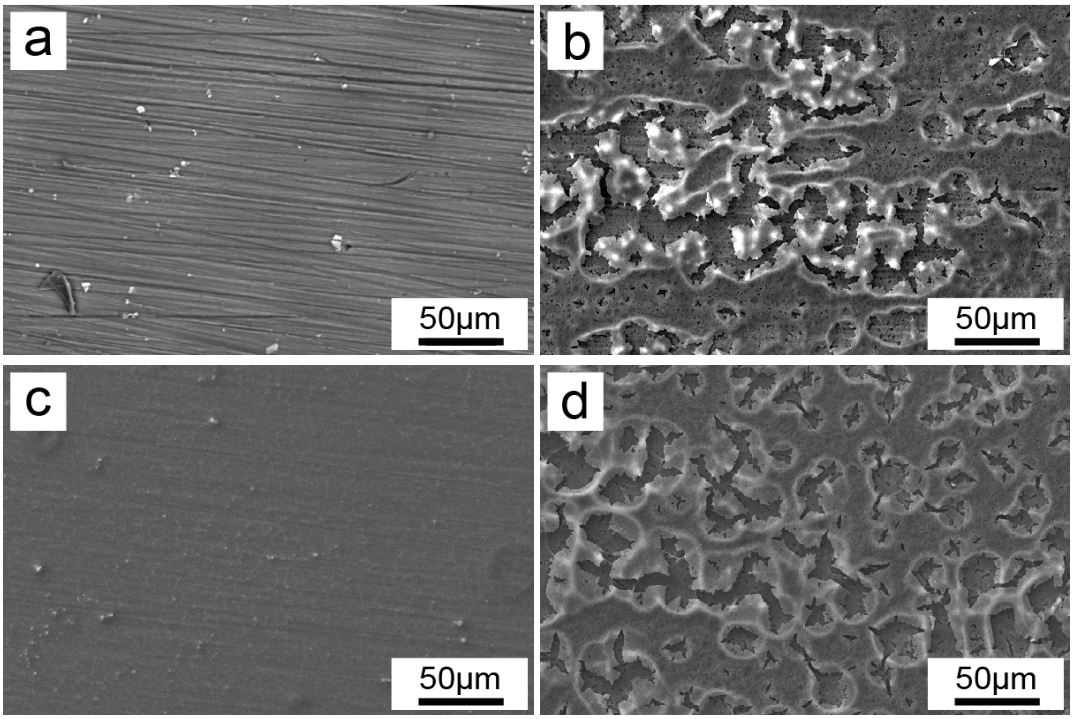


Figura 5. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel híbridos con diferentes relaciones molares de APTES:GPTMS y tiempos de envejecimiento. Aleación AZ31: a) 0,15:1- 20min y b) 0,25:1- 40min; Aleación AZ91D: c) 0,15:1- 20min y d) 0,25:1- 40min.

A partir de las anteriores micrografías, cabe resaltar que las características de los recubrimientos y su adhesión no se vieron significativamente afectadas por el tipo de superficie metálica, sino por el grado de viscosidad del sol. En este sentido, se observó experimentalmente que soles preparados bajo la condiciones 0,20:1-40min (que presenta una viscosidad similar a la del sol 0,25:1-30 min (4,2 y 4,1 cP, respectivamente), permitieron obtener un recubrimiento con las mismas características de continuidad y homogeneidad que este último.

3.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

3.4.1 Ensayo de polarización anódica potenciodinámica

Con base en el estudio anterior, se seleccionó la condición 0,25:1-30 min para llevar a cabo los ensayos de polarización anódica potenciodinámica. En este sentido, en la Figura 7 se muestran las curvas de polarización de las aleaciones desnudas y recubiertas con películas preparadas a partir de soles bajo dicha condición después de inmersión en solución 0,1M de NaCl por tiempos de 30 min.

©2014 Universidad Simón Bolívar

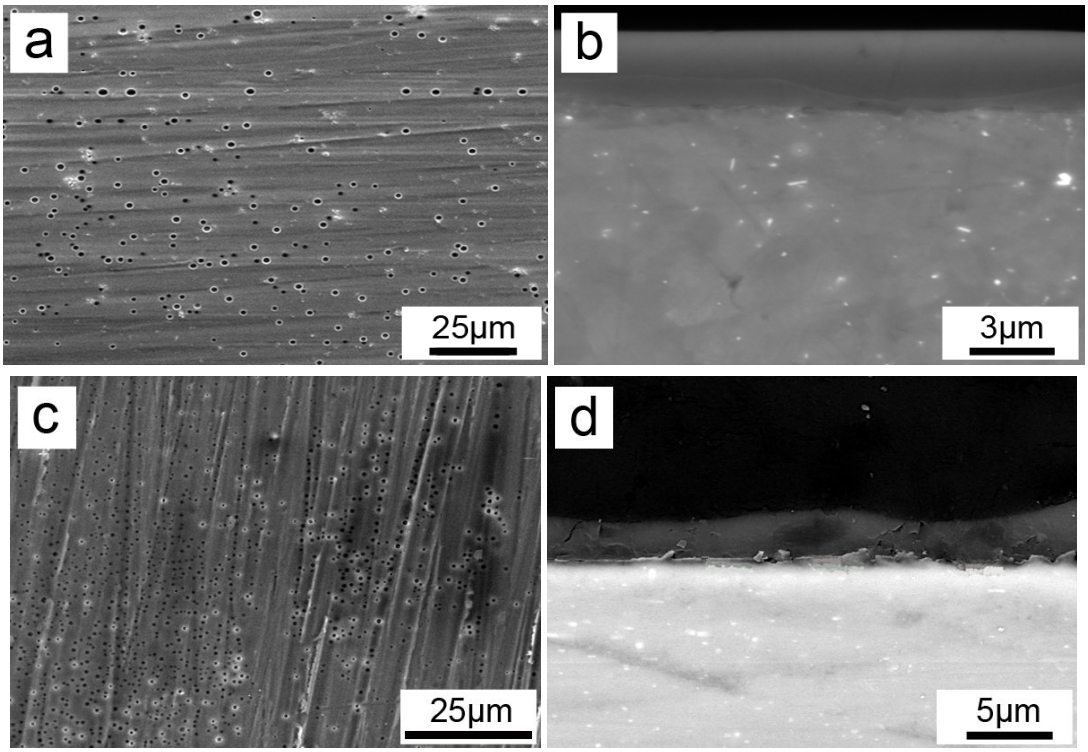


Figura 6. a) Micrografías electrónicas del recubrimiento aplicado bajo la condición 0,25:1-30 min sobre las aleaciones: AZ31: a) vista superficial y b) sección transversal; y AA2050-T8: c) vista superficial y d) sección transversal.

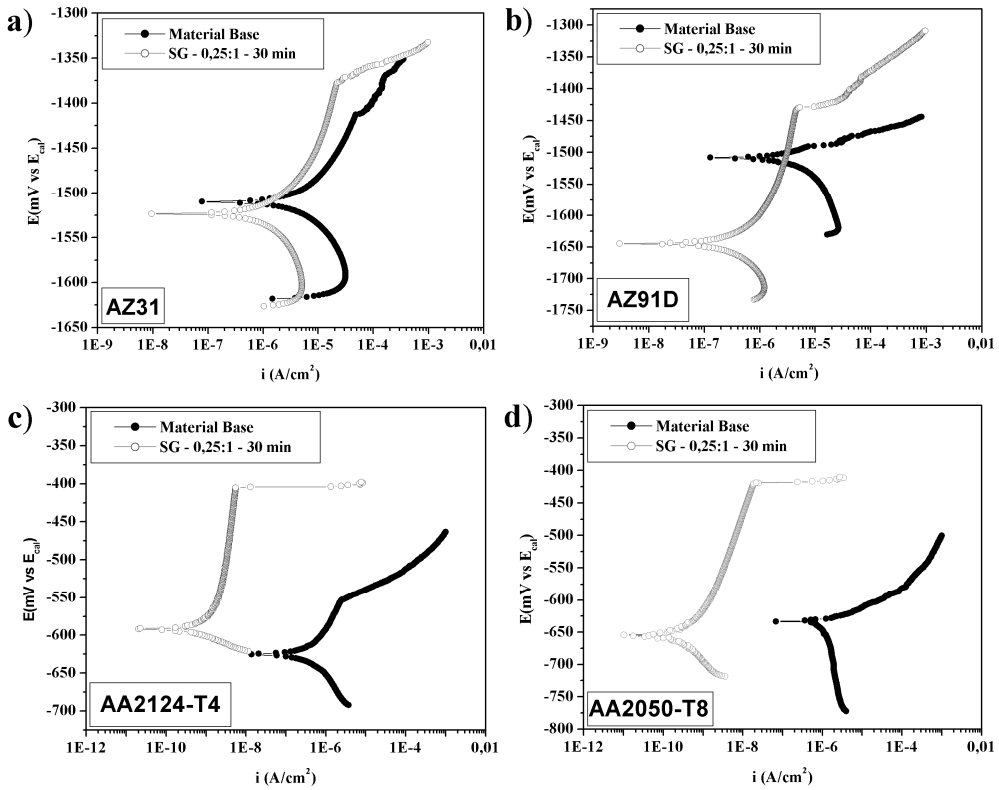


Figura 7. Curvas de polarización anódica (0,1M NaCl, 30 min) de las aleaciones: a) AZ31, b) AZ91D, c) AA2124-T4, d) AA2050-T8, desnudas y recubiertas bajo la condición de 0,25:1-30min.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Excepto para la aleación AA2124-T4 (que presenta cierta pasividad), las curvas de polarización muestran que los materiales sin recubrimiento ofrecen baja resistencia a la corrosión, y sufren de corrosión generalizada (en el caso de las aleaciones de magnesio) como de corrosión por picadura (para la aleación AA2050-T8) una vez se supera el potencial de corrosión (E_{corr}).

Por otro lado, los recubrimientos sol-gel híbridos mejoran considerablemente la resistencia a la corrosión, ya que desplazan las curvas de polarización hacia menores valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), mientras que el potencial de picadura (E_{pic}) se hace más noble. Esto conduce a la aparición en todos los casos de una región de pasividad (E_{pic}-E_{corr}), indicando que el recubrimiento sol-gel otorga características protectoras a la superficie del material, independientemente de la aleación.

Todo lo anterior se puede evidenciar en la Tabla 3, que reúne los parámetros electroquímicos más importantes de dichas curvas, hallados según la norma ASTM G3-89 "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing" [27]. A partir de dichos datos se confirma que los valores de i_{corr} disminuyen entre 1 y 3 órdenes de magnitud para las aleaciones de magnesio y las aleaciones de aluminio, respectivamente. Así mismo, en todos los casos, el aumento del potencial de picadura permite que aparezcan regiones de pasividad que oscilan entre los 100 y 250 mV.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de la Figura 7.

MATERIAL		E_{corr} *(mV)*	E_{pic} *(mV)*	i_{corr} *(A/cm²)*	E_{pic}-E_{corr} *(mV)*
AZ31	**Base**	-1509	-	4,4E-6	-
	Sol-gel	-1523	-1379	9,8E-7	144
AZ91D	**Base**	-1580	-	1,1E-6	-
	Sol-gel	-1645	-1433	2,1E-7	212
AA2124	**Base**	-625	-555	1,2E-7	70
	Sol-gel	-590	-407	2,6E-10	183
AA2050	**Base**	-634	-	7E-7	-
	Sol-gel	-654	-422	2E-10	232

Globalmente, cabe mencionar que a partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, los recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS-APTES se postulan como una excelente alternativa, para la protección de piezas fabricadas con aleaciones ligeras. Además, el hecho de que sus características sean prácticamente independientes de la aleación estudiada, permite plantear futuras investigaciones en la protección de uniones disimilares de dichas aleaciones (Al-Al, Mg-Al, Mg-Mg), línea de estudio de gran interés en la actualidad dentro de la industria de la automoción [28-30].

4. CONCLUSIONES

La síntesis vía sol-gel mediante el uso de mezclas de precursores inorgánicos-orgánicos permite obtener recubrimientos con buenas características superficiales de homogeneidad y resistencia a la corrosión independientemente de la aleación estudiada.

La viscosidad del sol es una variable de estudio de gran importancia durante el proceso de gelificación, cuyo adecuado seguimiento y control permite, no sólo la obtención de películas más continuas y homogéneas, sino también más resistentes frente al fenómeno de corrosión.

El precursor APTES desempeña un papel fundamental en el proceso de gelificación, al fomentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, así como también, incrementar el pH del sol, que acelera de forma notoria el proceso de hidrólisis y condensación.

Los recubrimientos obtenidos incrementan de manera significativa la resistencia a la corrosión al disminuir la densidad de corriente de corrosión entre 1 y 3 órdenes de magnitud y conferir características

©2014 Universidad Simón Bolívar

pasivas a la superficie de todas las aleaciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) por la financiación de este proyecto (Desarrollo de Materiales y Recubrimientos de Interés Tecnológico, Código 5450) y al Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de dicha universidad por su inestimable apoyo en la realización y asesoramiento de los ensayos de corrosión.

6. REFERENCIAS

[1]. Kulekci M. Int. J. Adv. Manufacturing Technol. 2008; 39: 851-865.

[2]. Tan A.L.K. *et al*. Surf. Coat. Technol. 2005; 198: 478-482.

[3]. Hufnagel W. Manual del aluminio. 2a Ed. Barcelona: Reverté S.A., 2004.

[4]. Mike D. Environmental Effects on Engineered Materials. Nueva York : Marcel Dekker Inc., 2001, Cap. 8: Magnesium Alloys.

[5]. Horst F., Barry L. Magnesium Technology. Germany: Springer., 2006, Cap. 6: Technology of Magnesium and Magnesium alloys.

[6]. Ling G., Atrens A. Adv. Eng. Mater. 1999; 1: 11-33.

[7]. Ardelean H. *et al*. Corros. Sci. 2009; 51: 3030-3038.

[8]. Hu J. *et al*. Prog. Org. Coat. 2009; 66: 199-205.

[9]. Gray E., Luan B. J. Alloys Compd. 2002; 336: 88-113.

[10]. Wang D., Bierwagen G. Prog. Org. Coat. 2009; 64: 327-338.

[11]. Guglielmi M. J. Sol-Gel Sci. Technol.1997; 8: 443-449.

[12]. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann., 2005, Cap. 5: Magnesium Alloys.

[13]. Zheng S. *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54: 174-187.

[14]. Caselis J. *et al.* Superficies y Vacío. 2010; 23(S): 114-118.

[15]. Hu J. *et al.* Thin Solid Films. 2010; 519: 1361-1366.

[16]. Han Y. *et al.* J. Non-Cryst. Solids. 2007; 353: 313-320.

[17]. Du Y.J. *et al.* Prog. Org. Coat. 2001; 41: 226-232.

[18]. Norma ASTM E407-07e1, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Vol 03.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 1999.

[19]. Zheludkevich M. *et al*. Electrochim. Acta. 2005; 51: 208-217.

[20]. Viejo F. *et al.* Thin Solid Films. 2010; 518: 2722-2731.

[21]. Nocun M. *et al*. Opt. Mater. 2005; 27: 1523-1528.

[22]. Chao A. J. Membr. Sci. 2008; 311: 306-318.

[23]. Amoriello S. *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011; 58: 209-217.

[24]. Brinker C. The physics and chemistry of sol-gel processing, 1ra Ed. New York (USA): Academic Press Inc., 1990, p.116-119.

[25]. Zhong X. *et al.* Prog. Org. Coat. 2010; 69: 52-56.

[26]. Shem M. *et al.* Corros. Sci. 2009; 51: 2304-2315.

[27]. Norma ASTM G3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, Vol 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 1999.

[28]. Liu C. *et al.* Mater. Charact. 2009; 60: 370-376.

[29]. Malarvizhi S., Balasubramanian V. Mater. Des. 2012; 40: 453-460.

[30]. Borrisutthekul R. *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. 2005; 6: 199-204.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

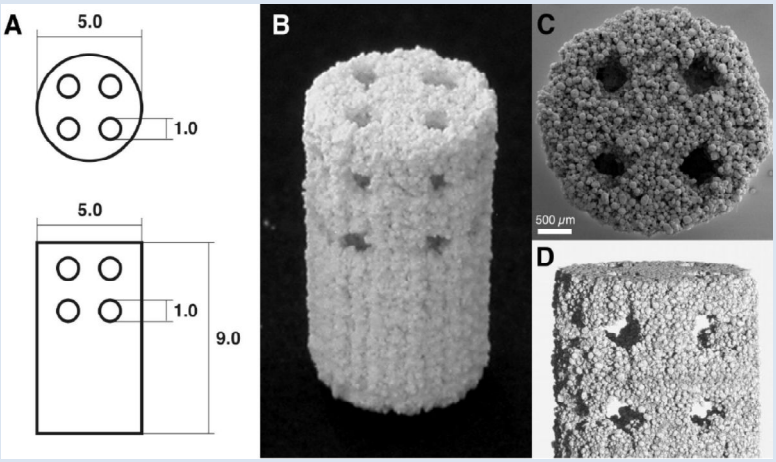
www.rlmm.org

FABRICACIÓN DE ANDAMIOS DE HIDROXIAPATITA POR IMPRESIÓN TRIDIMENSIONAL

Alejandro C. Rios[1], Dachamir Hotza[2], Gean V. Salmoria[1], Márcio C. Fredel[1]*

1: Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil.
2: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil.

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



RESUMEN

Prototipaje rápido es un conjunto de tecnologías para la reproducción física capa a capa de prototipos y piezas personalizadas. Entre ellas, la técnica de impresión tridimensional (3DP) puede ser empleada para la fabricación de andamios de biomateriales usados en la ingeniería de tejidos. Dentro de las cerámicas utilizadas se encuentra la hidroxiapatita, principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados. La 3DP requiere de un polvo y un líquido aglutinante que servirá como unión entre las partículas; además los parámetros de proceso deben ser optimizados. En particular para los andamios de hidroxiapatita esas piezas deben tener una elevada porosidad (40-80%). Esta revisión bibliográfica es diseñada para describir detalles de la fabricación de piezas biocerámicas por 3DP.

Palabras Claves: Prototipaje rápido, impresión tridimensional, biomateriales, hidroxiapatita.

MANUFACTURING OF HYDROXYAPATITE SCAFFOLDS BY THREE-DIMENSIONAL PRINTING

ABSTRACT

Rapid Prototyping is a set of technologies for the physical reproduction layer by layer of prototypes and customized parts. Among them, three-dimensional printing (3DP) can be used for the manufacture of scaffolds of biomaterials used in tissue engineering. Within the ceramic materials hydroxyapatite, the main inorganic component of bone of vertebrates, is commonly employed. The technique of 3DP requires a powder and a liquid binder which serves as a bond between the particles; the process parameters must be optimized as well. Particularly hydroxyapatite scaffolds should have high porosity (40-80%). This literature review is designed to describe details in the manufacture of bioceramics by 3DP.

Keywords: Rapid prototyping, three-dimensional printing, biomaterials, hydroxyapatite.

1. INTRODUCCIÓN

Perdida de órganos y tejidos, producidos como un resultado de alguna enfermedad o resultado de un accidente, es un problema para la salud humana, que representó en los Estados Unidos un gasto alrededor de $2.600 mil millones en el 2010, monto 10 veces mayor que $256 mil millones gastados en 1980 [1]. Los tratamientos incluyen trasplantes (humanos o xenotransplantes), reconstrucción quirúrgica, prótesis artificiales, dispositivos mecánicos, y en muchos casos, terapia con medicamentos. Sin embargo, daños importantes en los tejidos u órganos no podrían ser reparados, ni recuperados satisfactoriamente usando estos métodos [2].

En 1993, Langer y Vacanti [3] definieron ingeniería de tejidos como "Un campo interdisciplinario en donde se aplican los principios de ciencias de ingeniería y de la vida hacia el desarrollo de sustitutos biológicos que restauran, mantienen o mejoran la función del tejido u órgano". La ingeniería de tejidos emergió como un nuevo campo que envuelve la combinación de células, andamios y agentes bioactivos para fabricar nuevos tejidos funcionales en remplazo a los tejidos damnificados [4].

Un buen diseño tridimensional de los andamios es uno de los parámetros fundamentales que servirá de guía, en la formación de nuevos tejidos. Por otro lado, los andamios deben cumplir características de biocompatibilidad; interacción superficial con las células; control de biodegradibilidad; y adecuadas propiedades mecánicas [5]. Muchas técnicas han sido desarrolladas para fabricar andamios tridimensionales, pero ninguna imita la estructura de la matriz extracelular adecuadamente [6–9].

Prototipaje Rápido (PR) es el nombre que recibe un conjunto de tecnologías en la reproducción física capa a capa de prototipos y piezas personalizadas. La reproducción física capa a capa ofrece una gran libertad de formas, difíciles o imposibles de ser obtenidas por tecnologías industriales establecidas. Entre ellas, la técnica de impresión tridimensional (*3D printing* o *3DP*) puede ser empleada para la fabricación de andamios, que pueden ser usados en la ingeniería de tejidos [10].

Dentro del área de ingeniería de tejido óseo, generalmente se requiere un injerto o un sustituto de hueso para ayudar o completar la reparación de una deficiencia esquelética debida a traumas, tumores o desarrollo anormal, y así restaurar la función normal del tejido. Los biomateriales pueden utilizarse como sustitutos del injerto de hueso antólogo.

Dentro de las cerámicas utilizadas se encuentra la hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados; también encontrada en la dentina y el esmalte dental, la cual puede ser obtenida sintéticamente [11,12]. La biocompatibilidad de la HA sintética ha sido sugerida no solo por su composición sino por los resultados obtenidos en su implantación *in vivo*, los cuales han demostrado ausencia de toxicidad local o sistémica, sin provocar inflamación o respuesta a un cuerpo extraño [13,14].

La técnica de impresión tridimensional requiere de un polvo y un líquido aglutinante que servirá como unión entre las partículas. Además los parámetros de proceso deben ser optimizados. En particular para los andamios de hidroxiapatita esas piezas deben tener una elevada porosidad (40-80%). Esta revisión es diseñada para revelar detalles de la fabricación de piezas biocerámicas por 3DP.

2. IMPRESIÓN TRIDIMENSIONAL

La técnica de impresión tridimensional se muestra detalladamente en la Figura 1 [15]. En el paso 1, el rodillo con rotación en sentido anti-horario tiene una dirección de izquierda a derecha dispersando el polvo de la caja alimentadora llevándola hacia la caja de construcción. En el paso 2, es creada una fina y homogénea capa de polvo dejada por el rodillo, en donde la cabeza de impresión se posicionara. En el paso 3, la cabeza de impresión pulveriza el líquido aglutinante en pequeñas gotas realizando la impresión de la primera capa de polvo, generando pequeños cráteres debido al impacto balístico. Finalmente, en el paso 4, las gotas del aglutinador humedecen las partículas adyacentes generando una dureza local para formar pequeñas piezas sólidas. Esos pasos son repetitivos hasta la impresión de la última capa de la pieza. Finalizado el proceso de fabricación, ocurre el pos-procesamiento que consiste en retirar la pieza sumergida del mar de polvo; la extracción del polvo excedente que no pertenece a la pieza; y la infiltración de una resina. El transporte de la pieza al horno para ganar resistencia mecánica seria el paso 5. Ese último procedimiento debe ser realizado cuidadosamente para no dañar su estructura interna o externa.

©2014 Universidad Simón Bolívar

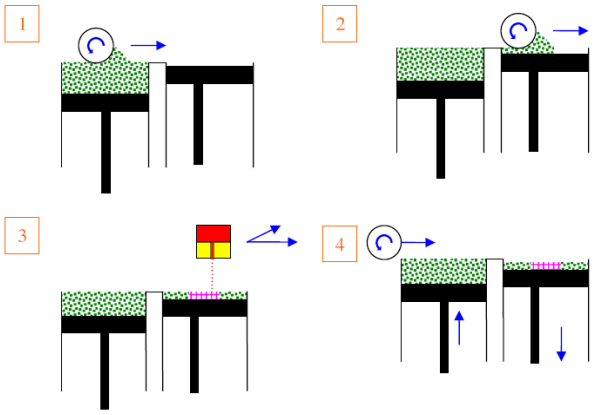


Figura 1. Pasos de fabricación de 3DP basado en polvo [15].

En todas las etapas descritas son necesarias determinadas propiedades físico-químicas del polvo y del líquido aglutinante, que son presentadas y discutidas a continuación. La fluidez del polvo se vuelve importante en dos pasos de la fabricación, en el depósito de la fina y homogénea capa de polvo y en el retiro del polvo que no aglutinó y quedó dentro de las cavidades de la pieza compleja (Pasos 1 y 5). En esos dos aspectos una alta fluidez es deseada.

Se sabe que la fluidez depende del tamaño y de la morfología de la partícula: cuanto menor es el tamaño de la partícula, menor es la fluidez [16,17]. El ensayo para calcular este parámetro es conocido como anillo de corte, donde la fluidez se expresa por el factor de flujo (ff). De acuerdo con la literatura [18,19], ff es definido por una razón entre la tensión de la consolidación y la tensión de compresión. Schulze et al. proponen la siguiente clasificación para diferentes rangos de fluidez: ff > 10: libre fluidez, 4< ff < 10: fácil fluidez, 2< ff < 4: cohesivo, 1< ff < 2: muy cohesivo, ff <1: no fluye. La Figura 2 muestra un diagrama de la posible fluidez que puede tener un polvo.

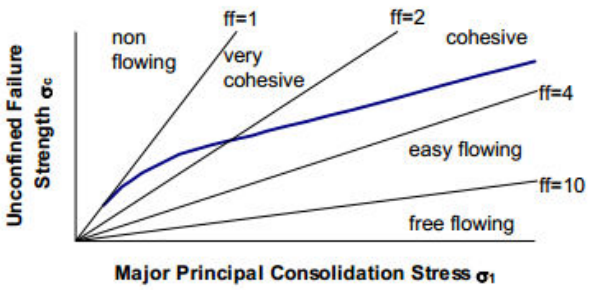


Figura 2. Factores de flujo del polvo [18].

Otro factor importante es la estabilidad del polvo con el líquido aglutinante y con la reimpresión. Como las gotas del líquido aglutinante impactan la capa del polvo llevando una cierta energía cinética, ellas podrían generar un disturbio negativo (paso 3). Por otro lado, en el momento de la reimpresión fuerzas cortantes se producirán en la capa recién impresa pudiendo generar un desplazamiento de los pequeños sólidos producidos, dando como producto final una pieza sin armonía estética. El posible daño balístico y los efectos negativos en la reimpresión pueden ser reducidos aumentando las fuerzas cohesivas en la capa de polvo; por ejemplo, colocando una pequeña cantidad de humedad o aumentando la densidad de empaquetamiento del lecho de polvo. En la Figura 3 se puede mostrar la diferencia entre un polvo sin y con fuerzas cohesivas [20]. En el paso 4, la reactividad del polvo con el líquido aglutinante juega un rol importante en la fabricación de piezas por 3DP. En el caso A, el polvo se desagrega en mayor proporción al someterse a esfuerzos por impactos; en el caso B, el polvo con mayor cohesión causa un efecto menos pronunciado con respecto a la desagregación.

(A)

(B)

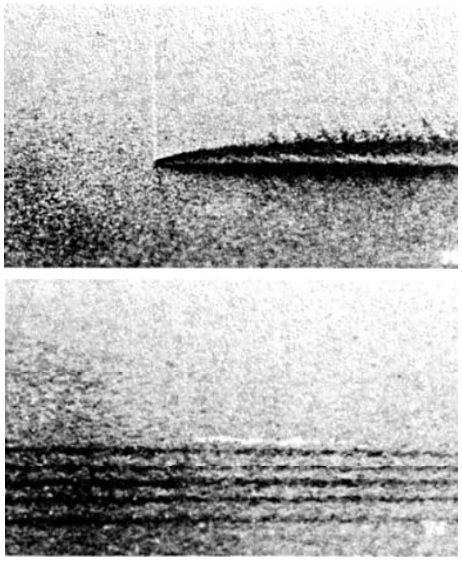


Figura 3. Impacto balístico: (A) dentro de un polvo suelto; (B) con un polvo con mayor fuerza cohesiva [20].

3. BIOCERÁMICAS DE HIDROXIAPATITA FABRICADAS POR 3DP

En esta revisión se describen los pasos a seguir para la fabricación de andamios o piezas de biocerámicas como por ejemplo la hidroxiapatita (HA) por el

método de 3DP y los mecanismos usados para la unión de las partículas en la creación de los andamios. El uso de solventes orgánicos como líquidos aglutinantes pueden afectar los componentes plásticos de la impresora como el cabezote de impresión o los tubos de suministro [21,22].

Muchos investigadores han buscado los parámetros adecuados en la fabricación de piezas por el método de 3DP. Diferentes rutas de procesamiento de andamios con HA por la técnica de prototipaje rápido con el equipo de 3DP han sido investigadas, como se discute en los párrafos siguientes.

El tamaño mínimo de los poros en andamios debe ser de 100 µm, debido a la migración y transporte de las células [23]. Sin embargo, tamaño de poros entre 300 µm a 500 µm son recomendados para una buena vascularización y además para aumentar la formación del hueso y de los capilares. Por lo tanto, la medición de los poros resulta de gran importancia en esta área de investigación. Para medir los poros son normalmente empleados el método de Arquímedes, la intrusión de mercurio, y las técnicas de procesamiento de imágenes por microtomografía computarizada por rayos X (µCT) y microscopia electrónica de barrido (SEM, *scanning electronic microscopy*) [24].

Roy et al. [22] usaron el método de fabricación de 3DP, a partir de hidroxiapatita (HA) en polvo como materia prima, con características esféricas y tamaño medio de 40 µm (Dentsply Friadent Ceramed Dental, USA). Como líquido aglutinante se usó 25% v/v ácido poliacrílico (PAA; Acumer 1510, Rohm and Haas, USA), con 0,5% v/v glicerina (EMD Chemicals, USA) y 74,5% v/v agua purificada. En la Figura 4 se muestran los andamios fabricados con canales axiales y radiales. Los andamios fueron tratados térmicamente para retirar el PAA y sinterizados a 1400°C por 2 h. La masa media, diámetro y altura no tuvieron cambios significativos después de la sinterización. Por porosimetría por mercurio se determinó el tamaño medio (15 µm) y el volumen de los poros (45%). El análisis de rayos X indicó que los andamios tenían 100% de HA, sin fase amorfa, impurezas, o descomposición después de la sinterización.

Seitz et al. [25] usaran la técnica de 3DP para fabricar varios tipos de andamios de HA. Los andamios fueron sinterizados por 2 h a 1250ºC. La primera pieza fue un cilindro con diámetro de 15 mm y altura de 30 mm, fabricada para realizar ensayos mecánicos. La segunda pieza fue también cilíndrica diámetro de 11 mm y altura de 11,25 mm) con canales estructurales regulares sección cuadrada 0,75 × 0,75 mm^2). Este andamio fue fabricado para probar la habilidad del equipo en construir pequeños canales internos. El tamaño del canal es un factor importante en el crecimiento óseo. Canales mayores facilitan la proliferación de las células. Una tercera estructura de espesor de pared de 0,4 mm fue diseñado para testar la resolución estructural del proceso de impresión. Este último ensayo fue debido a que el hueso esponjoso tiene una fina microestructura. En la Figura 5 se muestra el cilindro sólido usado para ensayos mecánicos; y en la Figura 6, el andamio con canales cuadrados. El material usado fue gránulos de hidroxiapatita (HA) con polímeros aditivos V5.2 and V12 (Friedrich-Baur-Institut, Alemania), producidos por la técnica de atomizado a seco. Como líquido aglutinante fue usado Schelofix (Friedrich-Baur-Institut, Alemania) disuelto en agua (10 y 14% en masa). La red sinterizada de espesor de 330 ± 26 µm y la micrografía por SEM de la superficie de la parte sinterizada es presentada en la Figura 7; y la Figura 8 muestra la estructura porosa del material. El tamaño de los poros está en el rango de 10 a 30 µm. Para estudiar la nanoporosidad, Fierz et al. [26] usaron la técnica de µCT con andamios fabricados con la misma materia prima que Seitz et al. [25].

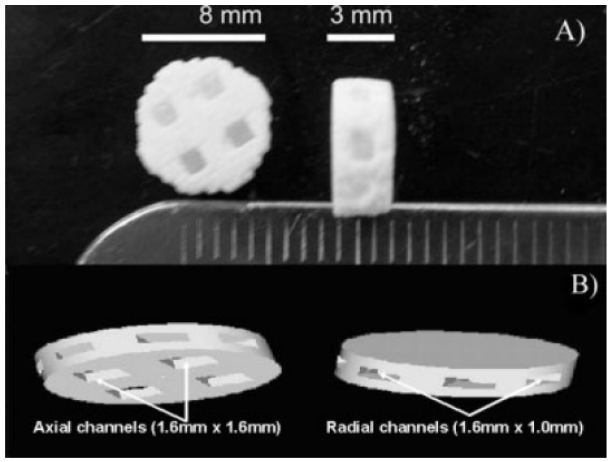


Figura 4. Andamios de HA: (A) diámetro y altura de los andamos; (B) tamaño de los canales [22].

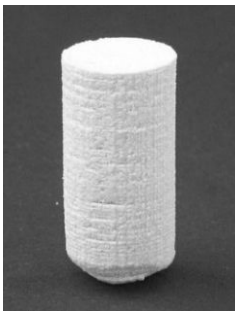
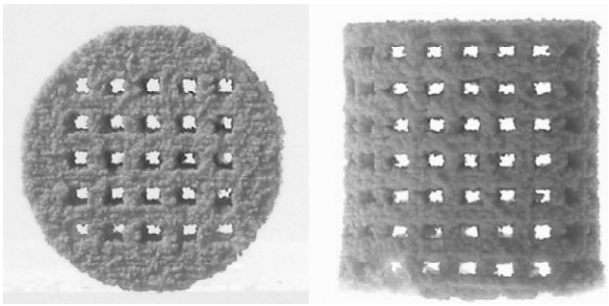


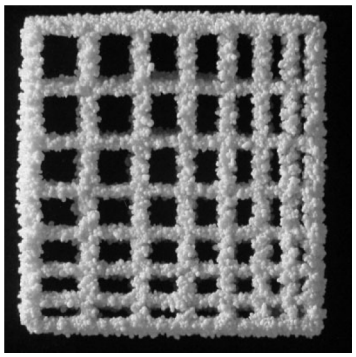
Figura 5. Cilindro sólido de HA sinterizado para ensayos de compresión con diámetro de 11,5 mm [25].



(A) (B)

Figura 6. Andamio sinterizado con diámetro de 7,8 mm: (A) superior; (B) lateral. La dimensión de los canales fue de 447 ± 37 µm en la dirección z, y 569 ± 33 µm en la dirección x. [26]

(A)



(B)

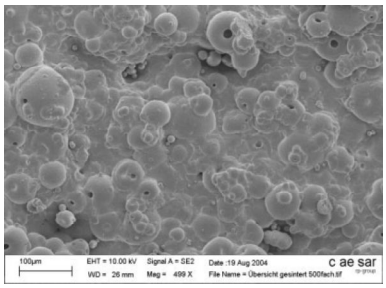


Figura 7. Andamio de HA hecho por 3DP: (A) Red de espesor de 330 µm. Dimensión de la pieza 7,8 × 7,8 mm^2; (B) Imagen SEM de la superficie de la parte sinterizada [26].

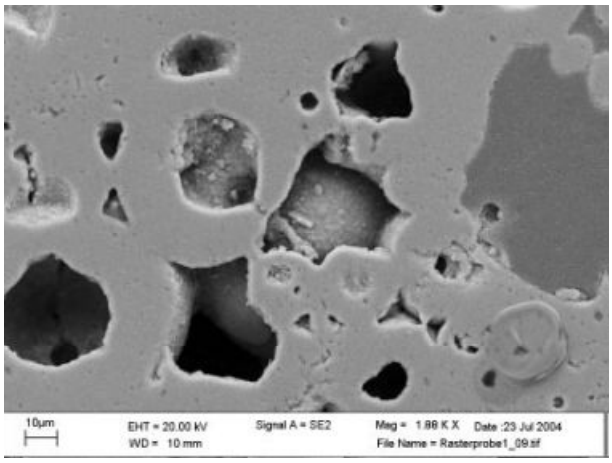


Figura 8. Sección transversal de la estructura porosa de HA sinterizada. [26]

Un estudio para optimizar el diseño de los andamios con relación a la proliferación de las células dentro de la estructura interna del andamio fue realizado por Leukers et al. [27]. El proceso de impresión 3D fue realizada utilizando gránulos de hidroxiapatita (HA) con un aditivo polimérico, para mejorar la fluidez. El líquido aglutinante usado (Schelofix) consiste de una solución polimérica en agua (Instituto Friedrich-Baur, Alemania). Al tratamiento térmico para la remoción del polímero aglutinante, se siguió la sinterización a 1300°C por 2 h, para aumento de la resistencia. En la Figura 9 se muestra el andamio impreso con un tamaño de poros cerca a 500 µm. En el mismo año, los autores [28] fabricaron andamios personalizados de HA, Figura 10, por la misma técnica usada anteriormente, con el objetivo principal de evaluar la biocompatibilidad de los andamios con pruebas *in vitro*.

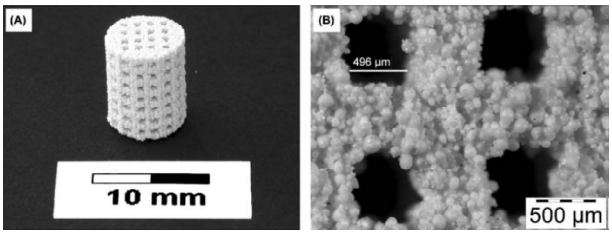


Figura 9. Andamios de HA con canales interconectados impreso por 3DP: (A) estructura completa; (B) detalles de la estructura con canales interconectados con diámetro próximo a 500 µm [27].

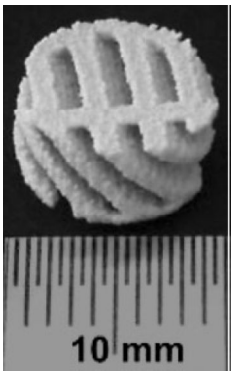


Figura 10. Andamio de HA después de sinterizado [28].

Prototipaje rápido, en general, y 3DP, en especial, permiten generar complejos andamios cerámicos porosos directamente del polvo. Poros con diámetros entre 100 y 500 µm son el pre-requisito para vascularización que es la entrega de nutrientes y oxígeno a las células, porque el transporte por difusión simple es ineficiente. Para determinar la porosidad con una alta confiabilidad, Irsen et al. [24] utilizaron la técnica de microtomografía vía radiación sincrotrón (SRµCT). Los gránulos de hidroxiapatita por atomización a seco (V12) con tamaño medio de 52 µm fueron escogidos para este estudio, los cuales fueron agregados con un líquido aglutinante (Schelofix 3DP). Después de obtener los andamios un grupo fue sinterizado a 1250°C por 3 h y el otro grupo fue infiltrado por un cianoacrilato (CA) grado médico (DYMAX Cure Medi 222). En la Figura 11 se muestra el diseño en CAD, una foto del andamio terminado, una imagen de la superficie por SEM y la representación por la técnica de SRµCT. El andamio consiste de una mitad sólida y otra con canales interconectados. La parte solida debe dar información acerca del micro y nanoporosidad de los andamios.

Irsen et al. [29] modificaron un atomizador comercial por lecho fluidizado para fabricar gránulos de HA a escala de laboratorio, a partir de una suspensión acuosa del polvo. Algunas dificultades en ese proceso se mencionan a continuación: HA para propósito medico es muy cara; una máquina necesita como mínimo 500 ml; y los productos comerciales de hidroxiapatita no son óptimos para interacción con el líquido aglutinante usado por el proceso de 3DP. Como aditivos fueron usados polietilenglicol (PEG 20.000, Merck) y un dispersante comercial (DP75, Zschimmer & Schwarz). La suspensión atomizada tenía (en masa): 41% HA en masa, 2% PEG 20.000 en masa y 2% DP75 en masa. Los gránulos atomizados presentaron una dispersión trimodal (Q10 = 18 µm, Q50 = 69 µm, Q90 = 174 µm), la cual, según Sachs et al. [30] daría buenos resultados en la fabricación de andamios por la técnica de prototipaje rápida por 3DP. La Figura 12 muestra una micrografía de los gránulos obtenidos después de la atomización. El líquido aglutinante usado fue una solución acuosa con 5% en masa de PVA (polivinil alcohol, Mowiol, Sigma).

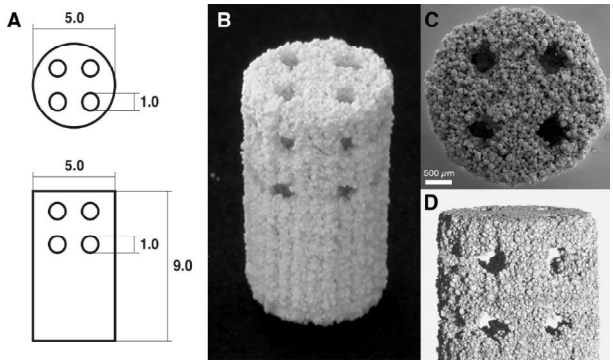


Figura 11. Andamios de HA: (A) representación por CAD (medidas en mm); (B) después de la impresión por 3DP; (C) imagen por SEM de la superficie (vista superior); (D) representación de los datos por SRµCT [24].

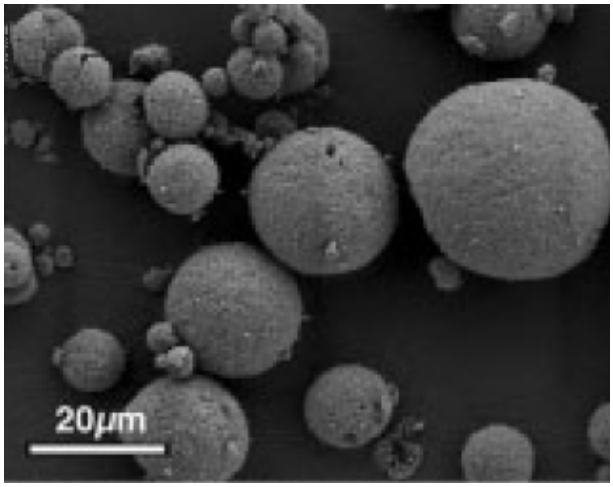


Figura 12. Gránulos de HA procesado por atomización [30].

Un estudio del pre-recubrimiento de la HA usando aditivos poliméricos aglutinantes para obtener gránulos vía atomizado a seco fue realizado por Chumnanklang et al. [31]. Ese estudio fue realizado

para variar las concentraciones del líquido aglutinante polimérico en la mezcla (maltodextrina, Shandong Duqui, China) con un tamaño medio de 90-100 µm. Por otro lado, la HA (Taihei, Japan) poseía un tamaño medio de 3-5 µm. En la Tabla 1 se observan las proporciones HA/maltodextrina usadas para esta investigación. La mezcla fue molida por 12 h. El tamaño de las muestras fue de 80 mm × 10 mm × 4 mm usando un espesor de 0,175 mm. Después de acabada la impresión, las muestras fueron dejadas por 2 h antes de ser retiradas y secadas por 24 h. Luego de retirar el polvo restante con aire soplado, fueron llevadas a sinterizar a 1300ºC por 3 h sin atmosfera controlada. Todas las formulaciones mostradas en la Tabla 1 fueron exitosas, sin deslizamiento entre las capas. Sin embargo, la formulación 1 no fue suficientemente resistente para retirarla de la máquina de impresión. En la Tabla 2 se presentan los tamaños medios de todas las formulaciones.

Tabla 1. Formulación de materiales para 3DP de HA [31].

Formulación	*HA:Maltodextrina (v/v)*	*Maltodextrina:Agua (v/v)*
1	5,36	1,59
2	2,39	6,33
3	1,79	7,12
4	1,07	10,13
5	1,07	13,24

Tabla 2. Tamaño medio de las partículas y características de impresión 3D [31].

Formulación	*Tamaño de la partícula pre-recubierta (µm)*	*Imprimible*
1	38	Si
2	65	Si
3	67	Si
4	79	Si
5	83	Si

Después del pre-recubrimiento las partículas de hidroxiapatita cambian a una morfología esférica, como se muestra en la Figura 13. La concentración de maltodextrina y la resistencia de las muestras a verde y sinterizadas fueron incrementadas proporcionalmente. La Figura 14 muestra detalles de las partículas de HA después de la sinterización.

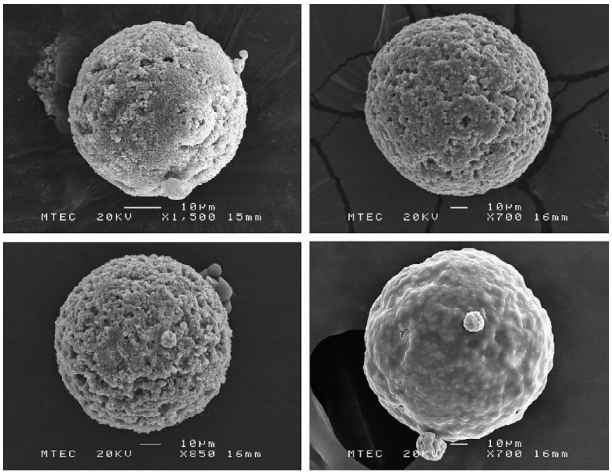


Figura 13. Gránulos de HA después de la atomización [31].

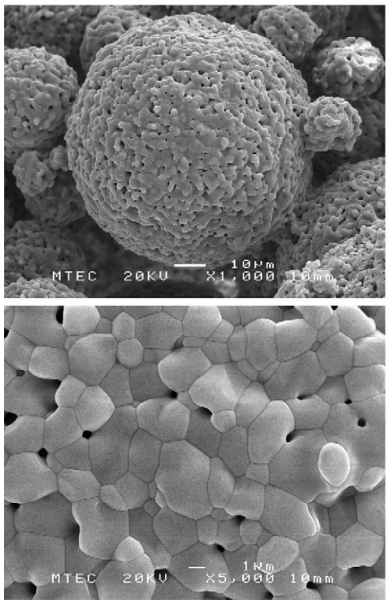


Figura 14. Detalles de un gránulo de hidroxiapatita después de la sinterización [31].

Andamios de HA con una porosidad multimodal usada para pruebas de vascularización fueron preparados por impresión tridimensional por Will et al. [32]. En la construcción de los andamios fue usada una mezcla de partículas gruesas (C, tamaño medio de 50 µm, producto de una atomización) y finas (F, tamaño medio de 4 µm). En la Tabla 3 se observa la composición del líquido aglutinante. Se usaron 6 concentraciones diferentes con las

©2014 Universidad Simón Bolívar

siguientes razones C/F (en masa): 85/15, 75/25, 60/40, 40/60, 25/75, 0/100. Cada una de las 6 mezclas de polvo fue homogenizada con 15% en masa (relacionado a la cantidad total de HA) de un polisacárido utilizado como agente aglutinante (ZP 14, Z-Corporation, USA). En la Figura 15, se observa una micrografía por SEM del polvo mezclado con el aglutinante. Los andamios fueron fabricados en forma cilíndrica con diámetro de 9 mm y altura de 7 mm, como muestra la Figura 16. Para retirar el aglutinante fueron tratados térmicamente a 600ºC (1°C/min) y después sinterizados a 1250ºC (3 ºC/min).

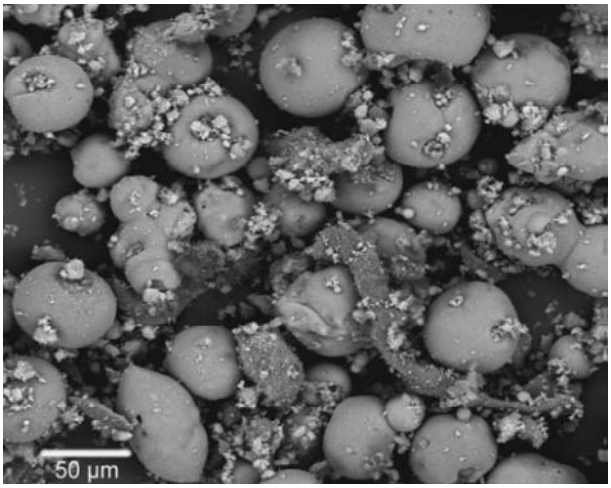


Figura 15. Mezcla molida de C/F 60/40 + 15% en masa de aglutinante [32].

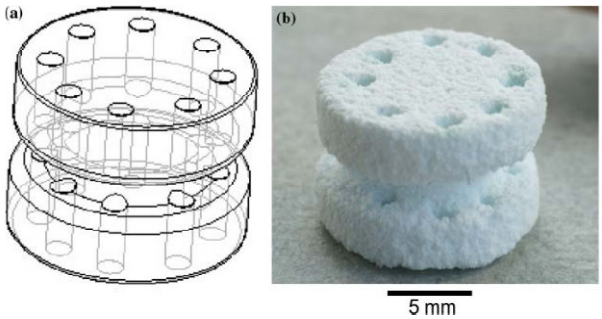


Figura 16. Andamios de HA: (A) diseño CAD; (B) impreso y sinterizado (CF-75/25) [32].

Las muestras producidas por Chumnanklang et al. [31] fueron pobres en relación a las propiedades mecánicas. Por tal motivo, Suwanprateeb et al. [33] adicionaron a las muestras una resina (bis-GMA), la cual es un líquido de baja volatilidad que penetra a través de la muestra, transformándola en un sólido rígido por acción de la polimerización. La muestra con la hidroxiapatita a verde designada HA-g, 80 × 10 × 4 mm^3) fue impresa con una fina capa de 0,175 mm (Figura 17). Después fueron dejadas por 2 h en la máquina y secadas por 24 h. Las muestras con hidroxiapatita sinterizada (designada HA-s) fueron llevadas a 1300°C por 3 h con atmosfera normal. En la Figura 18 se muestra la comparación de los módulos de flexión de las piezas formadas por 3DP.

Tabla 3. Composición del líquido aglutinante [32].

Contenido (% en masa)	*Compuesto*	*Observación*	*Proveedor*
94,5	Agua	2 veces destilada	-
2,5	Glicerina	Anidro, P.A.	Merck, Alemania
1,0	Polietileno Glicol	PEG 300	Sigma-Aldrich, Alemania
1,0	PAG éter de alcohol graso	Propetal 160	Zschimmer & Schwarz, Alemania
0,5	Polivinil alcohol (PVA)	Mowiol 4-88	Specialties Europe, Alemania
0,5	Sorbato de potasio	P.A.	Fluka Chemie, Suiza

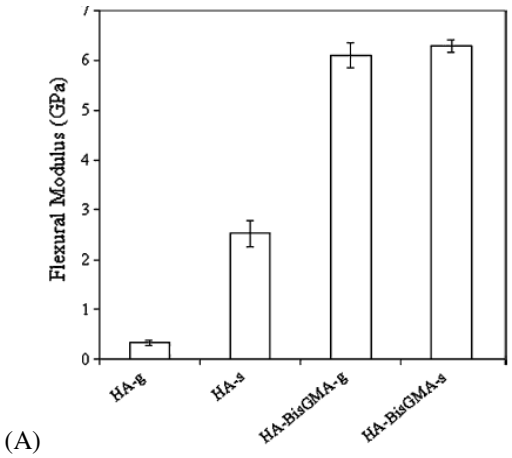
Andamios personalizados fueran producidos por 3DP a partir de gránulos fabricados por la empresa Bio-cer (Bayreuth, Alemania) por atomización, por Becker et al. [34]. Además de eso, fabricaron andamios de HA bovino, realizando comparaciones con ensayos in vitro y osteoinductividad. fue usado como líquido aglutinante la dextrina (20% en masa) y la sacarosa (2,5% en masa). El espesor de la capa de impresión fue de 0,25 mm. Los andamios fueron sinterizados a 1250ºC por 2 h. En la Figura 19 es mostrado el andamio con características especiales con un canal central grande y con poros pequeños. La dimensión externa es de 12,75 × 12,75 × 24,75 mm^3) con poros internos de 0,75 mm. Por otro lado, Warnke et al. [35] usó la misma técnica para la realización de andamios de HA y fosfato tricálcico (TCP). En la Figura 20 se muestra los andamios tridimensionales diseñados como cubos de 5 × 5 × 5 mm^3 luego de terminar la impresión fueron

©2014 Universidad Simón Bolívar

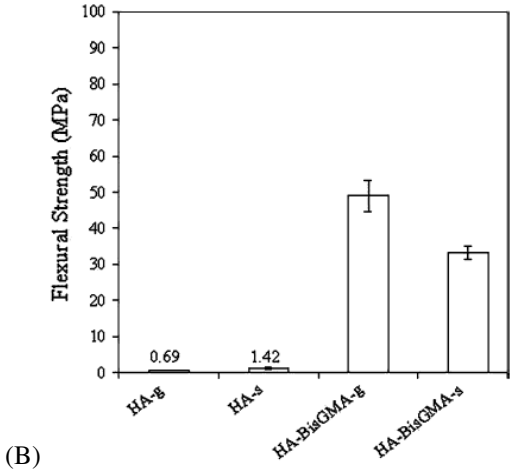
esterilizados en autoclave. Szucs et al. [36] fabricó andamios de fosfato di-calcio anhidro (DCPA) por 3DP. Para incrementar las propiedades mecánicas y obtener compuestos de HA y β-TCP, los andamios fueron sinterizados.



Figura 17. Muestra de HA impregnada con bis-GMA [33].

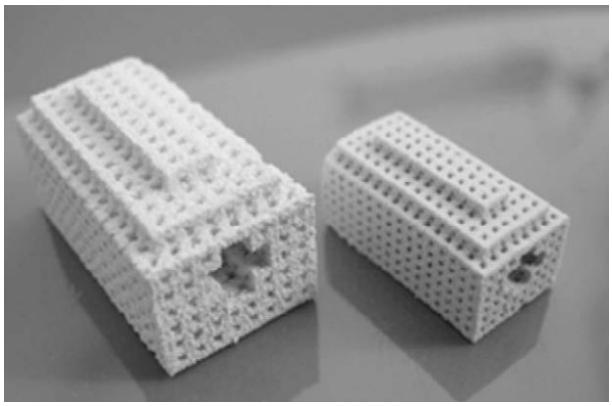


(A)



(B)

Figura 18. Muestras de HA y HA-BisGMA: (A) Comparación del módulo de flexión, (B) Comparación de la resistencia a la flexión [33].



(A) (B)

Figura 19. Andamios de HA: (A) antes de la sinterización y (B) después de la sinterización [34].

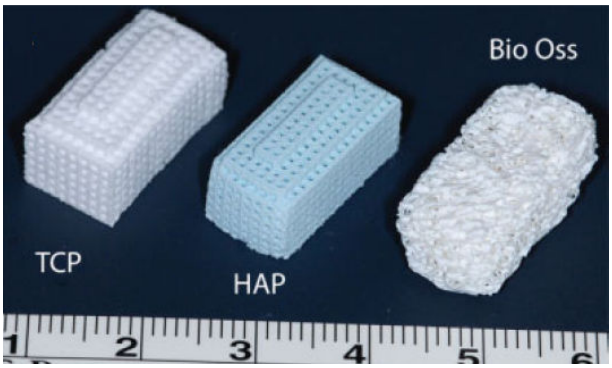


Figura 20. Andamios fabricados por 3DP [35].

Los andamios producidos por Will et al. [32] y Seitz et al. [25] mostraron propiedades mecánicas bajas. Por esa razón, Suwanprateeb et al. [37] utilizó la misma técnica de preparación del polvo para fabricar piezas, adicionando vidrio de wollastonita para incrementar las propiedades mecánicas. Los materiales usados fueron HA (Taihei, Japan), maltodextrina (Shandong Duqing, China) y vidrio de apatita/wollastonita (AW). La preparación fue una mezcla de HA, AW, maltodextrina (MD) y agua en la proporción de HA: AW y HA + AW: MD de 1 y 4 en masa, respectivamente. Darvan C (Vanderbilt, USA) fue usado como agente dispersante. La mezcla fue molida por 12 h y secada mientras giraba en un plato caliente a 80°C. La mezcla solidificada fue triturada y molida por un molino de alta velocidad. Líquido aglutinante basado en agua fue usado en la preparación de los andamios (80 × 10 × 4 mm^3). En la Figura 21 se muestra la pieza formada por 3DP.

©2014 Universidad Simón Bolívar



Figura 21. Modelos de hueso mandibular a verde y sinterizado de HA fabricados por 3DP [37].

Suwanprateeb et al. [38] realizaron un estudio comparativo entre las propiedades mecánicas de piezas formadas por 3DP, utilizando dos técnicas diferentes para la fabricación de los gránulos de la hidroxiapatita en polvo: atomización y molienda.

En la ruta de atomización se uso la formulación de Chumnanklang et al. [31]. Darvan C (Vanderbilt, USA) fue usado como agente dispersante. La mezcla fue molida por 12 h y secada por atomización (Niro, Dinamarca) a una temperatura de entrada de 330°C, de salida de 115°C y una presión de 0,5 bar para conseguir gránulos de HA (designado como polvo S).

En la ruta de molienda, la mezcla de HA fue preparada de la misma manera anterior y secada a 80°C mientras se agitaba hasta formar una mezcla viscosa. La suspensión fue transferida a una bandeja metálica y calentada a 50°C por 24 h, para su posterior secado a 100°C durante 3 h. Los gránulos de la mezcla solidificada fueron triturados mediante un molino (300 rpm, 3 min), consiguiendo gránulos de HA (designado como polvo M).

Las piezas fueron fabricadas (80 × 10 × 4 mm^3) con una capa fina de 0,1 mm de polvo. Entonces, se siguió el mismo procedimiento realizado por Suwanprateeb et al. [33]. Las Figuras 22 y 23 muestran las microestructuras de la materia prima y de las piezas a verde y sinterizadas por las 2 rutas usadas. Las piezas M obtuvieron mejores propiedades mecánicas que las S, como se observa en la Figura 24.

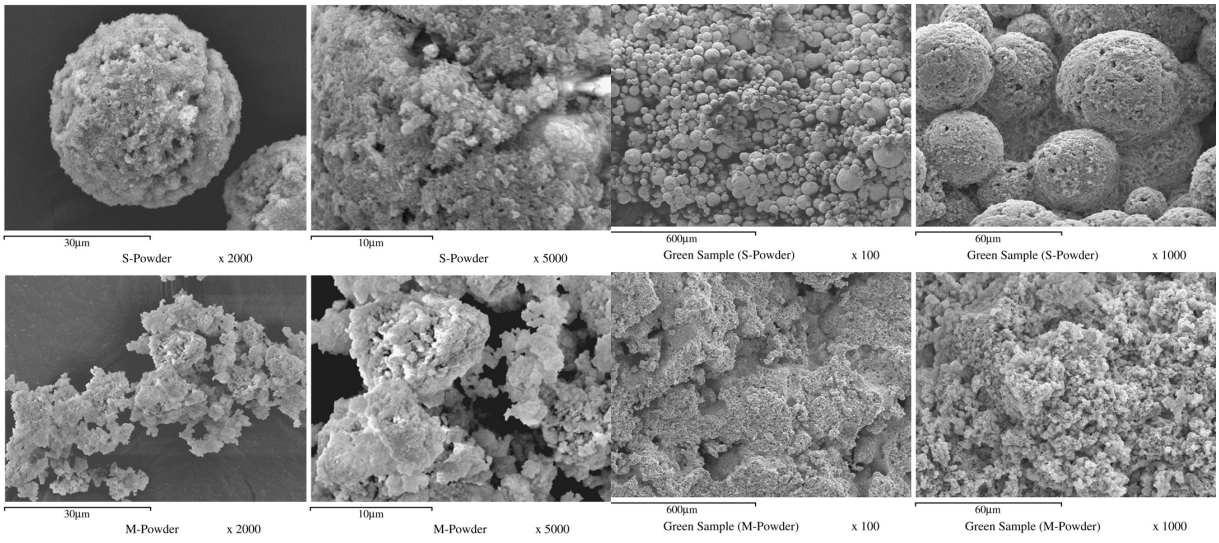


Figura 22. Microestructuras: (A) polvos preparados por diferentes rutas; (B) piezas a verde [38].

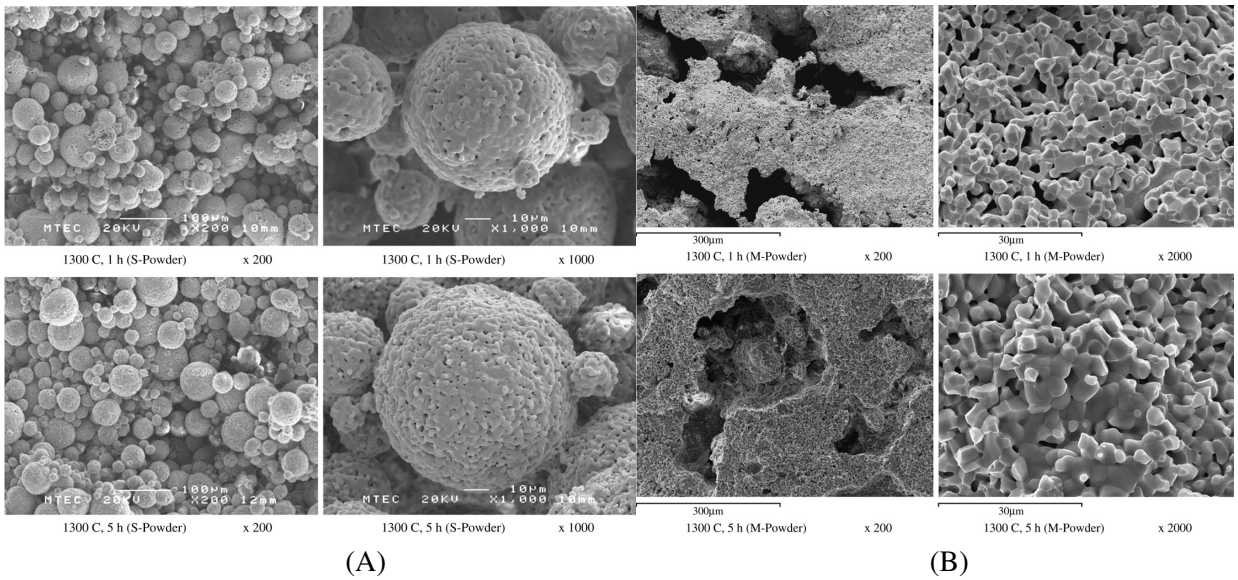


Figura 23. Superficies fracturadas de las piezas sinterizadas a 1 y 5 h: (A) polvo S; (B) polvo M [38].

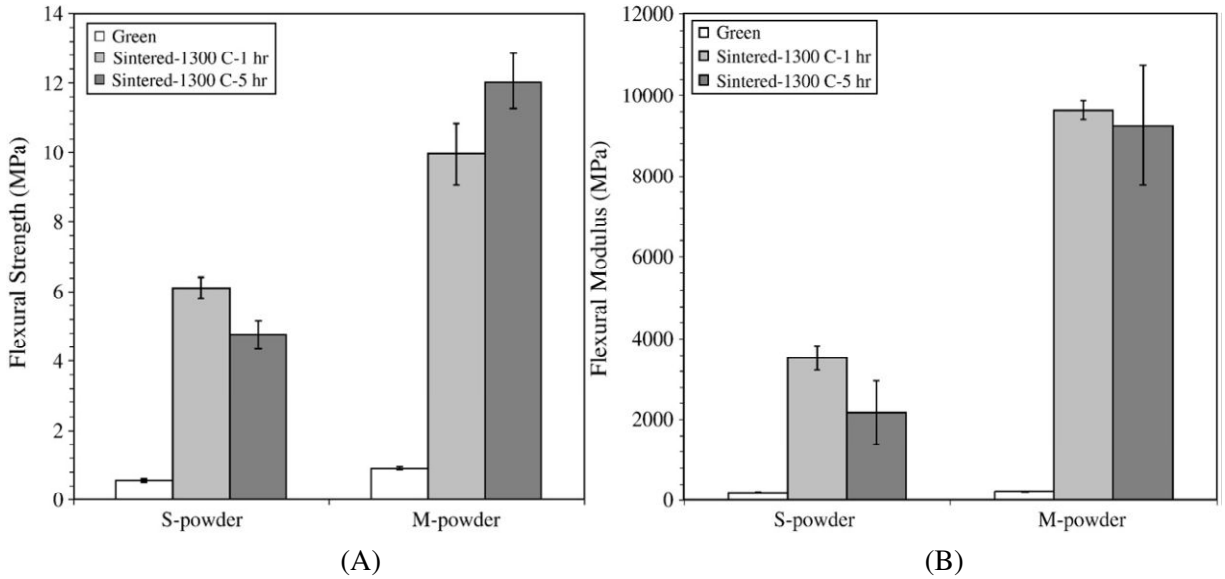


Figura 24. Propiedades mecánicas de las piezas preparadas con diferentes polvos: (A) Resistencia a la flexión y (B) Módulo de elasticidad [38].

Detsch et al. [39] fabricó andamios a partir de gránulos atomizados de HA y β-TCP (~100 µm) para estudios *in vitro* con células osteoclásticas. La mezcla consistía de 40-50% en masa de HA o TCP y 2% en masa de un dispersante (copolímero de ácido acrílico). Los andamios fueron sinterizados a 1300°C por 1 h.

Por otro lado, Fielding et al. [40] realizó un dopaje de SiO_2 (0,5% en masa) y ZnO (0,25% en masa) en TCP para la fabricación de andamios por 3DP. Un aumento en la densidad media con relación a TCP puro de 90,8 para 94.1% retardó la transformación de la fase β para α a temperatura de sinterización, aumentando 2,5 veces la resistencia a la compresión. Los materiales usados fueron dióxido de silicio (SiO_2, 99%), oxido de zinc (ZnO, 99.9%) y fosfato tricálcico (TCP, ~550 nm). La mezcla fue respectivamente colocada en botellas de 500 ml de polipropileno con 150 ml de etanol y la molienda se llevó a cabo durante 6 h a 70 rpm. Después de la

molienda, la botella se colocó en un horno a 60°C durante 24 h para el secado. En la Figura 25 se observa la resistencia a la compresión de los andamios y en la Tabla 4, el tamaño de los poros antes y después de la sinterización.

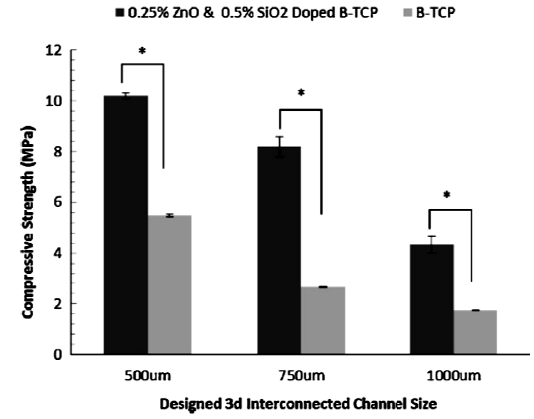


Figura 25. Resistencia a la compresión de andamios sinterizados por 3DP, puro y dopado de β-TCP. El análisis estadístico muestra que las diferencias son significativas (*P << 0,05, donde n = 10) [40].

Tabla 4. Tamaño de poros de los andamios β-TCP puro e dopado, antes y después de la sinterización [40].

Tamaño de poros antes de la sinterización (μm)	*Tamaño de poros después de la sinterización (μm)*	
	Puro	*Dopado*
1000	737	698
750	602	479
500	404	344

A pesar de la amplia utilización de andamios porosos, su diseño, optimización de la geometría y la evaluación mecánica, para la integración exitosa en la ingeniería de tejidos, requieren nuevos estudios con el objetivo de optimizar parámetros de proceso. Algunas limitaciones de la técnica de impresión 3D para producir andamios para la ingeniería de tejidos están relacionadas con la dificultad de controlar la geometría de los macroporos y la falta de paralelismo entre las caras de la pieza generada [41].

4. CONCLUSIONES

La fabricación de andamios por la técnica de prototipaje rápida por impresión tridimensional (3DP) basada en polvos de hidroxiapatita (HA) ha sido revisada. La revisión ha seguido una forma cronológica que muestra cómo han sido sucesivamente mejoradas las propiedades de piezas biocerámicas obtenidas por ese método, en especial a partir de HA. El uso de un atomizador a seco para generar partículas con geometría redonda a partir del polvo juega un papel importante en la creación de los andamios. Esa modificación en la morfología varia óptimamente las propiedades mecánicas, físicas, y biológicas. Los andamios creados por 3DP traen muchos desafíos en diferentes campos de investigación. La colaboración de ingenieros, físicos, y biólogos es de suma importancia en el entendimiento de la interacción tejido/material. En los últimos años el uso de nanopartículas es cada vez más frecuente y ha llevado a resultados muy alentadores, haciendo pensar que hay una gran área por investigar con materiales y procesos aun más complejos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, por el apoyo financiero.

6. REFERENCIAS

[1]. Centers for Medicare and Medicaid Services, Office of the Actuary, National Health Statistics Group, National Health Care Expenditures Data, 2012 [On-Line: 08-08-2013].

[2]. Nature Biotech. 1999; 17:508–510 [On-Line: 08-08-2013].

[3]. Langer R, Vacanti JP. Sci. 1993; 260:920–926.

[4]. Flanagan TC, Wilkins B, Black A, Jockenhoevel S, Smith TJ, Pandit AS. Biomat. 2006; 27:2233–2246.

[5]. Rücker M, Laschke MW, Junker D, Carvalho C, Tavassol F, Mülhaupt R, Gellrich NC, Menger MD. J. Biomed. Mat. Res. A 2008; 86(4):1002–1011.

[6]. Gong Y, Zhou Q, Gao C, Shen J, Acta Biomat. 2007; 3:531–540.

[7]. Lim YM, Gwon HJ, Shin J, Jeun JP, Nho YC. J. Ind. Eng. Chem. 2008; 14: 436–441.

[8]. He L, Zhang Y, Zeng X, Quan D, Liao S, Zeng Y, Lu J, Ramakrishna S. Polymer 2009; 50:4128–4138.

[9]. Sin DC, Miao X, Liu G, Wei F, Chadwick G, Yan C, Friis T. Mat. Sci. Eng. C 2010; 30:78–85.

[10]. Hutmacher D, Sittinger M, Risbud M. Trends Biotech. 2004; 22: 354–362.

©2014 Universidad Simón Bolívar

[11]. Bello DG, Hernández ML, Guerra NB. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; 31(1): 91–98.

[12]. Guerrero DCC, Peña PA, Tuta EMC Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012 [Online: 08-08-2012].

[13]. Doherty MJ, Schlag G, Schwarz N, Mollan RAB, Nolan PC, Wilson DJ. Biomat. 1994; 15:601–608.

[14]. Zambonin G, Grano M. Biomat. 1995; 16:397–402.

[15]. Butscher A, Bohner M, Hofmann S, Gauckler L, Müller R. Acta Biomat. 2011; 7:907–920.

[16]. Lu K, Reynolds W. Powder Tech. 2008; 187:11–18.

[17]. Lu K, Hiser M, Wu W. Powder Tech. 2009; 192:178–183.

[18]. Schulze D. Flow Properties of Powders and Bulk Solids, 2011 [On-Line: 08-08-2013].

[19]. Abou-Chakra H, Tuzun U. Powder Tech. 2000; 111:200–209.

[20]. Sachs E, Cima M, Cornie J, Brancazio D, Bredt J, Curodeau A, Fan T, Khanuja S, Lauder A, Lee J, Michaels S., CIRP Ann. Manuf. Tech. B 1993; 42:257–260.

[21]. Roy T, Simon J, Ricci J, Rekow E, Thompson V, Parsons J. J. Biomed. Mat. Res. A 2003; 66:283–291.

[22]. Roy T, Simon J, Ricci J, Rekow E, Thompson V, Parsons J. J. Biomed. Mat. Res. A 2003; 67:1228–1237.

[23]. Karageorgiou V, Kaplan D. Biomat. 2005; 26:5474–5491.

[24]. Irsen S, Leukers B, Bruckschen B, Tille C, Seitz H, Beckmann F, Müller B. Proc. SPIE 2006; 6318:631809.

[25]. Seitz H, Rieder W, Irsen S, Leukers B, Tille C. J. Biomed. Mat. Res. B 2005; 74B:782–788.

[26]. Fierz F, Beckmann F, Huser M, Irsen S, Leukers B, Witte F, Degistirici O, Andronache A, Thie M, Muller B. Biomat. 2008; 29:3799–3806.

[27]. Leukers B, Gulkan H, Irsen S, Milz S, Tille C, Schieker M, Seitz H. J. Mat. Sci.: Mat. Med. 2005; 16:1121–1124.

[28]. Leukers B, Gulkan H, Irsen S, Milz S, Tille C, Schieker M, Seitz H. Mat.-wiss. Werkstofftech. 2005; 36:781–787.

[29]. Irsen S, Leukers B, Hockling C, Tille C, Seitz H. Mat.-wiss. Werkstofftech. 2006; 37:533–537.

[30]. Sachs E, Cima M, Cornie J. CIRP Ann. 1990; 39:210–214.

[31]. Chumnanklang R, Panyathanmaporn T, Sitthiseripratip K, Suwanprateeb J. Mat. Sci. Eng. C 2007; 27:914–921.

[32]. Will J, Melcher R, Treul C, Travitzky N, Kneser U, Polykandriotis E, Horch R, Greil P. J. Mat. Sci.: Mat. Med. 2008; 19:2781–2790.

[33]. Suwanprateeb J, Sanngam R, Suwanpreuk W. J. Mat. Sci.: Mat. Med. 2008; 19:2637–2645.

[34]. Becker S, Bolte H, Krapf O, Seitz H, Douglas T, Sivananthan S, Wiltfang J, Sherry E, Warnke P Oral Onc. 2009; 45:181–188.

[35]. Warnke P, Seitz H, Warnke F, Becker S, Sivananthan S, Sherry E, Liu Q, Wiltfang J, Douglas T. J. Biomed. Mat. Res. B 2010; 93B: 212–217.

[36]. Szucs T, Brabazon D. , " Effect of saturation and post processing on 3D printed calcium phosphate scaffolds", Key Eng. Mat. 2009; 396-398: 663–666.

[37]. Suwanprateeb J, Sanngam R, Suvannapruk W, Panyathanmaporn T. J. Mat. Sci.: Mat. Med. 2009; 20:1281–1289.

[38]. Suwanprateeb J, Sanngam R, Panyathanmaporn T. Mat. Sci. Eng. C 2010; 30:610–617.

[39]. Detsch R, Schaefer S, Deisinger U, Ziegler G, Seitz H, Leukers B. J. Biomat. Appl. 2011; 26:359–380.

[40]. Fielding G, Bandyopadhyay A, Bose S. Dental Mat. 2012; 28:113–122.

[41]. Castilho M, Pires I, Gouveia B, Rodrigues J Int J Adv Manuf Tech 2011; 56: 561-569.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

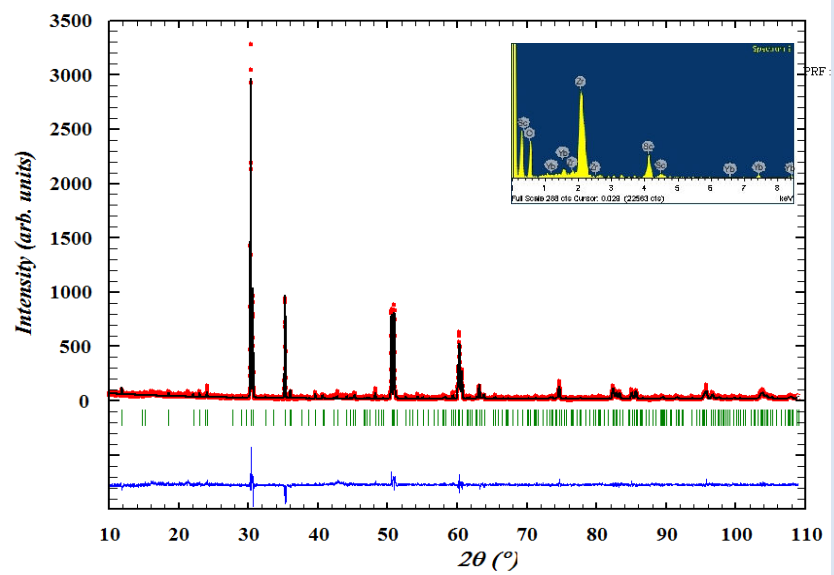
www.rlmm.org

THE OXIDATION BEHAVIOR OF YTTERBIUM SCANDIUM ZIRCONIUM NITRIDES UNDER NONISOTHERMAL CONDITIONS

Neil J. Martinez[1], Eberhard Schweda[2], Aurora Molina[1], Francis Cordero[3],

1: Materials Science Department. Simon Bolivar University. Edif. MEM. Valle de Sartenejas, 1080 Baruta, Venezuela.
2: Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18 , 72076 Tübingen, Germany.
3: ISS International SpA, Via Magna Grecia 117, 00183 Rome, Italy.

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



ABSTRACT

Ytterbium codoped scandium stabilized zirconia, $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{1,8}$ was synthesized and nitrided for 48 h under an ammonia atmosphere. The compound obtained was nominally $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{0,0627}N_{1,157}$ with a red color and a cation deficient rocksalt structure. Its stability and reoxidation behavior was studied by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) under non-isothermal conditions. For evaluation of the experimental data, the Coats Redfern method [1] was used and revealed that the decomposition of the nitride to form ytterbium scandium zirconium oxide is diffusion controlled. The activation energy for the decomposition process was found to be 506 KJ/mol compared to 103 KJ/mol for ZrN [2]. The results indicate that scandium-zirconium-nitrides co-doped with lanthanide metals undergo a reduction in O^{2-} and N^{3-} mobility in the crystal and consequently a delay in the reoxidation process.

Keywords: Thermal stability of nitrides, non-isothermal TG/DTA/DDTA, ytterbium, scandium zirconium.

REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE NITRUROS DE CIRCONIA CON ESCANDIO E ITERBIO BAJO CONDICIONES NO ISOTÉRMICAS

RESUMEN

La circonia estabilizada con escandio e iterbio, $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{1,8}$ fue sintetizada y sometida a nitruración por 48 horas bajo una atmosfera de NH_3. La composición nominal obtenida fue $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{0,0627}N_{1,157}$, la cual presentó una coloración rojiza y una estructura tipo sal de roca con deficiencia cationica. Su estabilidad y comportamiento en procesos de reoxidación fue estudiada por análisis térmico diferencial y termogravimétricos bajo condiciones no-isotérmicas. Los datos experimentales fueron evaluados utilizando el método de Coats Redfern method [1] que reveló que el proceso de descomposición de este material es controlado por difusión. La energía de activación para el proceso de descomposición fue de 506 KJ/mol comparado con 103 KJ/mol para ZrN [2]. Estos resultados indican que los nitruros de escandio-circonia co-dopados con metales del grupo lantánido, presentan una reducida movilidad de las especies O^{2-} and N^{3-} en el cristal y en consecuencia una menor velocidad de reoxidación.

Palabras clave: Estabilidad térmica de nitridos, TG/DTA/DDTA no isotérmico, zirconio.

Recibido: 19-07-2013 ; **Revisado:** 12-09-2013
Aceptado: 25-10-2013 ; **Publicado:** 11-19-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 275-281

1. INTRODUCTION

Zirconium nitrides have lately gained considerable interest because of their properties such as super hardness, electronic conductivity and improved thermal and mechanical behavior. These nitrides are widely used as wear-resisting coatings, structural materials and diffusion barriers in advanced device semiconductor technologies [3].

Among these metal nitrides, ZrN and scandium stabilized zirconium nitride (ScSZN), are potential materials for future applications in microelectronics such as thin film resistors and barrier ceramics. These nitride materials are best prepared by a nitridation using ammonia at around 1473 K. During this process the corresponding oxynitrides and finally nitrides are formed.

The oxynitrides were found to crystallize sometimes with a fluorite related superstructure but the nitrides crystallize with a cation deficient rock salt structure. These latter materials then have quite reasonable electronic and ionic conductivities [4,5,6]. An understanding of the reoxidation behavior on air as well as the thermal stability of a nitride like YbScSZN is important, if such materials are used for coatings.

From the literature, only a few models for the reaction path of such reoxidation reactions are known. In the case of the reoxidation of Si_3N_4 several processes are said to be involved and it is assumed that the rate constant might be limited by oxygen diffusion, nitrogen diffusion by both or additionally by a reaction including an interface containing N_2 bubbles [7,8]. Such gas bubbles of N_2 can form only if the permeability or diffusion rate of N_2 through the preformed oxide layer is substantially lower than that of oxygen. The time required to initiate the formation of gas bubbles would depend on the non-stoichiometry of the starting compound. Raman spectroscopy proved such N_2 species to be present in ScSZN [5]. Another point is the rough surface morphology after reoxidation. Electron microscopy reveals a cratered surface,for the ScSZN material after reoxidation, which also might be evidence for a gas bubble release [9].

We studied and compared the reoxidation reaction for ScSZN and YbScSZN. The reoxidation reaction is believed to involve four steps. An oxygen diffusion through the crystal surface, the transfer of nitrogen atoms towards the surface; the production of N_2 molecules along with the reduction of O_2 and finally the desorption of N_2.

The activation energy for nitrogen diffusion in Sc doped zirconia was found to be 1,8 eV (174 kJ/mol) while for oxygen was 1eV (96 kJ/mol) [9]. This means that oxygen diffusion starts first. The presence of an additional lanthanide ion in scandia stabilized zirconia will reduce the ionic and electronic conductivity in such compounds.

2. EXPERIMENTAL PART

A microcrystalline powder of $Zr_{0.60}Sc_{0.175}Yb_{0.225}O_{1.8}$ (YbScSZ) with a molar ratio Zr/Sc 48/14 containing 3 mol% of Yb_2O_3 was synthesized by the polymer complex method [10]. This compound was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX), and then reacted for 2d at 1473 K with ammonia to generate $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{0,0627}N_{1,157}$ with a red color and a cation deficient sodium chloride structure.

The different phases were identified by XRD within a scan range between 10° - 110° (XRD; Siemens D5000 θ/θ, CuK (λ = 1.5418 Å).

Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) experiments were carried out using a Netzsch STA 449F3 Thermoanalyser. Scans were measured in an atmosphere of air at different heating rates (2, 5 and 10 K/min).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Rietveld refinement of the X-ray diffractogram of $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{1,8}$ established $R\bar{3}$ as space group for the fluorite related supercell with lattice constants a = 9.5399(7) Å and c = 17.4770(8) Å, as well as a random distribution of the cations Zr/Sc/Yb. After nitridation, the diffractogram of the corresponding nitride, $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{0,0627}N_{1,157}$ exhibited a cation deficient rock salt structure $Fm\ \bar{3}m$ with a cell parameter a = 4.5431(1) Å. These cells were larger compared to $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ [5] ($R\bar{3}$: a = 9.4941(1) and c = 17.4252(1) Å) due to the difference of ionic radius between Sc^{3+} (87 pm) and Yb^{3+} (98 pm) [11]. The results of SEM/EDX analysis for $Zr_{0.60}Sc_{0.175}Yb_{0.225}O_{1.8}$ proved Yb and Sc as dopant cations (Yb_{M5} = 1.526 keV and Sc_K = 4.493 keV).

©2014 Universidad Simón Bolívar

3.1 TG and DTA results

The sample weight increased continuously up to 1100 K during the reoxidation reaction. The mayor weight increase (90%) occurred between 850 and 1010 K. Analyses of the DTA curves showed that the increase took place in two exothermic steps for YbScZN while only one exothermic step was found for ScZN.

The reduction process of oxygen:

$$O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2\ O^{2-}$$

is endothermic and requires the dissociation energy of O_2 (498 kJ/mol) as well as the electron affinity (704 kJ/mol) to sum 1202 kJ/mol.

The oxidation process of N^{3-}:

$$2N^{3-} \rightarrow N_2 + 6\ e^-$$

is exothermic and calculated from the association energy (-945 kJ/mol) and the negative electron affinity ($N^{3-} \rightarrow N$ -2300 kJ/mol) to be -3245 kJ/mol.

So this redox reaction:

$$4N^{3-} + 3O_2 \rightarrow 6O^{2-} + 2N_2$$

will produce at the end one strong exothermic signal in the DTA measurements.

However, if N_2 bubbles are formed at an interface between the nitride and an O_2 saturated reoxidized surface layer, the release of dinitrogen might be delayed. The dissolution of N_2 gas bubbles then will release the surface energies of the bubbles resulting in a second exothermic peak in the DTA measurements.

Fig. 1 shows the TG/DTA data (heating rate 2K/min) for the reoxidation of ScSZN and it can be observed a strong exothermic signal at 838 K. In this case, both the reoxidation and the N_2 release occurs simultaneously because nitrogen diffusion is not hindered and an interface not formed. This is supposed to be different in YbScSZN. While Zr^{4+} and Sc^{3+} (84 pm, 87 pm) have similar ionic radio. The replacement of Zr^{4+} or Sc^{3+} by Yb^{3+} (98 pm) [11] will lower the ionic mobility of N^{3-} and O^{2-} as well as the diffusion of N_2 and O_2.

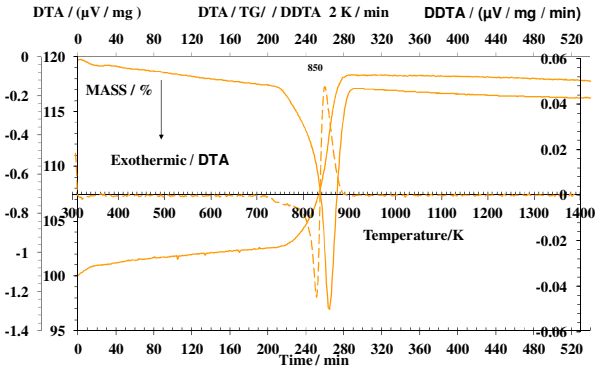


Figure 1. TG/DTA/DDTA curves of ScZN at heating rate of 2 K/min.

Figs. 2-4 show the TG/DTA/DDTA curves for the reoxidation of YbScSZN between 320 – 1200 K at different heating rates. In order to compare the results in each run, a sample of 65 mg of YbScSZN was used. At every heating rate the reoxidation reaction starts between 800 and 850 K. Contrary to the results for ScSZN (fig. 1), two different exothermic processes are clearly observed. This might be due to remarkable slower dinitrogen diffusion as a result of the formation of N_2 bubbles at the interface.

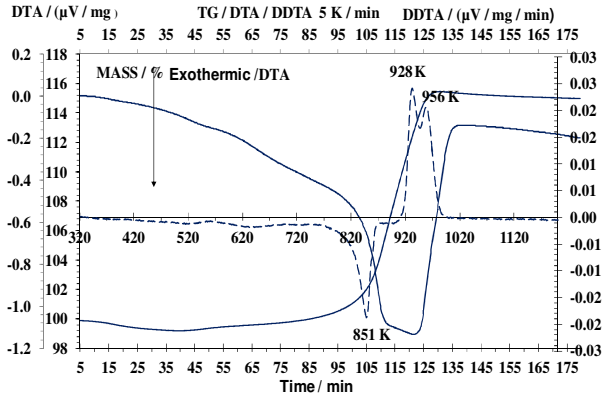


Figure 2. TG/DTA/DDTA curves of YbScZN at heating rate of 2 K/min.

For the heating rate of 2 K/min (fig. 2) the complete oxidation lasts 45 min and occurs between 835 - 920 K. For 5 K/min the time is 23 min and arises between 870 - 930 K while for a heating rate of 10 K/min the overall reaction time is 20 min and it takes place between 851 - 1057 K. This means the higher the heating rate the more separated are the two exothermic peaks. In addition, while more N_2 bubbles are evolved, the interface become thicker, consequently the second exothermic peak appears

©2014 Universidad Simón Bolívar

stronger. The complete O_2 uptake and the redox reaction occur at higher heating rates in a shorter time and a longer temperature interval (851-1057 K) and the N_2 release occurs at higher temperature with higher intensity. A deconvolution of the three different DTA-curves gives the results showed in table 1.

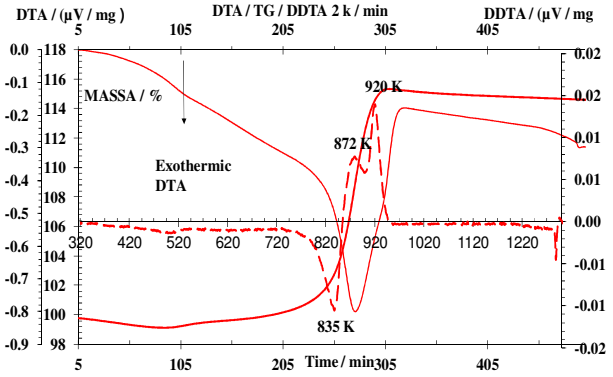


Figure 3. TG/DTA/DDTA curves for YbScZN at heating rate of 5 K/min.

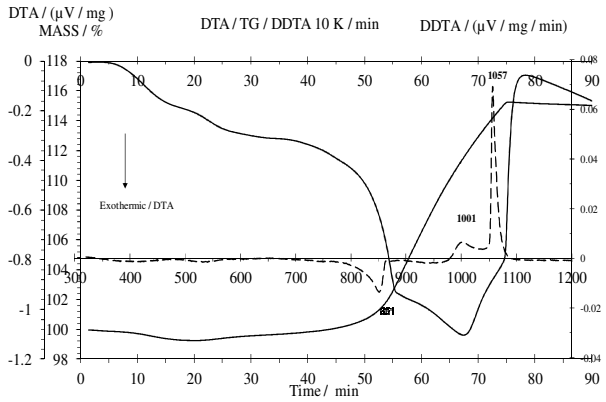


Figure 4. TG/DTA/DDTA curves for YbScZN at heating rate of 10 K/min.

At lower heating rates, the temperature interval for the complete reoxidation is only between 835 - 920 K consistent with a similar diffusion of O_2 and N_2 and therefore a small interface formation.

Finally, this reoxidation was investigated using a time and temperature dependent X-ray diffraction study and the result observed was a simple transformation from a rock salt related structure to a fluorite related structure.

Table 1. Data of the two exothermic peaks after deconvolution for the DTA curve

Heating rate *K/min*	Redox reaction Curve maximum at Temperature K	Redox reaction Curve Area Intensity	N_2-release Curve maximum Temperature K	N_2-release Curve Area Intensity
2	*580.8*	*116.5*	*629.9*	*4.8*
5	*589.8*	*193.8*	*647.3*	*92.3*
10	*598.1*	*510.4*	*730.5*	*349.8*

3.2 Crystallization, mechanism and activation energy

The original mass loss versus temperature (TG) curves obtained at constant heating rates were transformed into the degree of conversion (α) versus temperature by $(\alpha) = [m_o\text{-}m_t]/ [m_o\text{-}m_t]$, where m_t represents the mass of the sample at arbitrary time t (or temperature T), whereas m_o and m_f are the mass of the sample at the beginning and at the end of the process, respectively (fig. 5).

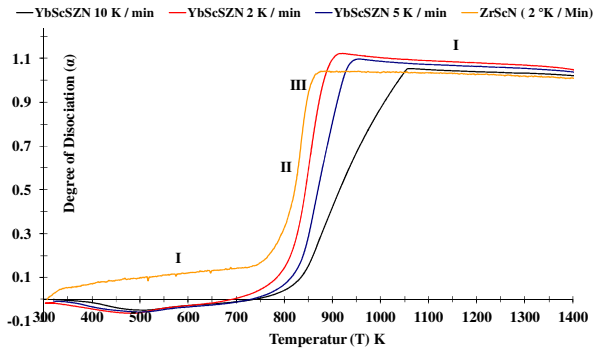


Figure 5. Crystallization α versus temperature for different heating rates (ZrScZN and YbScZN).

According to Gualtieri et al. [12] the rate of a kinetically controlled process can be expressed as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\, f(\alpha) \text{ or in the integral form } g(\alpha) = kt \qquad (1)$$

Where α is the conversion factor, k the rate constant with respect to time t, f(α) is the kinetic model function which depends on the reactions mechanism and g(α) is the integral of 1/ f(α).

A non isothermal experiment takes place under a constant temperature increase. T_0 is the temperature at the beginning of the reaction and b the rate of temperature increase. The temperature at a time t is

then given by:

$$T = bt + T_0 \quad (2)$$

In order to extract kinetic data from these non-isothermal measurements, it was employed the method developed by Coats and Redfern [1]. It is based on the equation

$$ln\ g(\alpha) = \alpha\ ln\ T = ln\left[\frac{AR}{Eb}\right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Parameters A and E are determined using several expressions reported in table 2.

On the other hand, the method proposed by Kennedy and Clark [13] is given by:

$\frac{b*g(\alpha)}{(T-T_0)} = Ae^{\frac{-E}{RT}}$ Taking the logarithm of both sides of this equation gives:

$$ln\left[\frac{b*g(\alpha)}{(T-T_0)}\right] = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Plotting the left hand side of this equation against 1/T should give a straight line with gradient –E/RT and an intercept of ln (A). Expressions for g(α) are in the Table 2.

Table 2. Different expressions for g($\boldsymbol{\alpha}$) according to different kinetic models.

Kinetic model	g(α)
John Mehl Avrami	$\left[-ln(1-\alpha)^{1/n}\right]$
Phase boundary controlled reaction (contracting area)	$\left[1-(1-\alpha)^{1/2}\right]$
Phase boundary controlled reaction (contracting volume)	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]$
ne dimensional diffusion	$O[(\alpha)^2]$
Two dimensional diffusion (Bidimensional particles shape)	$(1-\alpha)[ln(1-\alpha)+\alpha]$
Three dimensional diffusion (Tridimensional particles shape) Jander Equation	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2$
Three dimensional diffusion (Tridimensional particles shape) Ginstling-Brounshtein	$\left[1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}\right]$

In this context, figure 6 shows the reoxidation behavior of $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{0,0627}N_{1,157}$ as a plot of g(α) versus 1/T for three different heating rates namely 2, 5 and 10 K/min, under dry air and normal atmospheric pressure. The curve is interpreted in four steps.

In the initial and final stage, the oxidation proceeds approximately linear with time, in a temperature range 300 to 500 K and above 1200 K. The linear behavior below 500 K might be expressed by

$$g(\alpha) = K_1 t \quad (4)$$

where K_1 is the linear rate constant and t the reaction time. In the temperature range 300 - 500 K the cation deficient nitride with NaCl structure is still present. In step II (temperature range 600 - 700 K) the oxidation process will slow down whereas in step III (above 700 K) oxidation will proceed faster. These steps can be described using the Ginstling-Brounstein equation [14]

$$g(\alpha) = [1-[(2/3)*(1-\alpha)]-[(1-\alpha)^{(2/3)}] = Kj_1 * t \quad (5)$$

where Kj_1 is the diffusion-controlled rate constant. In the step II, the degree of oxidation is up to 90% and is characteristic of an autocatalytic reaction behavior. Step III can be related to a diffusion controlled mechanism and it is attributed to the crystallization of the doped zirconium oxide.

$$g(\alpha) = \alpha^2 = K_{j2} * t \quad (6)$$

where K_{j2} is the diffusion-controlled rate constant in one dimension.

Fig. 6 shows the curves fitting using the equations of Coats and Redfern [1], Kennedy and Clark [3] and equations for the three dimensional diffusion mechanism from Ginstling-Brounstein [14] between 700 and 1000 K. For the three heating rates (2, 5 and 10 K/min), it was observed an excellent linear correlation.

The autocatalytic reaction proceeds up to 980 K with a 90 % weight increase. Throughout this process, the cell volume decreases, molecular nitrogen is lost and the oxynitride is formed. Simultaneously, it is produced a diffusion barrier for dinitrogen, consisting of oxide and oxynitride.

©2014 Universidad Simón Bolívar

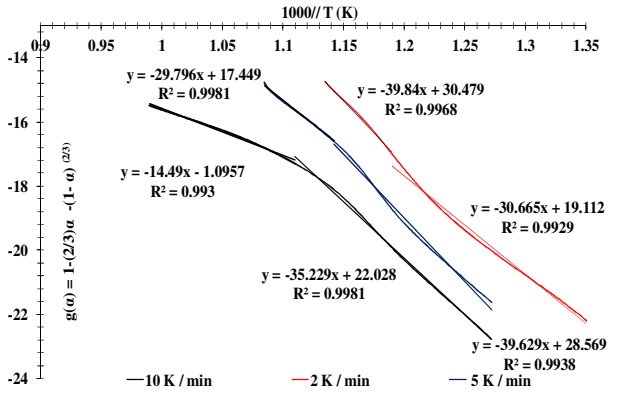


Figure 6. g (α) = [1- [(2/3)*(1-α)] – [(1-α) $^{(2/3)}$] versus 1/T fitting plots at different heating rates for the YbScSZN.

The autocatalytic process may originate from interfacial differences between the educt and the product phase. Nevertheless, the N_2 gas developed during reaction and the formation of gas bubbles play a major role in the reactions mechanism. Fig. 7 shows g(α) versus 1000/T /K for the completion of the oxidation reaction with the formation of the fluorite structure using the $g(\alpha) = (\alpha)^2$ expression for an one dimensional diffusion-controlled mechanism. From the slope of these lines, the activation energies were calculated.

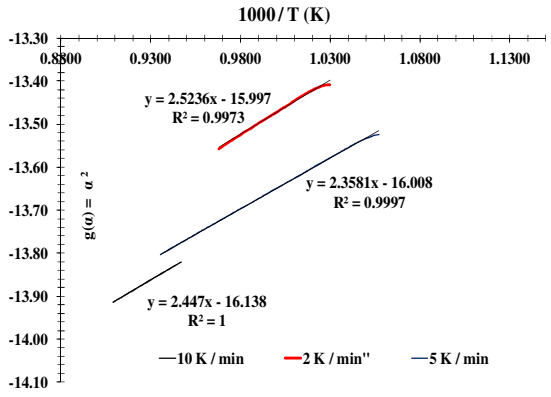


Figure 7. g (α) = α^2 versus 1/T fitting plots at different heating rates for the YbScSZN.

4. CONCLUSIONS

The transformation of YbScSZN to a crystalline oxide phase was studied using TG/DTA experiments, under non-isothermal conditions in order to extract kinetic data. The activation energy E_a = 506 KJ/mol was determined using the Coats Redfern equation and different reaction mechanisms. The best fitting for this oxidation process was achieved using the expressions g(α) corresponding to the one dimensional and three dimensional diffusion controlled mechanisms.

$$g(\alpha) = [\alpha)^2] \quad (6)$$

$$g(\alpha) = [1 - [(2/3)*(1-\alpha)] - [(1-\alpha)^{(2/3)}] = Kj_1 * t \quad (5)$$

This study suggests that the oxidation kinetics follow two different paths: oxygen diffusion and reaction with nitrogen followed by a slow evolution of molecular nitrogen. The present work shows that the oxidation of the nitride is a very complex diffusion controlled process.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Dr. Jochen Glaser (Universität Tübingen) for the thermoanalytical measurements. The financial support for this work was provided by the Simon Bolivar University (USB), the German Academic Exchange Service (DAAD), Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen, and the National Fund of Science and Technology (FONACIT) from Venezuela.

6. REFERENCES

[1]. A. W. Coats, J. P. Redfern, Nature, 201, 68-69 (1964).

[2]. Y. Ikuma, A. Shoji, Advanced Materials 93'I, A: 277 (1994).

[3]. L. E. Toth., Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press. New York, 1971.

[4]. N. J. Martinez Meta, E. Schweda. J. Solid State Chem., 179, 1486-1489 (2006).

[5]. N. J. Martinez Meta, E. Schweda, H. Boysen, A. Haug, T. Chassé, M. Hoelzel, Z. Anorg. Allg. Chem., 633, 790-794 (2007).

[6]. N. J. Martinez Meta, Dissertation Universität Tübingen, (2005).

[7]. B. A. Galanov, S. M. Ivanov, E. V. Kartuzov, V. V. Kartuzov, K.G. Nickel,Y.G. Gogotsi, Computational Materials Science, 21, 79-81 (2001)

[8]. K. L. Luthra, J.Am.Ceram.Soc 74, 1095-1103 (1991).

[9]. M. Lerch et al., Progress in Solid State Chem. 37, 81-131 (2009).

©2014 Universidad Simón Bolívar

[10]. D. Chen, E. Jordan, M. Gell, J. Mater. Sci, 42, 5576-5580 (2007).

[11]. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 925-946 (1969).

[12]. A. F. Gualtieri, M. Gemmi, M. Dapiaggi, American Mineralogist, 88, 1560-1574 (2003).

[13]. J. A Kennedy, S. M. Clark, Thermochimica Acta, 307, 27-35 (1997).

[14]. A. M. Ginstling, B. I. Brounshtein, J. Appl. Chem. 23, (1950) 1327

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

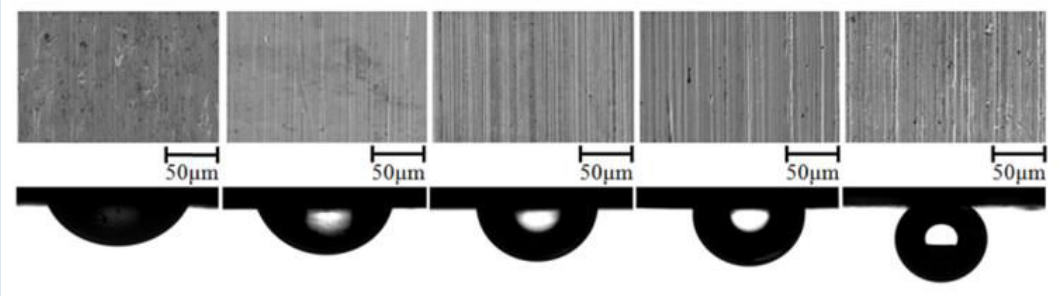
www.rlmm.org

WETTING TRANSITIONS ON THE SUBMERGED METAL MATRIX COMPOSITE SURFACE

Reza Kianifard[1*] *and Isar Behckam*[2]

1: Mechanical engineering department, Islamic Azad University - Shoushtar, Shoushtar, Iran
2: Material engineering department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

**e-mail: r.kianifard@iau-shoushtar.ac.ir*



ABSTRACT

The wetting transition is studied for the oil droplets placed on the underwater surface of metal matrix composites. Oil penetration into the cavities between the asperities is accompanied by a change in the contact angle and may result in the Cassie-Wenzel transitions. Experimental data of contact angles of oil-air, water-air, and oil-water systems on the surface of aluminum-graphite composites are collected. The Wenzel-Cassie wetting transition is revealed by increasing the roughness for various aluminum-graphite samples. A theoretical model is proposed to verify the effect of surface topography and roughness on the wetting transitions.

Keywords: Underwater Wetting Transitions, Superhydrophobicity, Oleophobicity, Oleophilicity.

TRANSICIONES EN EL MOJADO DE LA SUPERFICIE DE UN MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ METÁLICA

RESUMEN

Se estudia la transición en el mojado para gotas de aceite colocadas en una superficie sumergida bajo agua de un material compuesto de matriz metálica. La penetración del aceite en las cavidades que se forman entre las asperezas de la superficie se ve acompañada por un cambio en el ángulo de contacto y puede resultar en transiciones Cassie-Wenzel. Se recolectaron datos experimentales de ángulos de contacto en sistemas aceite-aire, agua-aire y aceite-agua sobre la superficie de un material compuesto de matriz metálica aluminio-grafito. La transición de mojado Wenzel-Cassie se revela al incrementar la rugosidad superficial de varias muestras del material compuesto aluminio-grafito. Se propone modelo teórico para verificar el efecto de la topografía superficial y la rugosidad en dichas transiciones de mojado.

Palabras clave: Transiciones de mojado bajo el agua, superhidrofobicidad, oleofobicidad, oleofilicidad.

Recibido: 17-09-2013 ; **Revisado:** 28-10-2013
Aceptado: 31-10-2013 ; **Publicado:** 11-11-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 282-288

1. INTRODUCTION

Wetting and superhydrophobicity have attracted the attention of researchers since the new technologies emerged to produce surfaces with designed microstructure and also because of the need to design nonwetting, nonsticky, oleophobic, omniphobic, and self-cleaning surfaces.

Furthermore, the necessity of the superhydrophobicity to fabricate anti-icing surface has been recently studied and the correlations between hydrophobicity and reduction of ice-adhesion have been reported.[1-3] Although the prevention of ice formation has been related to superhydrophobicity, it is still controversial whether superhydrophobic surfaces are the best to be used to design anti-icing surfaces.[4-7]

The primary parameter that characterizes the wetting of solid surfaces is contact angle. Contact angle of a droplet on a smooth solid surface can be obtained by the Young equation as

$$\cos\theta_0 = \frac{\sigma_{SA}-\sigma_{SL}}{\sigma_{LA}} \qquad (1)$$

where θ_0 is the contact angle of the droplet on the smooth surface and σ_{SL}, σ_{SA} and σ_{LA} are the surface energies of solid-liquid, solid-air, and liquid-air interfaces. However, in practice most surfaces are rough to some extent and it is well understood that the wetting of rough and smooth surfaces are different. When water contact angle exceeds 90°, this is referred to as hydrophobicity, otherwise referred to as hydrophilicity. When a surface repels oils or any organic liquids, it is called oleophobic. The term oleophobicity can be applied to a three-phase interface of solid, oil, and air, and also to a three-phase solid-oil-water interface (underwater oleophobicity). Surface roughness magnifies the oleophobicity, bringing the contact angle into the superoleophobic region where the contact angle is between 150° and 180°. It is realized that the single value of contact angle cannot completely characterize the wetting but a range of value between advancing and receding contact angle is needed. The difference between the advancing and receding contact angle is called "contact angle hysteresis". Originally, contact angle hysteresis was associated with surface contaminants. Besides high contact angle, superoleophobic surfaces also usually have low contact angle hysteresis, and show self-cleaning properties.[8-10] Dorrer and Ruhi[11] determined the advancing and receding contact angles as a function of the roughness geometry. They observed that a surface with high static contact angle still require a low contact angle hysteresis to show superhydrophobic properties. Forsberg et al.[12] reveal that pinning on surface roughness can give very high static advancing contact angles in the Wenzel state.

A significant amount of research work was done on design, fabrication, and characterization of superhydrophobic and superoleophobic surfaces from various materials, ranging from polymers and ceramics to textiles. Nosonovsky et al.[13] studied the relationship between the local roughness and contact angle of water droplets on metal matrix composites (MMCs), finding that the contact angle can increase with increasing roughness. Marmur[14] theoretically interpreted the superhydrophobicity mechanism of the lotus leaf. Gao and McCarthy[15] investigated the contact angle hysteresis and claimed that the main reason for contact angle hysteresis is the pinning point of the receding contact angle by the post tops of the surface. Jung and Bhushan[16] studied the wetting behavior of water and oil droplets for hydrophobic/hydrophilic and oleophobic/oleophilic surfaces in three-phase interface. Ohkubo et al.[17] presented a novel method to prepare oleophobic materials.

Besides hydrophobicity and oleophobicity, wetting transitions have been precisely studied recently due to their relevance and importance for the oleophobicity. Although wetting transitions on superhydrophobic surfaces are well studied, much less attention has been given to the wetting transition during the contact of organic liquids like oils with rough solid surfaces. Hejazi and Nosonovsky[18] studied the wetting transition of various interfaces of solid-water, solid-water-air, and solid-oil-water-air. Shirtcliffe et al.[19] showed that a transition from Wenzel to Cassie-Baxter is likely for rough and patterned surfaces of copper. They found that the contact angle hysteresis on these surfaces initially increased and then decreased as the contact angle increased. Bormashenko[20] reviewed the main experimental and theoretical approaches to wetting transitions. Hejazi et al.[21] investigated the underwater wetting transition on oleophobic surface of brass.

The basic theoretical model regarding the wetting of rough surfaces was proposed by Wenzel[22] and then

©2014 Universidad Simón Bolívar

developed by Cassie-Baxter[23]. According to the Wenzel model (Fig. 1a), water penetrates into the cavities between the asperities and the contact between solid and water is complete, therefore increase in roughness causes increase in the area of solid-liquid interface, which results in higher and lower contact angle for an intrinsically hydrophobic and hydrophilic surface, respectively. However, according to the Cassie-Baxter model (Fig. 1b), the air can be trapped into the cavities which makes partial contact of solid and water.

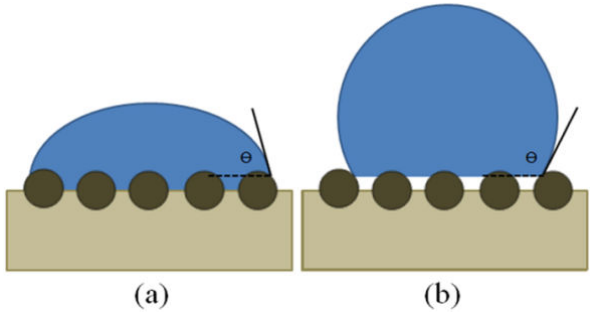


Figure 1. Schematic of the (a) Wenzel and (b) Cassie-Baxter regimes.

In this paper we present a model showing the topography of immersed aluminum-graphite composite surface and experimentally investigate the effect of surface roughness on wetting transition. The model can be used to study wetting transitions in underwater oleophobic systems, which are discussed in consequent sections. We also show that roughening an underwater solid surface can cause the transition from Wenzel to Cassie–Baxter state.

2. THEORY

In this section, we present our modeling of surface topography of immersed aluminum-graphite composite surface. Depending on the properties of a particular system, including surface roughness and interfacial energies, different phase interface can form. We apply the same model as Hejazi and Nosonovsky[24] used for metal matrix composites. They assumed the graphite particles are spherical protrusions that make roughness on the surface (Fig. 2).

Considering a section of matrix including randomly distributed particles with radii r (Fig. 2), the reinforcements volume fraction, f_v, is obtained through dividing the total volume of all particles inside the section, V_r, by the volume of section, V_t,

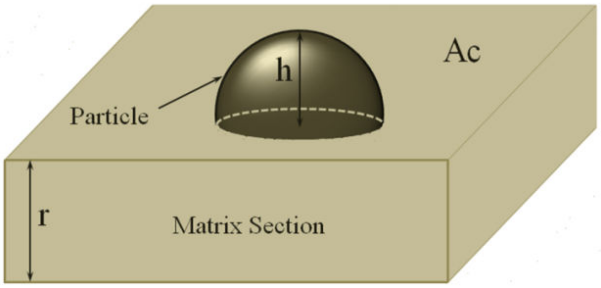


Figure 2. The schematic of a matrix section including spherical particles.

$$f_v = \frac{Vr}{V_t} \quad (2)$$

$$V_r = \frac{4n\pi r^3}{3} \quad (3)$$

$$V_t = A_t.r \quad (4)$$

where A_t is the top surface of the section and n is the total number of particles inside the section. Substituting Eqs. 3 and 4 into Eq. 2 gives

$$n = \frac{3f_v V_t}{4\pi r^3} \quad (5)$$

The projection height of the particle out of matrix section is defined by h. Since the metal matrices usually are softer than reinforcements, h can be changed due to wear. We assumed that $0 \le h \le r$ (Fig. 3).

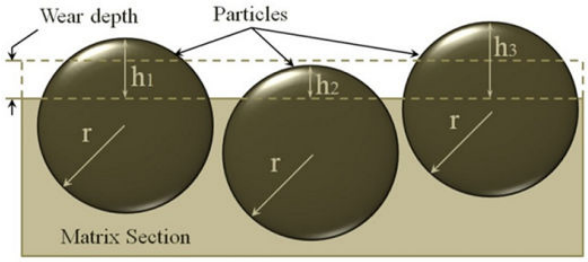


Figure 3. The schematic of changing h due to wear.

Therefore,

$$f_r = \frac{A_r}{A_t} \quad \rightarrow \quad f_r = \frac{3}{4} f_v \quad (6)$$

where f_r is the fractional reinforcement area. The total area of reinforcements, A_r, in contact area, can be calculated as

$$A_r = n\left(\frac{1}{r}\int_0^r 2\pi r h\, dh\right) = n\pi r^2 \quad (7)$$

Fractional area of matrix, f_m, can be calculated from the following equation

$$f_m + f_r = 1 \quad \rightarrow \quad f_m = 1 - \frac{3}{4} f_v \tag{8}$$

The averaged Wenzel roughness factor is defined as

$$\frac{1}{R_f} = 1 - \frac{A_r}{4A_t} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{R_f} = 1 - \frac{3}{16} f_v \tag{9}$$

Combining the Wenzel and Cassie-Baxter equations gives the contact angle on a composite surface, θ

$$\cos\theta = R_f f_r \cos\theta_r + f_m \cos\theta_m \tag{10}$$

Substituting Eqs. 6, 8 and 9 into Eq. 10 yields

$$\theta = \cos^{-1}\left[\frac{12 f_v}{16 - 3 f_v} \cos\theta_r - \frac{3}{4} f_v \cos\theta_m + \cos\theta_m\right] \tag{11}$$

Then we used the equation for the case when the reinforcements and matrix are made by graphite particles and aluminum, respectively. According to our experiments, the contact angle of oil droplet with relatively pure graphite and aluminum are about 120 and 45 degree, respectively. Fig. 4 shows the contact angle of oil droplet on surface of aluminum matrix composite reinforced by graphite particles versus reinforcement volume fraction obtained from the equation 11. It is observed that the contact angle increases with increasing the reinforcement volume fraction.

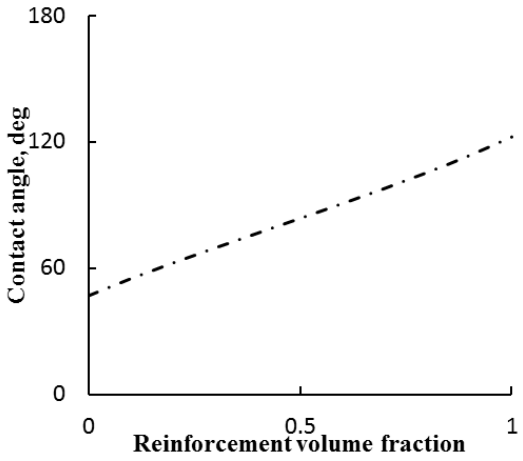


Figure 4. Contact angle of oil droplet versus graphite particles volume fraction in metal matrix.

3. EXPERIMENTAL PART

In order to verify the model described in the preceding section, experiments with metal matrix composites were performed and the oleophobicity of five 20×20×5 mm samples of aluminum-graphite composites with different roughness immersed in water was studied experimentally. We used aluminum because it is easy to work with and inexpensive. Distilled water and regular pure vegetable oil were used as the evaluation media. The contact angles with a smooth surface for the solid-water-air, solid-oil-air, and solid-oil-water system are 60° , 30° , and 45° , respectively. The aluminum-graphite samples were washed and cleaned with deionized water and then were grinded.

A surface is known to be roughened on the microscale with various approaches, including chemical etching, laser etching, mechanical abrasion, etc. Here the samples were mechanically abraded through successive grinding steps with 80, 200, 400, 600, and 1200 grit silicon carbide papers, and then to remove debris, they were polished with a soft cloth impregnated with 1 μm silica particles. Finally, the polished samples with various surface roughness were dried in air.

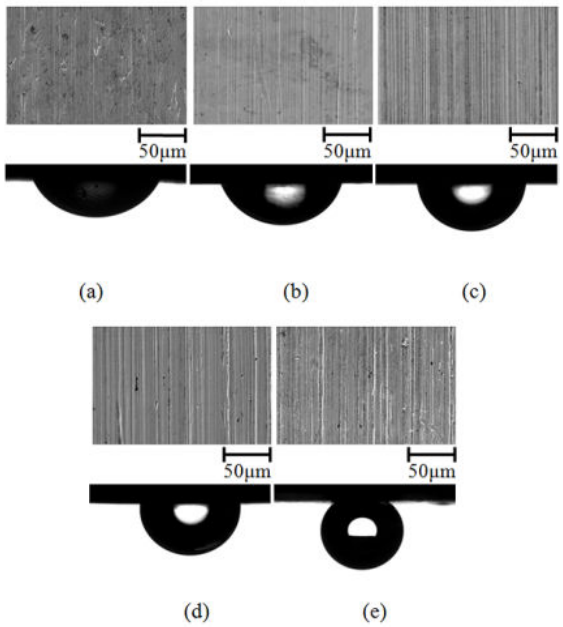


Figure 5. SEM of samples and underwater oil droplet images on Aluminum-graphite composites abraded with SiC paper with a particle size of a) 5 μm, b) 15 μm, c) 26 μm, d) 46 μm, e) 82μm, and abraded with soft cloth (1 μ m particle size).

©2014 Universidad Simón Bolívar

We measured the surface roughness of all samples with a surface tester/profilometer (Mitutoyo 178 Portable). The average roughness values, R_a, measured by the profilometer are 3.5, 2.7, 2.0, 1.0 and 0.1 μm. The scanning electron microscope (SEM) images of the polished samples are as shown in Fig. 5.

We measured the contact angle of deionized water and vegetable oil droplets in air and for oil droplets in water deposited on the aluminum surfaces using a model 500 ramé-hart goniometer. For measuring the contact angle of solid-oil-water system, we immersed samples horizontally in a water chamber. Since the density of vegetable oil used in this experiment is less than that of water, we placed the oil droplet on the surface bottom using a U-type inverted needle. The volume of droplets is about 7 μl. We placed 3 oil droplets on different locations of each sample and averaged the results in order to reduce the errors in measurements. Figure 5 shows the oil droplets deposited on samples immersed in water.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 6 represents the contact angle of water and oil droplets on aluminum-graphite samples in air with various average roughness, R_a, and also the contact angle of oil droplet placed on the aluminum-graphite samples immersed in water. It is observed that the values of water and oil contact angle in air do not considerably change with increasing R_a. However for an oil droplet in water, the contact angle increases when average roughness, R_a reaches the 1.0 μm. The values of the contact angle increase abruptly from 50° to 120°. The steep increase of the contact angle and the change of the wetting regime from oleophilic to oleophobic reveals that a wetting transition from the Wenzel to Cassie-Baxter regime. The change in contact angle of the droplets shown in figure 5 also validate this transition.

We measure the advancing and receding contact angles of oil on the water-immersed samples as well as the contact angle hysteresis to verify the accuracy of our interpretation regarding the underwater oil repellency of the samples. The results are presented in Table 1.

Fig. 7 shows the contact angle hysteresis for oil-air (O-A), water-air (W-A), and oil-water (O-W) systems on the surface of aluminum-graphite composites.

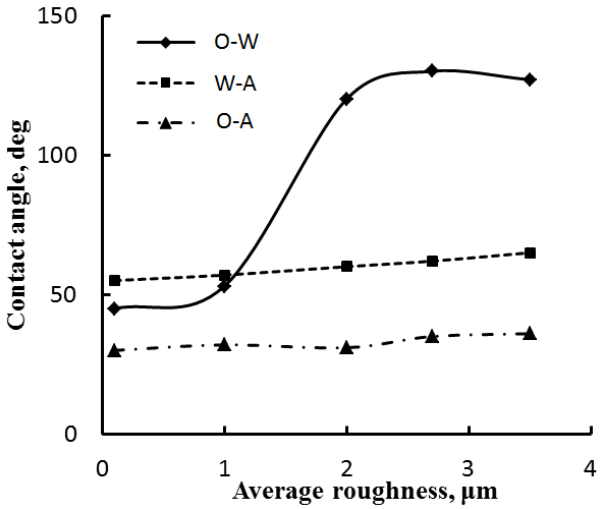


Figure 6. Underwater oil droplet, water droplet and oil droplet in air contact angles of samples as a function of the average roughness, R_a.

Table1. Advancing, receding and contact angle hysteresis of the samples.

	Sample1 *Ra=0.1μm*	*Sample2* *Ra=1μm*	*Sample3* *Ra=2μm*	*Sample4* *Ra=2.7μm*	*Sample5* *Ra=3.5μm*
Adv. CA	58	64	137	144	140
Rec. CA	41	46	128	138	133
Hysteresis	17	18	9	6	7

In the Wenzel regime, the contact angle for a rough surface, θ_W , is given by

$$\cos\theta_W = R_f \cos\theta_0 \qquad (12)$$

where R_f is the roughness factor defined as a ratio of the surface area to its flat projection and θ_0 is the contact angle of the droplet with a smooth surface. Note that both R_f and R_a are the measures of surface roughness; however, $R_f \geq 1$ is a nondimensional parameter, and $R_f = 1$ for a smooth surface, whereas $R_a \geq 0$ is a dimensional parameter, and $R_a = 0$ μm for a perfectly smooth surface. It is however expected that increasing R_a corresponds to increasing R_f. The

©2014 Universidad Simón Bolívar

relationship between R_a and R_f is not straightforward. Considering the geometrical properties of the surface, we assumed that $R_f = (R_a/(0.3 + 3R_a)) + 1$. According to equation 12, for initially oleophilic surface ($\cos\theta_0 > 0$), increasing roughness cannot result in the transition to oleophobicity ($\cos\theta_W < 0$). Therefore, the regime change from the oleophilicity to oleophobicty observed in figure 6 cannot be explained by the Wenzel model. In the CB regime, the contact angle for a rough surface, θ_{CB} , is given by

$$\cos\theta_{CB} = f_{SO}(R_f \cos\theta_0 + 1) - 1 \qquad (13)$$

where θ_0 is the contact angle of an oil droplet in water with a smooth solid surface, R_f is the roughness factor applied to the solid-oil contact area, and f_{SO} is the fractional solid-oil contact area.

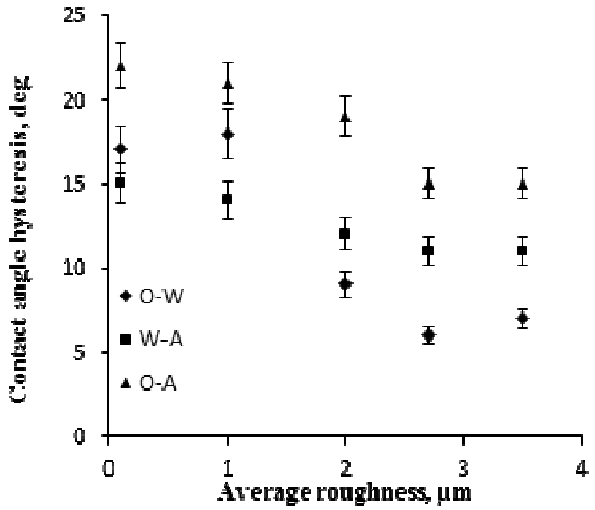


Figure 7. Contact angle hysteresis as a function of the average roughness, R_a.

It is found from equation 13 that the abrupt change of the underwater solid-oil contact angle, as reported in Fig. 8, can be attributed to the abrupt change of either f_{SO} or R_f. Roughening the surface with the sandpaper results in increasing R_a and can lead to increasing R_f. However, for a surface with a $\cos\theta_0 > 0$ (oleophilic), the increase of R_f cannot result in the change of the sign of $\cos\theta_0$ from positive (oleophilic) to negative (oleophobic). Therefore, the only plausible explanation to the above-mentioned abrupt growth of the oil contact angle underwater from 50° to 120° is an abrupt change of the solid-oil contact area, f_{SO}. A rougher surface has larger cavities so that air or water pockets can be trapped between the solid surface and oil droplet.

The value of f_{SO} can be calculated as

$$f_{SO} = \begin{cases} -0.17R_a + 1 & 0 \le R_a < 1 \\ -0.6R_a + 1.43 & 1 \le R_a < 2 \\ -0.02R_a + 0.27 & 2 \le R_a < 3.5 \\ 0.2 & R_a \ge 3.5 \end{cases} \qquad (14)$$

Whether the air pockets are present in the system, in addition to water pockets, depends on the history of the system, i.e., how water and oil were introduced. In a solid-water system (turned upside down for contact angle measurements), air is likely to be trapped between the solid and water. When oil is accurately introduced into the system with an inverted needle, the air bubbles can remain at the interface. On the other hand, if oil is introduced first, it is likely to fill the cavities with no air pockets. Note that f_{SO} = 1 corresponds to the Wenzel regime and an abrupt drop of the contact area from f_{SO} = 1 indicates the wetting transition from Wenzel to Cassie-Baxter regime. The values of the contact angle of oil with a solid in water are presented in Fig. 8 as calculated from the Wenzel (Equation 12) and Cassie-Baxter (Equation 13) models.

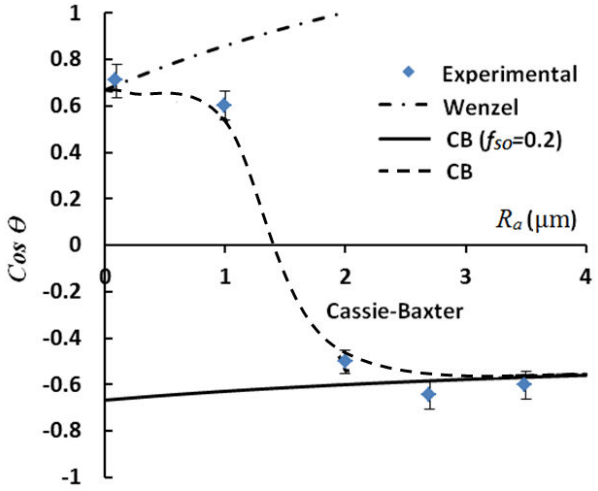


Figure 8. Underwater oil contact angle versus surface roughness, R_a, for W, CB with a constant solid-oil contact area fraction (f_{SO} = 0.2), and CB with solid-oil contact area fraction dependent on roughness.

©2014 Universidad Simón Bolívar

5. CONCLUSIONS

In summary, we investigated wetting of rough aluminum-graphite composite surfaces by water and oil in air, as well as oil in water. We found an abrupt increase of the contact angle for the oil underwater system. The increase cannot be explained by the standard Wenzel and Cassie–Baxter models; however, it is consistent with the wetting regime change (wetting transition) from Wenzel to Cassie-Baxter. Such non-wetting transitions are known for superhydrophobic surfaces; however, we report for the first time about such transition for wetting of an aluminum-graphite surface with an organic nonpolar liquid.

6. REFERENCES

[1]. R. Jafari, R. Menini, M. Farzaneh, Applied Surface Science 257 (2010) 1540

[2]. R. Menini, Z. Ghalmi, M. Farzaneh, Cold Regions Science and Technology 65 (2011) 65

[3]. P. Guo, Y. Zheng, M. Wen, C. Song, Y. Lin, L. Jiang, Advanced Materials 24 (2012) 2642

[4]. A. J. Meuler, G. H. McKinley, R. E. Cohen, ACSNano 4 (2010) 7048

[5]. M.Nosonovsky, V. Hejazi, ACSNano 6 (2012) 8488

[6]. S. A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose, X. W. Du, Langmuir 27 (2011) 25

[7]. V. Hejazi, M. Nosonovsky, Scientific reports 3 (2013a) DOI:10.1038/srep02194

[8]. Y. C. Jung, B. Bhushan, Nanotechnology 17 (2006) 4970

[9]. V. Hejazi, M. Nosonovsky, Colloid and Polymer Science 291 (2013b) 329

[10]. V. Mortazavi, V. Hejazi, R. M. D'Souza, M. Nosonovsky in Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion, K. L. Mittal, Scrivener, NY, USA, 2013, Vol.1.

[11]. C. Dorrer, and J. Rühe, Langmuir 24 (2008) 1959.

[12]. P.S.H. Forsberg, C. Priest, M. Brinkmann, R. Sedev, J. Ralston, Langmuir 26 (2010) 860.

[13]. M. Nosonovsky, V. Hejazi, A. E. Nyong, P. K. Rohatgi, Langmuir 27 (2011) 14419

[14]. A.Marmur, Langmuir 20 (2004) 3517

[15]. L. Gao, T. J. McCarthy, Langmuir 22 (2006) 2966

[16]. Y. C. Jung, B. Bhushan, Langmuir 25 (2009) 14165

[17]. Y. Ohkubo, I. Tsuji, S. Onishi, K. Ogawa, J. Mater. Science 45 (2010) 4963

[18]. V. Hejazi, M. Nosonovsky, Langmuir 28 (2012a) 2173

[19]. N. J. Shirtcliffe , G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry, Langmuir 21 (2005) 937

[20]. E. Bormashenko, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 368 (2010) 4695

[21]. V. Hejazi, A. E. Nyong, P. K. Rohatgi, M. Nosonovsky, Advanced Materials, 24 (2012) 5963

[22]. R. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988

[23]. A. B. D. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 40 (1944) 546

[24]. V. Hejazi, M. Nosonovsky, in Green Tribology, Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability, M. Nosonovsky, B. Bhushan, Springer, Heidelberg, Germany, (2012b), p. 149.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

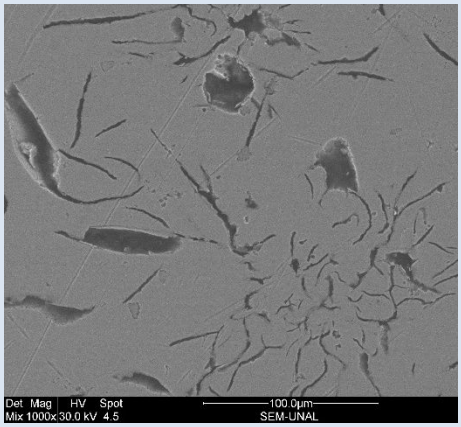
www.rlmm.org

ESTUDIO DE LOS EFECTOS CORROSIVOS DEL DIÉSEL Y BIODIÉSEL SOBRE UNA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS

Ariel Augusto Amaya[*], *Oscar Edwin Piamba*, *Jhon Jairo Olaya*

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

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



RESUMEN

La fundición de hierro gris es un material utilizado en la industria de los combustibles por su bajo costo, alta resistencia mecánica y su proceso de manufactura. Presenta resistencia química deficiente por su alta reactividad y propensión a la corrosión. El uso del biodiésel crea retos de compatibilidad para este material, debido a su auto-oxidación y alta higroscopicidad, que actúan como aceleradores de los procesos corrosivos. Dentro de las aplicaciones dadas a este material, existen condiciones de alta temperatura y presión que afectan la interacción con el biodiésel y su proceso de corrosión. Las muestras de fundición de hierro gris fueron sometidas al contacto con biodiésel de palma mediante la técnica de inmersión estática, en condiciones ambientales (18°C) y de ciclos térmicos (Oxidación cíclica entre 18 y 200°C) con la finalidad de cuantificar los efectos corrosivos. El material fue inmerso por un período de 450 horas y se registró su peso periódicamente. Se analizó adicionalmente la superficie del material por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Los resultados indicaron mayor velocidad de corrosión sobre la fundición de hierro inmersa en el combustible biodiésel, en comparación al diésel regular. Adicionalmente se observó que los ciclos térmicos aceleran los procesos corrosivos hasta 4 veces con respecto a la temperatura ambiente.

Palabras Claves: Fundición gris, Biodiesel, Corrosión.

STUDY OF THE CORROSIVE EFFECTS OF DIESEL AND BIODIESEL ON GRAY CAST IRON

ABSTRACT

Gray cast iron is a material used in the fuel industry by its low cost, high mechanical strength and its manufacturing process. It has poor chemical resistance due to its high reactivity and susceptibility to corrosion. The use of biodiesel creates challenges of compatibility for this material, due to its oxidation and high hygroscopicity, which act as accelerators of corrosive processes. Within the applications this material has to offer, there are conditions of high temperature and pressure that affect the interaction with biodiesel and its process of corrosion. Gray cast iron samples were subjected to contact with palm biodiesel using the technique of static immersion in ambient conditions (18°C) and thermal cycles (Cyclic oxidation since18 to 200°C) and the corrosive effects were quantified. The material was immersed for a period of 450 hours and its weight was periodically recorded until the end of the test. The surface of the material was also analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and x-ray diffraction. The results indicated a greater rate of corrosion on the cast iron for biodiesel fuel compared to regular diesel. In addition, it was observed that the thermal cycles accelerate the corrosive processes up to 4 times with respect to the ambient temperature.

Keywords: Grey Cast, Biodiesel, Corrosion.

Recibido: 08-05-2013 ; **Revisado:** 20-06-2013
Aceptado: 06-11-2013 ; **Publicado:** 12-06-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 289-295

1. INTRODUCCIÓN

El biodiésel es un combustible de origen renovable, denominado como éster alquílico de ácidos grasos obtenido de fuentes vegetales o animales [1,2]. Debido a sus características similares al diésel de origen fósil, es usado como combustible complementario en motores de ciclo Otto. En general no requieren cambios importantes a la estructura del motor [3]. Los materiales actualmente usados en la producción y uso de este combustible, son convencionales y adaptados de otros sistemas industriales.

Estudios recientes han reflejado que el biodiésel es más corrosivo en comparación al diésel en condiciones ambientales, para materiales como cobre, bronce, latón, acero al carbono, entre otros. Este comportamiento se asocia principalmente a su alta higroscopicidad, polaridad creciente y auto-oxidación [4]. Adicionalmente se encontró que para el cobre la temperatura del entorno influye sobre los efectos corrosivos y la formación de los productos de corrosión [5].

Las fundiciones grises son ampliamente usadas en la industria por sus ventajas económicas, facilidad de colada, estabilidad dimensional y resistencia mecánica entre otras [6,7], pero su baja resistencia química la hace vulnerable a los procesos corrosivos, afectando su vida útil y aumentando los costos de mantenimiento. En el ciclo de vida del biodiésel este material es usado generalmente en tuberías, autopartes, armazones, carcasas de bombas, soportes, entre otros. Estos elementos están en contacto directo con el combustible soportando cambios de temperatura periódicos propicios para los procesos corrosivos.

Actualmente, para determinar la corrosión por biodiésel es usada la norma ASTM D130. Esta norma se estableció para evaluar la acción por descomposición de derivados de azufre sobre una placa de cobre [8]. Esta prueba consiste en la inmersión de una placa de cobre en la solución a evaluar, durante 3h a 50°C [9]. La corrosión se evaluaba cualitativamente en función de la pérdida de brillo. Para el caso del biodiésel es la más leve 1A, ya que éste no contiene azufre. Esta norma es limitada para esta aplicación al no contemplar diferencias entre materiales o la fuente del biocombustible [10].

Este estudio tiene como objetivo determinar el comportamiento de la corrosión del biodiésel de palma y el diésel, sobre una fundición de hierro gris en condición de ciclos térmicos. Para alcanzar este objetivo se utilizó la norma ASTM G31-72, que describe el procedimiento y la memoria de cálculo para ensayos de inmersión. El material investigado fue caracterizado por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, al inicio y final de las pruebas. Se espera que con los resultados obtenidos se aporte en la comprensión de la corrosión de las piezas de fundición gris en biodiésel de palma y diésel a alta temperatura (200°C), hasta ahora no analizado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para el desarrollo del experimento se usó como material de investigación una fundición de hierro gris, obtenida de autopartes de motor diésel por su homogeneidad fisicoquímica. Se usaron muestras cuadradas de 2 cm de lado y 0,6 cm de espesor. Las muestras fueron pulidas hasta alcanzar una superficie especular. Se determinó el peso y las dimensiones de las muestras necesarias para calcular el área superficial y el valor inicial del peso para los ensayos de corrosión. Adicionalmente se determinó la densidad media experimental en 7,05 g/cm^3 para este tipo de fundición específica. Este valor es similar al reportado en el numeral X1 de la norma ASTM-G1 de 7,2 g/cm^3. La composición química de elementos de la fundición fue determinada con la ayuda de un espectrómetro de emisión óptica (Baird-Spectrovac 1000), el cual reportó una concentración de 93,4% de hierro, 3,4% de carbono, 1,6% de silicio (Tabla 1).

Tabla 1. Composición química de la fundición de hierro gris.

Fe	C	Si	Mn	Cr	S	B	Al	P	Sn	Cu	Ti	V	Mo	Zn	Ni	Pb	Mg
93,41	3,45	1,66	0,66	0,06	0,20	0,00	0,01	0,02	0,00	0,39	0,02	0,01	0,04	0,00	0,08	0,00	0,00

©2014 Universidad Simón Bolívar

Adicionalmente el material evaluado se definió de acuerdo a la Norma ASTM A48M-03 como fundición Clase 30 con predominancia de estructura perlítica, con grafitos (forma alotrópica del carbono libre presente en las fundiciones de hierro) en forma laminar aleatoria tipo A (Figura 1). Asimismo, se observó una distribución homogénea de los grafitos sobre los diferentes ejes del material.

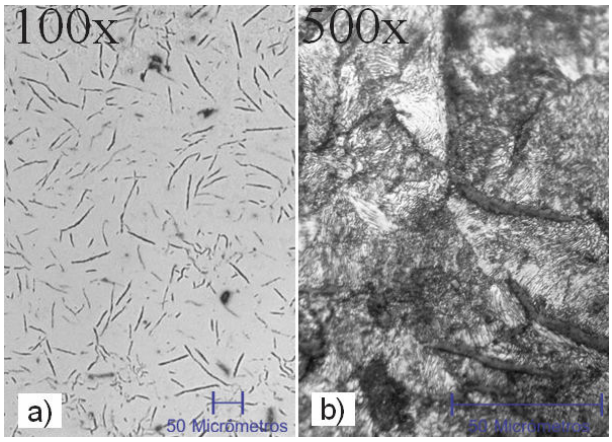


Figura 1. Micrografías de la fundición de hierro gris: a) Grafitos laminares, b) Estructura perlítica.

Esta fundición corresponde a materiales usados en aplicaciones automotrices, específicamente componentes del motor como el bloque, camisas, pistones, entre otros [11,12].

2.2 Medio corrosivo

Como medio corrosivo se usó biodiésel metílico de palma obtenido de una empresa local. El biodiésel usado fue producido, caracterizado y ensayado evitando cambios en la composición por contacto prolongado con la atmosfera (evitando la oxidación del biodiésel), siguiendo las recomendaciones de almacenamiento de la norma ASTM D6751-12 [13]. En la Tabla 2, se encuentran las características generales del biodiésel metílico de palma [14].

2.3 Método experimental.

Los efectos corrosivos del biodiésel de palma sobre la fundición gris fueron evaluados mediante la técnica de pérdida de peso [14]. De acuerdo a la norma ASTM G-31, se determinó analíticamente la velocidad de corrosión en función del peso perdido, la densidad, el área superficial expuesta y el tiempo de exposición. La velocidad de corrosión se determinó en unidades de milésimas de pulgada por año (mpy).

Tabla 2. Propiedades del biodiésel de palma metílico

BIODIÉSEL DE PALMA		
Masa específica a 20°C	g/ml	0,8774
Viscosidad a 40°C	mm^2/s	4,872
Punto de fulgor	°C	163
Punto de Nube	°C	10
Punto de fluidez	°C	0
Corrosión en lámina de cobre		1ª
Poder calorífico superior	kJ/kg	41700
Masa molecular	g/mol	284,8

El peso perdido fue registrado con una balanza analítica con precisión de 0,0001 g. Previamente al proceso de pesado, las muestras fueron sometidas a una limpieza por ultrasonido usando tres solventes (Isopropanol, Metil etil cetona y n-Hexano) en intervalos de 6 minutos. El registro fue llevado a cabo periódicamente cada 48 horas aproximadamente.

Para el experimento se plantearon dos tratamientos en función de las condiciones de temperatura: el primero se realizó a temperatura ambiente constante de 18°C para evitar que el combustible alcance el punto de nube y el segundo en ciclos de alta temperatura (Oxidación cíclica – OC). En los dos tratamientos se usaron muestras inmersas en combustible diésel como referencia y se procesaron en conjunto con las muestras inmersas en biodiésel.

El tratamiento a temperatura ambiente fue realizado en recipientes herméticos de vidrio ámbar completamente llenos para evitar interacción del biodiésel con el medio ambiente. Se almacenaron en un contenedor oscuro siguiendo recomendaciones de almacenamiento de la norma ASTM D6751-12 [13]. Para la realización del tratamiento de oxidación cíclica se construyó un horno automático. Éste cuenta con un compartimiento para realizar el calentamiento y otro para realizar el proceso de enfriamiento por convección forzada. La temperatura máxima de ensayo se estableció como 200°C, en función de la capacidad térmica del biodiésel, garantizando la integridad del combustible durante el ensayo. Cada ciclo constó de una etapa de calentamiento de 45 minutos y una de enfriamiento de 30 minutos a 18°C y se estimó el tiempo de la rampa de calentamiento y enfriamiento en 15 minutos, para un tiempo de ciclo de 90

©2014 Universidad Simón Bolívar

minutos. El experimento constó de 300 ciclos, lo que equivale a 450 horas de ensayo. Cada muestra fue dispuesta en un contenedor independiente y el combustible fue renovado periódicamente para evitar la acumulación de productos de corrosión en el medio.

Las muestras sometidas a los ensayos de corrosión fueron analizadas con ayuda de microscopía óptica para determinar cambios macroscópicos estructurales, microscopía electrónica de barrido para observar las características de la superficie y difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados encontrados inicialmente son cualitativos y son obtenidos a partir de la observación de cambios en la superficie por medio de técnicas de microscopía, en segunda instancia se obtuvieron resultados cuantitativos mediante técnicas de difracción de rayos X e inmersión.

3.1 Análisis superficial

Para el análisis superficial se obtuvieron micrografías a 100 aumentos de la superficie de la fundición antes y después de los ensayos. En el tratamiento a temperatura ambiente no se observaron cambios significativos en la forma de los grafitos, a diferencia del tratamiento de oxidación cíclica, donde si se observa variación en el tamaño. Esto indica actividad del carbono presente en la fundición. Este proceso se observó en los dos combustibles, siendo mayor para el caso de biodiésel (Figura 2). Esta reconfiguración de los grafitos se da a temperaturas oscilantes entre 18°C y 200°C. Estas temperaturas son relativamente bajas para el diagrama de fases hierro-carbono pero logran difundir el grafito a regiones cercanas.

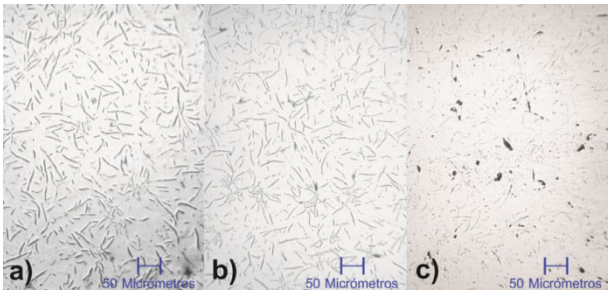


Figura 2. Micrografía de la fundición gris (100x). a) pre-corrosión, b) pos-corrosión diésel, c) pos-corrosión biodiésel.

A partir de microscopía óptica y electrónica de barrido de las muestras sometidas a inmersión se identificaron regiones con defectos superficiales en el tratamiento de oxidación cíclica con biodiésel. Los defectos encontrados tenían una longitud media aproximada de 50 µm. Las imágenes obtenidas por SEM evidenciaron los defectos como aparentes picaduras distribuidas aleatoriamente sobre la superficie. Adicionalmente el análisis mostró que la interfase grafito-matriz metálica puede actuar como lugar de inicio de las zonas de corrosión, debido a que la gran mayoría de las marcas se localizaron sobre y entorno a estos (Figura 3). Una posible respuesta a este comportamiento es que los grafitos actúan como inclusiones, y debido a la diferencia de composición química y al alto potencial existente en la interfase, se observa el inicio de procesos corrosivos sobre la matriz por la interacción con el combustible, que avanzan rápidamente a través de la interfase hasta que los grafitos son desplazados de su posición original. El vacío producido tiene geometrías irregulares que propician el inicio y posterior avance de otros fenómenos corrosivos. También se encontró presencia de escamación de la fundición en la interfase (Figura 4). El tipo de falla de corrosión por picadura ha sido observada en investigaciones bajo condiciones similares de ensayo sobre cobre, bronce y acero [3,5].

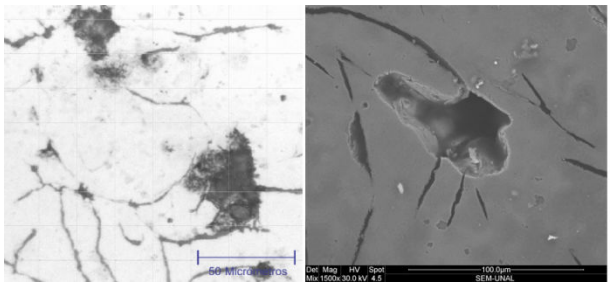


Figura 3. Micrografía de fundición gris OC con biodiésel, a) Microscopía Óptica 500x, b). Morfología por SEM.

Analizando los resultados obtenidos por difracción de rayos X se encontró que el patrón de referencia que corresponde a este material es el 00-001-1262 y 00-016-0653. El primer patrón es del elemento hierro y el segundo de óxido de hierro y presenta picos en los planos (100), (200), (211) y (202) para el óxido. Los resultados de las muestras sumergidas en biodiésel a las dos temperaturas reflejan que no hay cambios aparentes en la estructura cristalina del material (Figura 5). La coincidencia de los planos,

©2014 Universidad Simón Bolívar

ancho e intensidad de los picos de difracción verifican que las condiciones de temperatura del ensayo no modifican representativamente la estructura cristalina de la matriz de la fundición y la coincidencia con el patrón indica que independientemente del combustible se mantiene la estructura con respecto al material original.



Figura 4. Micrografía de escamación sobre grafitos para OC con biodiésel.

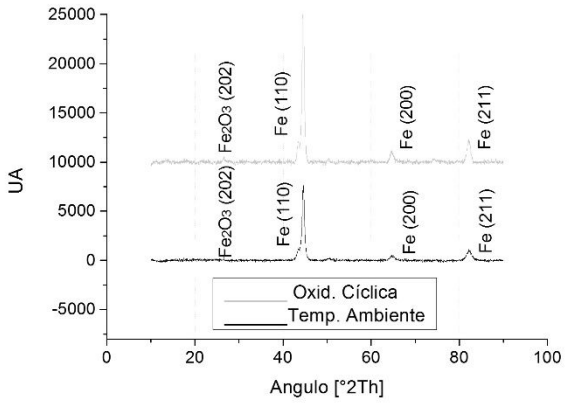


Figura 5. Diagrama de rayos X de la fundición gris inmersa en biodiésel a TA y OC.

El ensayo de pérdida de peso fue determinado, promediando el porcentaje de peso perdido respecto al peso total de cada una de las muestras. La información fue analizada de manera acumulada para determinar el porcentaje de pérdida total en función del tiempo y construir líneas de tendencia para cada uno de los tratamientos. En la Figura 6, se observa que los tratamientos de biodiésel presentan una tendencia creciente constante, en tanto que el tratamiento con diésel presenta una pendiente mínima, indicando un efecto corrosivo prolongado del biodiésel en comparación al diésel. También se observa que los tratamientos sujetos a cambios de temperatura (Biodiésel OC, Diésel OC), pierden aproximadamente 4 veces mayor masa al compararlos con aquellos realizados a temperatura ambiente estable (Biodiésel TA, Diésel TA). Las muestras inmersas en biodiésel presentan valores de pérdida de masa mayores a las de las muestras inmersas en diésel bajo las dos condiciones de prueba. Este comportamiento puede ser asociado al deterioro progresivo del biodiésel por ser un combustible orgánico e higroscópico, siendo más nocivo en función del tiempo ya que una mayor cantidad de agua promueve la corrosión y desestabiliza químicamente al material. El biodiésel se considera químicamente estable en forma pura, pero tiende a ser más corrosivo durante su almacenamiento, transporte, y uso, debido a su degradación a través de la absorción de humedad, su oxidación microbiana, y otros contaminantes. La contaminación del biodiésel con agua por procesos de condensación se considera uno de los principales factores de la corrosión en los tanques de almacenamiento y ductos. El agua contiene iones corrosivos y promueve el crecimiento microbiano en la solución de combustible biodiésel-diésel y en la interfaz de biodiésel y agua, donde se hidrolizan los ésteres alquílicos y producen ácidos grasos más corrosivos [15,16].

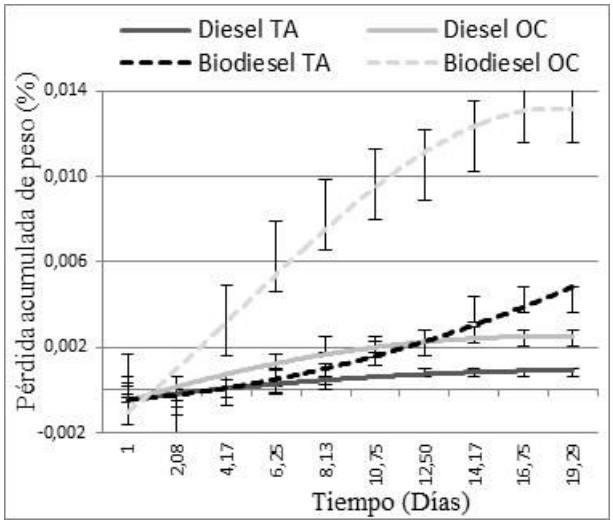


Figura 6. Diagrama de pérdida de peso acumulado de una fundición gris inmersa en combustible diésel y biodiésel.

A partir de los valores de pérdida de peso se determinó la tasa de corrosión para cada uno de los tratamientos. Todos los tratamientos mostraron comportamientos relativamente similares. Inician con aumento de su masa, debido a la estabilización de la interfase combustible sustrato y a la formación de capas de productos de corrosión. Inmediatamente después se presenta un pico máximo posiblemente debido a la pérdida de estas capas y posteriormente una tendencia decreciente tendiendo a la estabilización de los procesos corrosivos. También se observa que inicialmente existe una predominancia de los efectos de la corrosión bajo ensayo cíclico, pero al transcurrir el tiempo el efecto del biodiésel sobre el sustrato toma importancia y prevalece mostrando mayores tasas de corrosión (Figura 7).

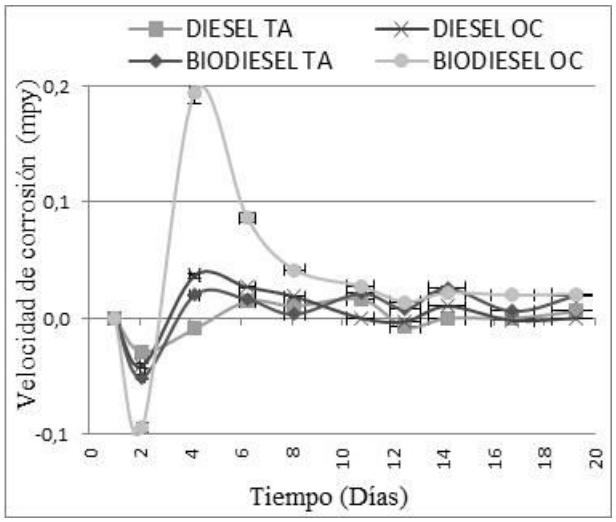


Figura 7. Velocidad de corrosión para la fundición de hierro gris sumergida en combustible diésel y biodiésel.

Los valores obtenidos en la etapa de estabilización varían entre 0,02 y 0,03 mpy para el biodiesel, los cuales son similares a los reportados para biodiésel de palma sobre cobre (0,044 mpy) y bronce (0,018 mpy) [17]. Los valores de velocidad de corrosión para el material sumergido en diésel en la etapa de estabilización variaron entre 0,003 y 0,005, valores éstos similares a los reportados en la literatura de 0,0065 mpy, para materiales usados en autopartes de motores diésel [18]. Se pudo observar que el tratamiento que presentó menor daño fue el diésel a temperatura ambiente y el más afectado fue aquel sumergido en biodiésel y sometido a corrosión cíclica.

4. CONCLUSIONES

Los ensayos de inmersión indican que la resistencia a la corrosión de la fundición de hierro gris es menor cuando entra en contacto prolongado con combustible biodiésel comparado al combustible diésel.

La fundición de hierro gris con grafitos laminares tiende a perder parte de la masa de grafitos al encontrarse en contacto prolongado con el combustible biodiésel por la alta reactividad en la interfase que repercute en la pérdida de material.

Los sustratos sometidos a altas temperaturas tienden a acelerar los procesos corrosivos, efecto que se maximiza cuando es usado el combustible biodiésel en el sistema.

Las muestras presentan velocidades de corrosión mayores sobre la fundición de hierro gris respecto al diésel, y la temperatura tiene un efecto multiplicador de 4 veces más pérdida de masa. El biodiésel al ser orgánico se degrada en función del tiempo y el ambiente, haciéndose potencialmente más corrosivo.

El comportamiento de la velocidad de corrosión para todos los tratamientos inicia con una ganancia de peso que se da en las primeras horas de interacción combustible-metal, posteriormente es abruptamente perdido alcanzando el pico de máxima corrosión debido posiblemente al vencer la resistencia de capas protectoras formadas en la superficie por la interacción inicial y posteriormente decreciendo hasta alcanzar la estabilización. El tratamiento con mayor valor fue para el biodiésel sometido a oxidación cíclica y el menor valor correspondió al diésel a temperatura ambiente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el aporte de material de la empresa Ecodiesel de Colombia, el apoyo financiero brindado por la División de Investigación de la sede Bogotá, de la Universidad Nacional de Colombia, a través del proyecto 203010017284 y al soporte dado por Colciencias a través del proyecto 338 de 2011.

6. REFERENCIAS

[1]. Agarwal A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engine, Elsevier, 2007, p. 233–271.

[2]. Demirbas A., Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines., London: Springer, 2008.

©2014 Universidad Simón Bolívar

[3]. Fazal M. A., Haseeb A. y Masjuki H., «Degradation of automotive materials in palm biodiesel,» Energy, nº 40, pp. 76 - 83, 2012.

[4]. Fazal M. A., Haseeb A. y Masjuki H., «Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel,» Corrosion Science, vol. 67, pp. 50-59, 02 2013.

[5]. Haseeb A., Masjuki H. y Fazal M., «Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel,» Fuel Processing Technology, vol. 91, pp. 329-334, 2010.

[6]. Apraiz J., Fundiciones., 6ta ed., España: Dossat Editorial, 1988.

[7]. ASTM International., Standard Specification for Gray Iron Casting, vol. A48/A48M – 03, USA.: American Society for Testing and Materials, 2008.

[8]. Norma D130-12, «Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test,» American Society for Testing and Materials, vol. 05.01, p. 10, 2012.

[9]. Norma D6751 – 12, «Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels,» American Society for Testing and Materials, vol. 05.03, p. 10, 2012.

[10]. Haseeb A., Fazal M. y Jahirul H., «Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review,» Fuel, nº 90, p. 922–931, 2011.

[11]. ASTM International, Standard Specification for Automotive Gray Iron Castings, vol. A159 – 83 (Reapproved 2011), USA: American Society for Testing and Materials, 2011.

[12]. ASTM International, Gray, Ductile, and Malleable Iron Castings — Current Capabilities, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1968.

[13]. [13]. ASTM International, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate fuel, vol. G1 – 03 (Reapproved 2011), USA: American Society for Testing and Materials, 2013.

[14]. Piamba O. E., «Estudo do desempenho do grupo motor-gerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustíveis e avaliação de emissões.,» Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Termociências) – Universidade Federal Fluminense, Niteroi., 2009.

[15]. Wang W., Jenkins P. E. y Ren Z., «Heterogeneous corrosion behaviour of carbon steel in water contaminated biodiesel,» Corrosion Science, nº 57, p. 215–219, 2011.

[16]. Wei W., Jenkins P. E. and Ren Z., "Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture.," Corrosion Science , vol. 57, p. 215–219, 2012.

[17]. Fazal M. A., Masjuki H. y Haseeb A., «Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel.,» Fuel Processing Technology., vol. 91, nº 3, pp. 329-334, 2010.

[18]. Kaul S., Saxena R., Kumar A., Negi M., Bhatnagar A. y Goyal H., «Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts,» Fuel Processing Technology, nº 88, p. 303–307, 2007.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

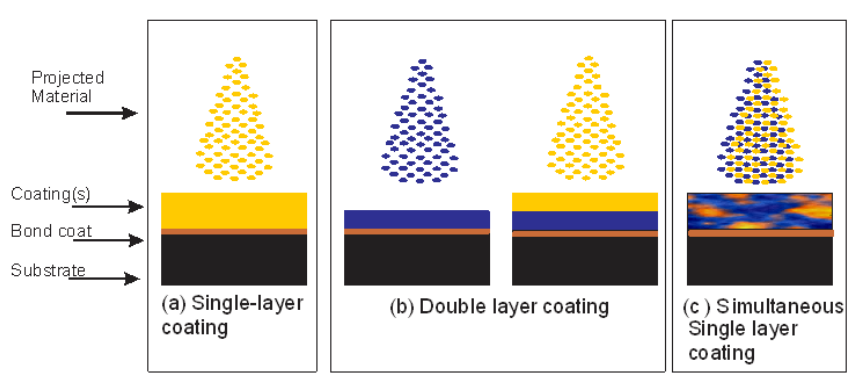
www.rlmm.org

CORROSION RESISTANCE OF FERROUS COATINGS PRODUCED BY THERMAL SPRAY

Edwin López[*]*, Jairo Olaya1*

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatróncia, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

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



ABSTRACT

Three materials were deposited on AISI-SAE 4340 steel using the wire arc thermal spray technique. The deposited materials are commercially known as 140MXC (Fe, Nb, Cr, W), 530AS, which is a steel similar to AISI-SAE 1015, and 560AS, which is a steel similar to AISI-SAE 420. With the aim of evaluating the best strategy for increasing the corrosion resistance in the coating-substrate system, the coatings were deposited in three different ways: (1) homogeneous monolayers (single layers) of each material, (2) (Double layer) bilayers composed of a monolayer of 140MXC over a monolayer of either 530AS or 560AS, and (3) simultaneous monolayer-type (single layer) coatings achieved by depositing 140MXC + 530AS in the first case and 140MXC + 560AS in the second case. The coatings were characterized by optical microscopy and X-ray diffraction. The corrosion resistance was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The resistance to polarization of the material deposited in bilayers was increased through the congestion of defects with corrosion products, while the simultaneous monolayers achieved increased corrosion resistance by the reduction of defects with respect to 140MXC. The details and mechanisms of corrosion in the fabricated coatings are described in this study.

Keywords: Thermal spray, Corrosion, Nanocomposites, Multilayers, Pseudo-alloying.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS FERROSOS PRODUCIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

RESUMEN

Mediante proyección térmica de arco eléctrico fueron depositados tres materiales comercialmente conocidos como: 140MXC (a base de Fe, W, Cr, Nb), 530AS (acero AISI 1015) y 560AS (acero AISI 420), sobre acero AISI 4340. Con el objetivo de evaluar la mejor estrategia para incrementar la resistencia a la corrosión en el sistema capa-sustrato, los recubrimientos fueron depositados de tres formas: (1) Monocapas homogéneas de cada material; (2) bicapas compuestas de una monocapa de 530AS o de 560AS y la segunda de1 140MXC en ambos casos y (3) recubrimientos tipo monocapa el primero depositando de manera simultánea 140MXC + 530AS y otro depositando de manera simultánea 140MXC + 560AS. La microestructura de los recubrimientos fue caracterizada mediante difracción de rayos X. Fue evaluada la resistencia a la corrosión mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica.

La resistencia a la polarización de los recubrimientos bicapas aumentó mediante el depósito de los productos de corrosión en los defectos del recubrimiento, mientras que en las monocapas disimiles aumentó la resistencia a la corrosión por la reducción de defectos, con respecto al recubrimiento 140MXC. Los detalles y mecanismos de corrosión de los recubrimientos producidos se describen en esta investigación.

Palabras clave: Proyección térmica, Corrosión, Nanocompositos, Multicapas, Seudo-aleaciones.

Recibido: 11-03-2013 ; **Revisado:** 02-11-2013

Aceptado: 05-12-2013 ; **Publicado:** 12-09-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 296-305

1. INTRODUCTION

Thermal spray processing consists of the deposition of molten and semi-molten particles on a substrate within a short period of time to minimize the contact of the particles with oxidizing agents, such as environmental air [1-2]. When these particles are deposited on the substrate, they become deformed, generating a compact microstructure formed by lenticular sheets called "splats." These splats stack upon each other and coalesce rapidly, thereby forming the thermal spray coating [3]. This type of coating is typically characterized as polycrystalline and uniform, and it can be applied to improve the properties of surfaces or to restore parts that have become worn during service. This deposition method involve material transport techniques, such as flame, electric arc, high velocity oxy-fuel, and plasma [4]. New materials have also been developed to possess different chemical compositions and arrangements, such as wires, powders or powder-filled wires. The combination of these techniques and materials produces a great variety of industrial and research applications.

The electric arc thermal spray technique consists of transporting two electrically charged wires with opposite polarities into a gun and then bringing the wires closer together at a constant speed, forming an electric arc that melts the wires. At the same time, a stream of compressed air is passed at high speed through the arc; this process atomizes and drags the molten material toward the surface of the substrate. A significant variety of coating materials are available on the market for this technique in the form of wires. These products can be differentiated by their depositional properties and chemical compositions, hence it is possible to find a variety of products, which range from simple carbon steels to complex alloys of unknown composition. Each wire is designed to meet the demands of specific applications and must be deposited according to specific parameters, such as the current, the potential, and the compressed air pressure [5-8].

The use of wire arc spraying technology as a coating deposition method has been previously studied [9]. It has been found that this deposition method is useful for the coating of large areas in a short time. Additionally, wire arc spray coatings can be applied to different materials, in different thicknesses and with a significant variety of filler materials. One filler material is a Fe-Cr-W-Nb alloy, which is commercially known as 140MXC and is recommended for the protection of materials from corrosive environments and from the risk of abrasive wear. Its properties are due to the alloying elements and the nanocomposite structure obtained during the coating process. The carbon steel AISI-SAE 1020 is a material of significant technological interest that can be deposited by the thermal spray technique and is commercially available with a similar composition as 530AS. This low-carbon steel is characterized by its low hardness and reduced mechanical resistance and is therefore often used in applications of low mechanical risk or as a mechanical fuse. It is also often used as a filler or disposable coating material. Finally, another material that can be used with the electric arc technique is stainless steel AISI-SAE 420, which is of martensitic nature due to its chromium content and is commercially available as 560AS. This material is characterized as possessing a medium hardness relative to other steels and as forming a passive layer of chromium oxide in the presence of some mediums, which makes it ideal for applications in corrosive environments. It is also possible to find this material in use within some moderate wear applications or as filler.

The development of bilayers and monolayers of dissimilar materials can be achieved with techniques such as physical vapor deposition (PVD) or chemical vapor deposition (CVD). However, these architectures tend to be poorly developed and have been little studied in thermal spray processes. Only a few investigations have used powders [10-11], which simplify the control of the precursor mixture as it is fed into the feeding hopper. Fewer studies have approached these material combinations with the use of electric arc. For example, some coatings have been made with Zn, Al, and AISI-SAE 316L for the formation of bilayers [12]. The fabrication of simultaneous layers of Al, Cu, or Zn has also been explored in the formation of pseudo-alloys (mechanical mixing) and partial alloys [13].

The purpose of this investigation is to use electric arc thermal spray technology to obtain monolayers and bilayers of 140MXC, 530AS and 560AS commercial coatings over AISI 4340 steel. Moreover, the corrosión resistance is investigated using electrochemical impedance spectroscopy tests and potentiodynamic polarization; the resulting microstructures are characterized by X-ray

©2014 Universidad Simón Bolívar

diffraction as well as optical technique.

2. EXPERIMENTAL PART

Coatings were produced by the thermal spray technique using the following materials: (1) 140MXC iron-based tubular wire filled with powders of Cr, W, and Nb; (2) 530AS wire of a composition similar to AISI 1020; and (3) 560AS wire of a composition similar to AISI 420. Prior to the deposition of these materials, an intermediate coating was fabricated with an alloy of nickel 5% aluminum in order to increase the adhesion between subtract and coatings. The deposition strategies were classified as shown in Figure 1, including three separate coatings or independent single layer of 140MXC, 530AS, and 560AS as well as 10 bilayer-type coatings, i.e., 5 with 530AS at the bottom and 140MXC at the top (140MXC/530AS) and 5 with 560AS at the bottom and 140MXC at the top (140MXC/560AS). In both cases, each of the coatings had a different thickness. Finally, two monolayer coatings were produced simultaneously using dissimilar wires of 140 MXC+530AS in the first case and 140MXC+560AS in the second case. The bond coating had an average thickness of 30 µm, plus the coatings, all of them had a total average thickness of 600 µm as shown in Figure 1 specifically the double layer coatings were two different groups of coatings made with two different coatings in the bottom that increase the thickness in average 100 µm in each treatment and top coatings that reduce his thickness in the same way in each treatment. For example the first treatment begin with a layer of 530AS or 560AS of 100 µm and above it one layer of 500 µm of 140MXC, the second treatment was a layer of 200 µm of 530AS or 560AS and above it one layer of 140MXC of 400 µm, so on until the fifth treatment with a first layer of 530AS or 560AS of 500 µm and above it one layer of 140MXC of 100 µm on top. All coatings were deposited on AISI 4340 steel substrates quenched and tempered that were measured to have approximately 5 GPa of hardness [14], the substrate were polished by abrasive discs until reaching an average roughness (Ra) of 0.5 µm, cleaned with isopropanol and acetone in ultrasonic immersion, blasted with aluminum oxide of purity 96.04%, mesh 30 and 413 kPa of pressure [15-17], consuming an average of 3.108 cm^3/cm^2 of aluminum oxide until obtaining a white metal with an average roughness (Ra) of 2.2 µm.

The materials were deposited by electric arc thermal spray using the equipment System 4 Eutectic. Table 1 shows the values of the deposition parameters recommended by the manufacturers [3-5]; these values are common to all materials including the bond coat, also all the wires have a diameter of 1.6 mm and the feed rate was between 5,5 and 6,5 cm/s.

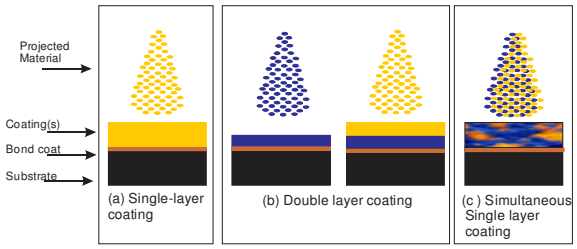


Figure 1. The application methodology for fabricating monolayers, bilayers and simultaneous monolayers.

Table 1. The deposition parameters used for the 140MXC, 530AS, 560AS and 500AS thermal spray coatings.

Deposition Parameters		Values
Air Pressure (MPa)	*Primary*	*413*
	Secondary	*275*
Voltage (V)		*30*
Current (A)		*175*
Spraying distance (cm)		*10.12*

To deposit the coatings, the substrates were placed directly onto a thin metal foil with magnets on the back, which adhered the film-coated substrates to the foil during the coating process. The thickness of each sample was measured before and after each deposition using a caliper gauge, and the increased thickness of the coatings was determined by taking the differences of the measurements.

Corrosion tests were performed using a GAMRY Instruments Reference 600 potentiostat-galvanostat in accordance with ASTM G3 and G5 standards [18-19]. A high purity graphite counter electrode and a reference saturated calomel electrode (SCE) were used. The exposed area was approximately 0.196 cm^2; the electrolyte was a 3% w/v NaCl analytical grade reagent solution made with distilled and deionized water, pH 6.030, at room temperature. The polarization was performed after two hours of immersion, respect to the resting potential between -0.5 V and 0.7 V at a rate of 30 mV/min. The electrochemical impedance spectroscopy test was

©2014 Universidad Simón Bolívar

performed at 2, 24, 46 and 168 hours following the placement of the sample in the electrolyte. The tests were conducted between 0.01 Hz and 100,000 Hz and an overpotential of 10 mV.

Microstructural characterization was performed by X-ray diffraction using an X'Pert PRO PANalytical diffractometer in Bragg-Brentano geometry with a Kα copper monochromatic line (1.540998 Å) at 45 kV and 40 mA. Optical microscopy observations were performed on a LECO metallographic microscope on samples cut in cross section of the coating using cooled cutting and polishing with aluminum oxide in aqueous suspension until mirror shine.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the XRD patterns of the types of coatings produced. For coating 140MXC, a single low intensity signal can be observed. This signal may correspond to crystalline iron and/or an amorphous iron formation, which may have formed as a result of the high cooling rates; alternative causes may be the size of the powders, which can act as nano-crystal nucleators, contained in the wire or the pressure and flow characteristics of the air atomizing the molten material to nanometric size. Other studies [22] have identified this type of formation in 140MXC as randomly oriented nanocrystalline grains embedded in an amorphous matrix. This same spectrum appears for the 140 MXC/530AS and 140MXC/560AS bilayers, possibly as a result of the layer thickness, which is greater than 50 µm; this thickness could have caused the incident X-ray beam to penetrate the shell only at the top layer of coating.

In the monolayer coatings of 530AS and the dissimilar 140MXC+530AS, the bcc alpha iron structure was identified based on a mixed orientation of the (200), (211), and (110) planes. It also can be observed that the 140MXC+530AS specimen exhibits a weaker signal intensity close to 45°. This observation can be attributed to the combination of materials and their respective diffraction signals. The spectrum found in the 530AS diffractogram is consistent with the spectrums reported in other studies, which utilized the same low carbon steel deposited by electric arc [8]. The specimen 560AS exhibited bcc deformed in one of its edges forming FeCr HCP structure with the same orientations of 530AS, , which is in good agreement with the results reported in other studies [5]. The intensities of these signals decreased with the addition of 140MXC wire in the coating due also to the combination of materials.

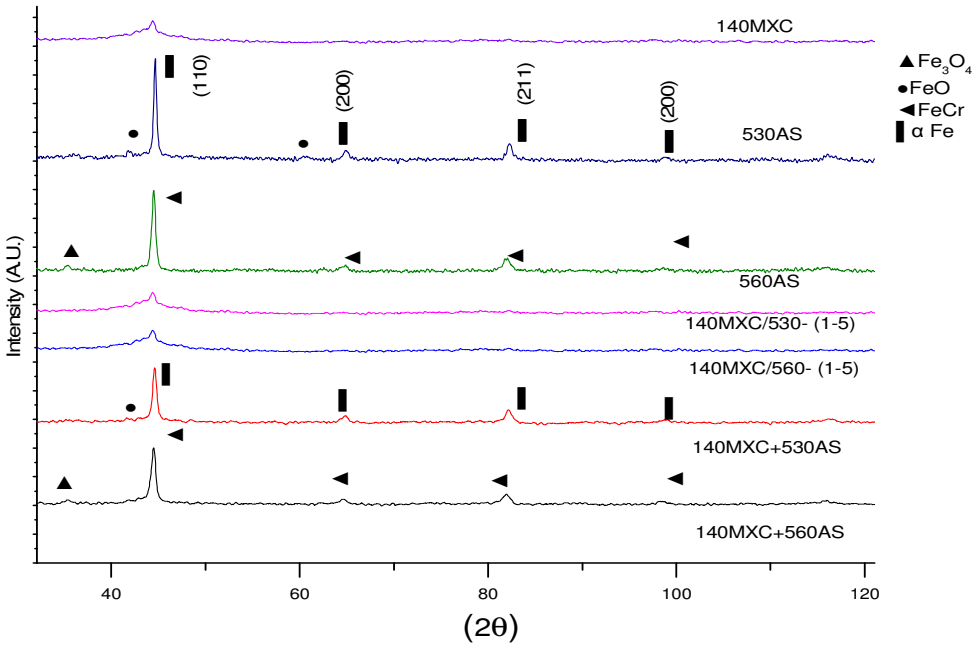


Figure 2. The X-ray diffraction patterns of the coatings produced.

The Figure 3 shows the optical microscopy cross-sections of some of the obtained coatings. The material constituents were differentiated by chemical attack with Nital for 530AS and Vilella's reagent for 560AS [20]. Alloy 140MXC was not attacked with the traditional reagents and appear white.

The top of first column ofFigure 3 shows the monolayer coating of 140MXC in which surface and internal microcracks as well as holes and micropores are visible those defects are also seen in the cross-sections of double layers with the 140MXC in the top. A well-defined interface between coatings and fissure formations appears; additionally, microvoids can be identified in association with the deposition of 140MXC, finally in the simultaneous single layer coatings can be seen the mixture of both deposited materials and a significant decrease in the defects. On the other hand single layers of 530AS and 560AS, are seen compacts and homogeneous without the presence of voids and with darker and flat oxides between the splats. There are also unmelted particles present, which appear as rounded elements, those characteristics are noted also in the double layer coatings. At the second column are shown three of the five treatments of double layer, can be seen how the button layer increase the thickness and the top coat reduce his thickness.

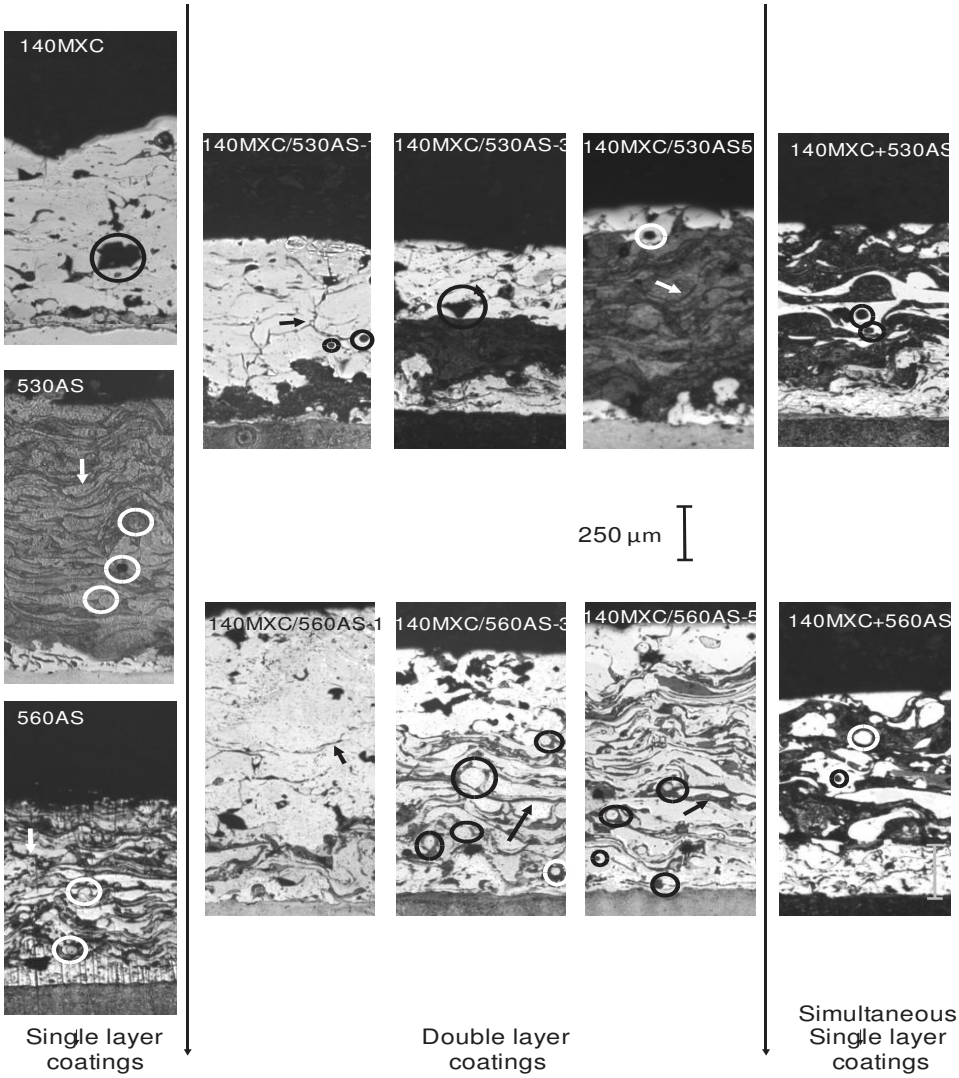


Figure 3. Micrographs (100X) of the deposited coatings for three different morphologies, single layer coatings, double layer coatings ans simultaneous layer coatings.

©2014 Universidad Simón Bolívar

The Table 2 shows the results of potentiodynamic test [21]. It should be noted that the bilayers exhibit a slight improvement in the corrosion resistance with respect to 140MXC in terms of the current and corrosion potentials. This could be due to the contact of the electrolyte with the interface of the bilayers. However, the polarization for 560AS exhibits the lowest values of corrosion current, which is in good agreement with the stainless nature of this material. The observed curve characteristic of the 530AS sample has a less noble nature in comparison to the cases discussed above. As a manner of reference, it can be observed that the substrate is the least noble of all of the tested materials due to its low nickel and chromium concentrations, which are alloying elements known to significantly improve the corrosion resistance of steels [22-23].It should be emphasized that the characteris of the simultaneous monolayer of 140MXC+530AS increases the corrosion potential with respect to the 530AS coating without significant loss of properties in the 140MXC layer. This effect may be due to the influence of the big difference in chemical compositions it cause that the stabilization of the galvanic corrosion be fast [10, 13]. Finally,the table compare the potentiodynamic polarization of the 140MXC and 560AS monolayers and the simultaneous monolayer, 140MXC+560AS. It can be observed that the mixture of 140MXC+560AS results in a more noble coating than its predecessors; however, there is a significant increase in the corrosion current with respect to 560AS. As in the previous case, this effect may be due to the difference of the chemical composition in the pseudo-alloys however as can be seen at electrochemical impedance spectroscopy the corrosion process is stabilized after some hours showing a different behavior.

In Table 2 also can be observed that the substrate is the least noble material. With respect to the corrosion potential values, both 530AS and 560AS as simultaneous monolayers reduced the activity. The effect on the corrosion current is significant when 560AS is applied in the simultaneous monolayers as can be read in the current column chart for each coating, The current density present in the monolayers of this material is the lowest that of the other coatings and is in agreement with the stainless nature of the AISI 420 steel.

Table 2. Tafel polarization resistance summary.

Coating	Icorr (A)	σI	Ecorr (V)	σV
140MXC	*7.17X10^(-6)*	*2 X10^(-6)*	*-632.5*	*-25*
530AS	*3.10 X10^(-6)*	*1.5 X10^(-6)*	*-799*	*-45*
560AS	*0.45 X10^(-6)*	*8 X10^(-8)*	*-682.25*	*-24*
140MXC+530AS	*4.9 X10^(-6)*	*1.5 X10^(-6)*	*-657.4*	*-7*
140MXC+560AS	*3.50 X10^(-6)*	*2 X10^(-7)*	*-576*	*-6*
AISI 4340	*0.59 X10^(-6)*	*2 X10^(-7)*	*-833.33*	*-5*
140MXC/530AS-(1 to 5)	*≈ 6.85X10^(-6)*	*2 X10^(-6)*	*≈-636.7*	*-27*
140MXC/560AS (1 to 5)	*≈ 7.24X10^(-6)*	*2 X10^(-6)*	*≈-621.5*	*-22*

Figure 4 shows a comparative Bode diagram for all of the coatings involving the 530AS and 140MXC wires. A significant similarity appears between the diagrams for the 140MXC and 140MXC/530AS-3 coatings. The phase angle for these coatings is characterized by two time constants. The first is significantly more pronounced, can be observed on the left-hand side and is generally associated with diffusive phenomena and mass transport. On the right-hand side, a second time constant can be observed and is associated with the corrosion phenomena itself. The polarization resistance increases over time if is extrapolated the curve and that is confirmed in the model made below; this phenomenon can be observed in the upward shifting of the phase angle and the impedance modulus. It also can be observed that the behavior of the 140MXC+530AS simultaneous monolayer exhibits a similar behavior to that of 530AS. Here, the phase angle is shifted to the left, which indicates that the electric polarization due to the concentration of ionic species in the coating surface takes more time,

©2014 Universidad Simón Bolívar

thereby facilitating the exchange of ions or corrosion [22]. In the impedance modulus, the same shift toward the left can be observed, which confirms the previously described phenomenon.

The second group of coatings was applied, containing the 560AS and 140MXC wires. Figure 5 shows comparatively the Bode diagrams for the 140MXC, 560AS, 140MXC/560AS, and 140MXC+560AS coatings. Similarities can be identified between the Bode diagrams of 140MXC and 140MXC/560AS. Their phase angle diagrams indicate two time constants: one on the left-hand side, associated with diffusive phenomena, and the other on the right-hand side, associated with the corrosion phenomenon. The behavior of the simultaneous monolayer of 140MXC+560AS is similar to that of the 560AS coating. Phase angle shifts and a reduction in the impedance modulus to a frequency of 0.01 Hz are also observed. This result is possibly due to the diffusion of the electrolyte on the coating and to corrosive attack on the surface of the substrate.

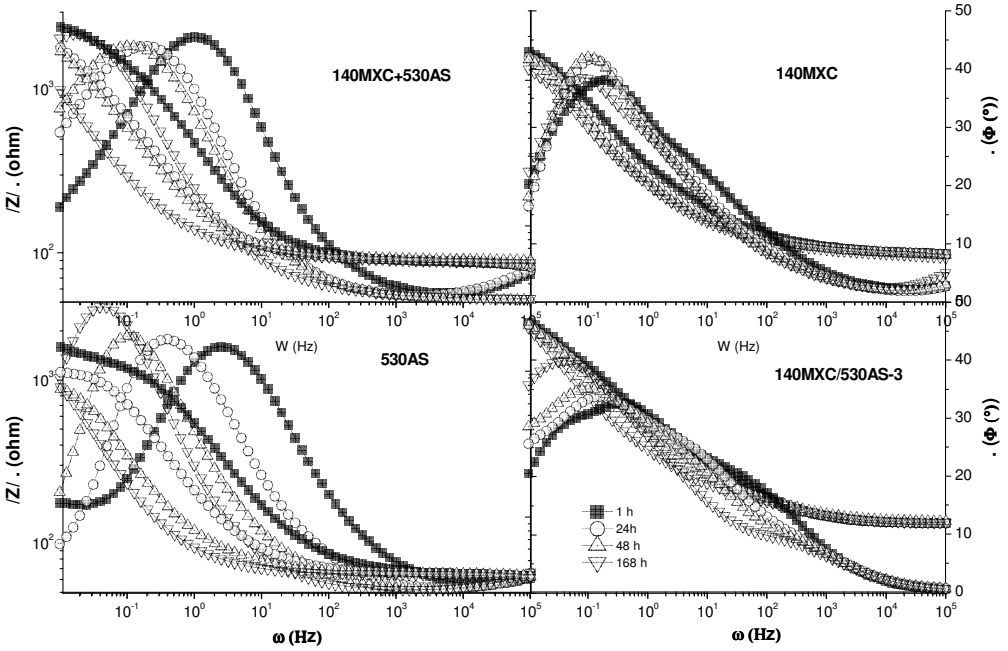


Figure 4. Bode diagrams for the coatings 140MXC+530AS, 140MXC, 530AS, and 140MXC/530AS-3 following 1, 24, 48, and 168 hours.

Figure 6 shows three equivalent circuits for modeling the behavior of the tested coatings: (a) and (b) are essentially basic Randles circuits with and without a Warburg diffusion element. These circuits were properly adjusted to the behavior of the 530AS, 560AS, 140MXC+560AS, and 140MXC+530AS coatings. In this last case, the diffusive effects continue throughout the 168 hours of immersion, while in the other coatings, these effects disappear within the first 24 hours. This disappearance could be due to the stabilization of the corrosion processes [24-26]. The two circuits are typically applied to tests with surfaces possessing a low number of defects, and the effect of corrosion can only be observed with the double layer. The model that best fits the behavior of the 140MXC, 140MXC/530AS-3, and 140MXC/560AS-3 coatings (i.e., the coatings with material from the 140MXC wire at the top of the coating) exhibits two constant phase elements in parallel. As shown in (c), the first capacitance emulates the capacitive effects in pores (Cc), and the second emulates the capacitive effects on the coating surface (Ccor). This model also has three resistive elements, which are associated with the previous capacitances and the electrolyte resistance[22]. This circuit is typically associated with the porous structures and the presence of surface defects and is in agreement with the metallographic measurements.

©2014 Universidad Simón Bolívar

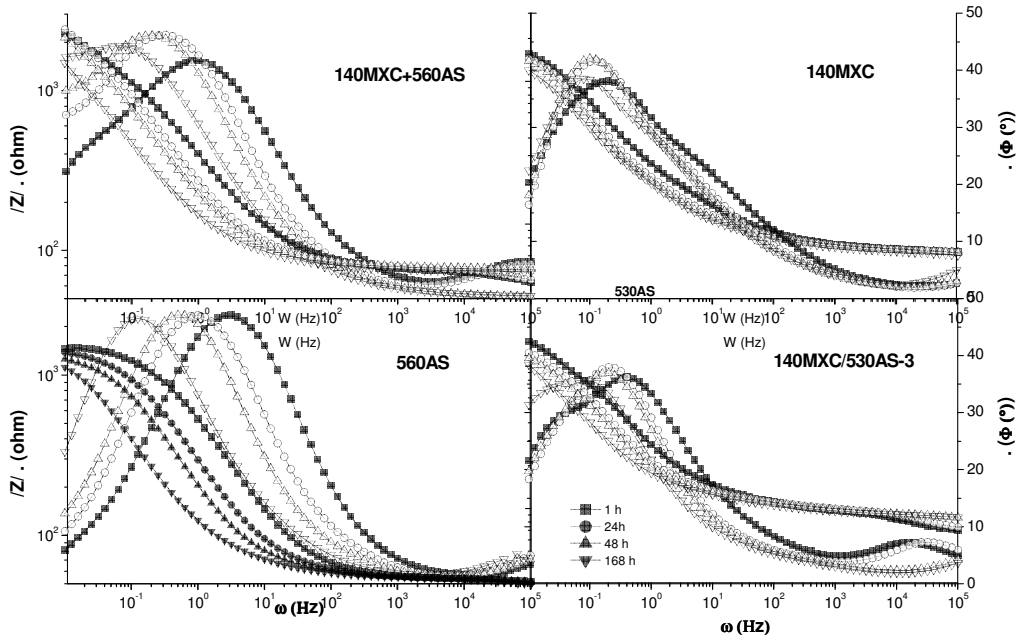


Figure 5. Bode diagrams for the 140MXC+560AS, 140MXC, 560AS, and 140MXC/560AS-3 coatings following 1, 24, 48, and 168 hours.

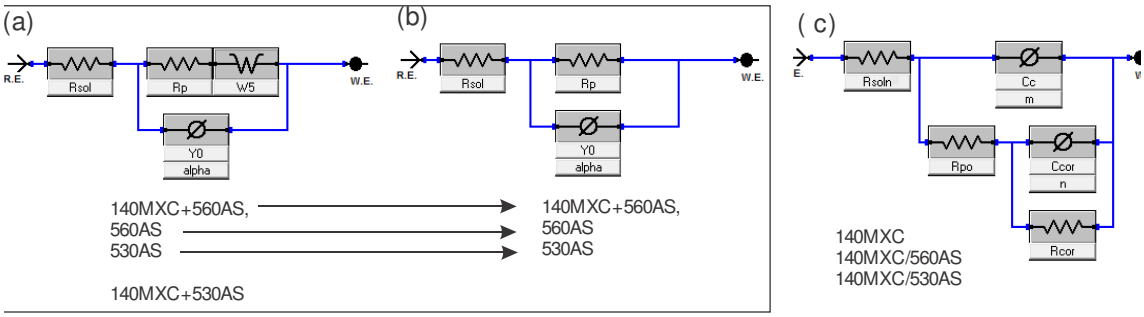


Figure 6. Equivalent circuits of (a) the circuit modeling simultaneous single layer coatings 140MXC+530AS and for the first day 140MXC+560AS, single layers 560AS, 530AS (b) the model of 140MXC+560AS,560AS and 530AS (c) the model for single layer 140MXC and double layer coatings 140MXC/560AS.

Finally the Figure 7 shows some results of the equivalent circuits applied to the polarization resistance "Rp", can be seen that the double layer coatings increased significantly the polarization resistance with respect to their precursors, the effect being greater in 140MXC 530 regarding to the 530AS single coating. Metallographic observations, tests, equivalent circuits and modeled results possibly indicate that there were two corrosion mechanisms defined by the two groups of equivalent circuits.

The first model is applied to conventional steel single coatings, as well as simultaneous single layer coatings where corrosion could be located within the boundary of splats, because this is a high energy boundary [4, 23, 27], also the oxides between splats promote preferably the corrosion , the corrosion is not at inside the coating due to there are no open surface defects like cracks or porosities, the equivalent circuit is changed after the first few hours due to stabilizing corrosive processes , this is evidenced by the disappearance of diffusive processes modeled by Warburg elements.

©2014 Universidad Simón Bolívar

With respect to the single coating 140MXC and double layer coating, is proposed that the observed cracks connected together at the outside of coating let to the electrolyte penetrate as the time passes. This phenomenon can be observed at the polarization assays on the single 140MXC and double coatings with similar results, while the results of electrochemical impedance test change with respect to time for both types of coatings, that could indicate that it takes time to penetrate across the cracks and get lower, increased Rp could indicate that the electrolyte reached underlayment and corrosion products clog the defects, the same effect was observed by authors like Jianguo [24].

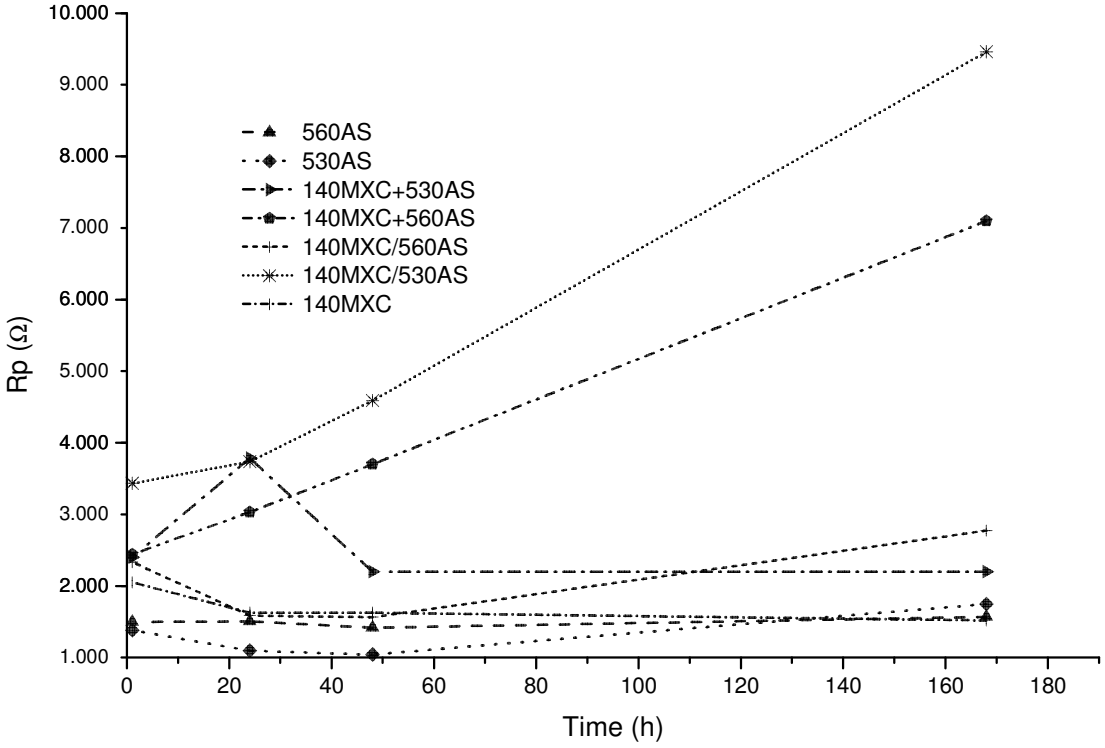


Figure 7. Polarization resistance of coatings modeled using data from Figures 4-5 and the model in the Figure 6.

4. CONCLUSIONS

Pseudo-alloys or mechanical mixtures of materials were obtained in simultaneous monolayers. These monolayers were characterized by chemical component mixtures and significant reductions in defects with respect to 140MXC.The polarization resistance was increased in the bilayers due to the congestion of defects with corrosion products, thus indicating the need to improve the coating conditions for 140MXC. Finally the corrosion resistance of the 140MXC+530AS and 140MXC+560AS coatings improved the corrosion potential of 530AS and 560AS without significantly modifying this property with respect to 140MXC. An incremental increase in the corrosion current of coating 560AS was observed. Finally, the bilayer-type coatings increased the polarization resistance by clogging the 140MXC defects.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Colciencias for the financial support for this research through the project “Resistencia a la corrosión y al desgaste de recubrimientos para aplicaciones en la industria naval aplicados por la técnica de proyección termica” and Jairo Olaya thanks Alfredo Morales and Pedro Rondón of the company Cotecmar for their collaboration in this research.

©2014 Universidad Simón Bolívar

6. REFERENCES

[1] Deshpande S, Sampath S, Zhang H, Surf. Coat. Tech. 2006; 200 (12): 5395-5406

[2] Newbery A, Grant P, J. Mater. Process. Tech. 2006; 178 (11): 259-269.

[3] Rabiei A, Mumm D, Hutchinson J, Schweinfest R, Rühle M, Evans A, Mater. Sci. Eng. 1999; 269 (14): 152-165.

[4] Thermal Spray Society Training Committee. Handbook of Thermal Spray Technology. J.R. Davis Davis & Associates 1st ed. ohio (EE.UU): ASM International®, 2004.

[5] Jin G, Xu B, Wang H, Li Q, Wei S, Surf. Coat. Tech. (2007); 201 (3): 5261-5263.

[6] Edrisy A, Perry T, Cheng Y, Alpas A, Surf. Coat. Tech. 2001; 146-147 (7): 338-334.

[7] Edrisy A, Alpas A, Thin. Solid. Films. 2002; 420-421 (7): 338-334.

[8] Edrisy A, Perry T, Cheng Y, Alpas A, Wear. 2001; 251 (11): 1023-1033.

[9] Dimaté L, Ortíz M, Morales J, Olaya J, IBEROMET XI X CONAMET/SAM, Viña del mar (Chile) IBEROMET 2010.

[10] Barbara A, Shaw M, Leimkuhler P, Moran, J. "Corrosion Performance of Aluminum and Zinc-Aluminum Thermal Spray Coatings in Marine Environments" Testing of Metallic and Inorganic Coatings, ASTM STP 947 Harding W, Bari G, ASTM 1987 246-264.

[11] Robert M, Kain, Earl A, "Marine Atmospheric Corrosion Museum Report on the Performance of Thermal Spray Coatings on Steel" Testing of Metallic and Inorganic Coatings, ASTM STP 947 Harding W, Bari G, ASTM 1987 211-234.

[12] Lin B, Lu X, Li L, T. Nonferr. Metal. Soc. 2009; 19 (6) :1556-1561.

[13] Pokhmurs'kyi V, Dovhunyk V, Sydorak I, Mater. Sci+. 2002; 38 (3): 455-457.

[14] ASM International Handbook Committee, Vol 1 Properties and Selection 10 ed. ohio ASM International®, 1993 (EE.UU).

[15] Mellali M, Grimaud A, Leger A, Fauchai P, Lu J, Asm. Int. 1997; 6(11) : 217-227.

[16] Wang Y, Li C, Ohmori A, Thin. Solid. Films. 2005; 485 (7): 141-147.

[17] Patel K, Doyle C, Yonekura D, James B, Surf. Coat. Tech. 2010; 204 (6): 3567-3572.

[18] Norma ASTM G5-04, Standard Reference test for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements, Pennsylvania (EE.UU): American Society for Testing and Materials, 2004.

[19] Norma ASTM G3-10, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, Pennsylvania (EE.UU): American Society for Testing and Materials, 2010.

[20] Norma ASTM 407-11, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Pennsylvania (EE.UU): American Society for Testing and Materials, 2011.

[21] Lopez E, Flórez O, Ingeniería E Investigación. 2013; 33 (6): 23-28.

[22] Kelly G, Scully R, Shoesmith W, Buchheit G. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. 1ed. New York,: Marcel Dekker, Inc, 2002. (EE.UU).

[23] ASM International. Corrosion Understanding The Basics. 1 ed. Ohio: J.R. Davis Davis & Associates, 2000, (EE.UU).

[24] Jianguo L, Gaoping G, Chuanwei Y, Electrochim. Acta. 2005; 50 (13): 3320-3332.

[25] Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A, Corros. Sci. 2003; 45 (14): 1243-1256.

[26] Stansbury E, Buchanan E. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. 1ed. ASM International®, 2000, (EE.UU).

[27] Pierre R, Handbook of Corrosion Engineering. 1 ed. New York: McGraw-Hill, 1999. (EE.UU)

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

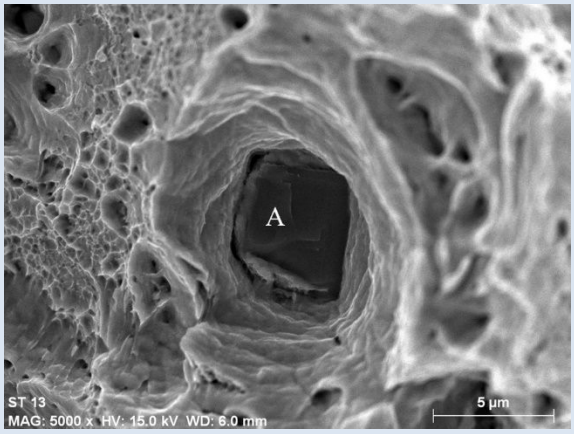
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE UNA SOLDADURA DISÍMIL DE ACEROS INOXIDABLES 316L/AL–6XN

Roberto Briones[1], *Alberto Ruíz*[1*], *Carlos Rubio*[2], *Hector Carreon*[1]

1: Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Av. Francisco J. Mujica S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 58030, Morelia, Michoacán, México.

2: Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Av. Playa Pie de la Cuesta No. 702. Desarrollo San Pablo. Querétaro, Qro. México.

**e-mail: alruiz@umich.mx*



RESUMEN

Debido a las excelentes propiedades, el acero inoxidable AL-6XN se ha propuesto como una alternativa para reemplazar al acero inoxidable 316L en la reparación de componentes y tuberías usados en plantas generadoras de energía. Por lo tanto, un profundo entendimiento del comportamiento de soldaduras disímiles es necesario. En esta artículo, se investigan la microestructura y las propiedades mecánicas de una unión disímil hecha de aceros inoxidables AL-6XN y 316L unidos con el proceso de arco de tungsteno con gas (GTAW) utilizando microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB), ensayos de tensión, análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y mediciones de microdureza. Se realizó un análisis del modo de fractura de las probetas de tensión. Los resultados de tensión muestran que los especímenes de la unión soldada presentan mayor resistencia a la tensión, la fractura ocurre en la zona afectada térmicamente (ZAT) del acero inoxidable 316L. El análisis microestructural muestra la presencia de pequeñas inclusiones de titanio en la ZAT del acero 316L.

Palabras Claves: Tamaño de grano, austenita, acero inoxidable, superaustenítico.

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF A DISSIMILAR AL-6XN/316L STAINLESS STEELS WELDED JOINT

ABSTRACT

Due to its excellent properties, the AL-6XN stainless steel has been proposed as an alternative to replace 316L stainless steel during the repair of components and pipelines used in power plants. Therefore, a deep understanding of the behavior of dissimilar welded joints is needed. In this paper, the microstructure and mechanical properties of a dissimilar joint between AL–6XN and 316L stainless steels welded by the Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) process are investigated using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), tension test, analysis of X-rays dispersive energy (EDX) and microhardness measurements. An analysis of the fracture mode of the tension samples was performed. Tension test results show that welded samples exhibit higher strength, fracture occurs in the heat affected zone (HAZ) of the 316L stainless steel. Microstructural analysis shows the presence of small precipitated titanium particles in the HAZ of the 316L stainless steel.

Keywords: Grain size, austenite, stainless steel, superaustenitic.

Recibido: 02-08-2013 ; **Revisado:** 26-09-2013

Aceptado: 22-11-2013 ; **Publicado:** 12-16-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 306-315

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, un gran número de procesos industriales y de generación de energía requieren procesos de reparación y/o substitución de componentes debido a que se encuentran en ambientes altamente corrosivos o erosivos. Dependiendo de las exigencias del componente, la reparación puede involucrar la sustitución del acero en cuestión por uno de los aceros de nueva generación más resistentes a estos fenómenos. En cualquiera de los dos casos la reparación se hace por medio de algún proceso de soldadura por fusión. La implicación directa de esto es que la unión soldada debe de cumplir con características mecánicas que garanticen el buen desempeño del componente una vez que éste es puesto en operación. Por otra parte, las soldaduras disímiles son ampliamente usadas para unir metales diferentes en una estructura. Estas uniones pueden ser resultado de una necesidad de diseño o de un proceso de reparación. Varios estudios han sido desarrollados para estudiar la respuesta mecánica, las características microestructurales, el efecto de esfuerzos residuales y la resistencia a corrosión de soldaduras por fusión [1-5].

El acero inoxidable 316L es una aleación usada en manufactura de componentes para reactores nucleares, equipos para generación de energía con combustibles fósiles, refinerías petroquímicas y plantas químicas. Debido a las diferentes aplicaciones, el estudio de la microestructura y sus efectos sobre las propiedades mecánicas de este tipo de aceros inoxidables representa un tema de inmenso interés científico y tecnológico [6].

Recientemente se han propuesto a algunos aceros de nueva generación como el súper austenítico AL−6XN como un candidato ideal para la sustitución o para reparación de componentes o de tuberías que actualmente usan el acero inoxidable 316L. El acero súperaustenítico AL−6XN es un acero inoxidable endurecido por nitrógeno relativamente nuevo. La diferencia clave entre al AL−6XN y otros aceros inoxidables, es que el AL−6XN contiene porcentajes mayores de níquel y de molibdeno. Este tipo de acero exhibe resistencia a ataque intergranular, superior a aquella de los tipos de acero inoxidable 304L y 306L, cuando se sensibilizan; y aproximadamente dos veces el esfuerzo de fluencia al 0.2% de los tipos 304 y 316, mientras mantienen una excelente ductilidad y tenacidad, poseen además mayor resistencia a temperaturas elevadas que los aceros inoxidables estándar de la serie 300 [7].

Si los parámetros de soldadura no son controlados adecuadamente, algunos procesos de soldadura pudieran incrementar la temperatura de la zona afectada por temperatura (ZAT) incrementando el riesgo de formación de nitruros, de carburos $M_{23}C_6$ o de fases intermetálicas tales como fase sigma (σ), la fase chi (χ) y la fase de Laves (η) [8-16].

El propósito de este estudio es emprender una investigación multidisciplinaria para evaluar las principales características microestructurales y mecánicas de una unión disímil AL−6XN/316L. La creciente aplicación del acero superaustenítico AL−6XN y su uso potencial como remplazo de partes dañadas de acero inoxidable 316L requiere un mejor conocimiento de las características microestructurales y de las propiedades mecánicas asociadas a esos metales disímiles. En este trabajo, se analizó la microestructura por medio de MO y MEB, y se investigaron las propiedades mecánicas como resistencia a la tensión y mediciones del número de dureza Vickers de ambos materiales base y de la unión soldada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Soldadura

El desarrollo experimental se realizó tomando como material de estudio dos segmentos de tubería de 6 pulgadas de diámetro exterior nominal, uno de éstos segmentos de acero inoxidable 316L con 6.4 mm de espesor y el otro segmento de acero superaustenítico AL−6XN de 7.7 mm de espesor. Las composiciones químicas de ambos materiales base y del material de aporte se muestran en la tabla 1. En el acero inoxidable 316L se encontraron cantidades residuales de nitrógeno (0.04% en peso).

Para la unión de dichos segmentos se utilizó el proceso de soldadura GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) utilizando tres pasadas. Como material de aporte se utilizaron electrodos con clasificación AWS ERNiCrMo3 de 2.4 mm de diámetro. El gas de protección utilizado fue argón de pureza comercial (99.995%), el cual se aplicó de la siguiente manera: un flujo de 7 litros por minuto se utilizó en la antorcha de soldadura y un flujo de 25 litros por minuto fue suministrado al interior de la

©2014 Universidad Simón Bolívar

tubería como gas de respaldo. El voltaje usado fue de 10 voltios y una corriente de 70 amperios con una velocidad de avance del electrodo de 120 mm/min.

Tabla 1. Composiciones químicas de los materiales base y del metal de aporte (% peso).

Elemento	*C*	*Mn*	*Si*	*S*	*P*	*Cr*	*Ni*	*Mo*	*Ti*	*Cu*	*Nb*
AISI 316L	0.037	1.709	0.525	0.011	0.028	16.45	10.19	2.072	0.017	0.143	0.005
AL–6XN	0.025	0.650	0.437	0.004	0.026	20.85	25.37	4.979	0.005	0.220	0.016
ERNiCrMo3	0.015	0.050	0.050	0.003	0.006	22.06	64.38	8.92	0.249	0.013	3.66

La preparación de la junta fue a tope con bisel en V, con un ángulo de abertura de 70º, con una separación de raíz de 3.18 mm y una altura de raíz de 1.59 mm, como se observa en la Figura 1.

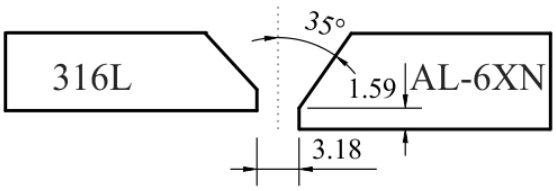


Figura 1. Representación esquemática de la preparación de junta.

2.2 Análisis de la microestructura

Para realizar el estudio de la microestructura resultante en la unión soldada AL-6XN/316L se realizaron cortes en el material base, metal de soldadura y la unión soldada. Dichos cortes se prepararon de acuerdo a las técnicas convencionales de metalografía utilizando desbaste con papel abrasivo y pasta de diamante.

El reactivo utilizado para revelar la microestructura fue Gliceregia, producido con una composición de 15cc HCl, 10cc Glicerina y 5cc. HNO_3. Dependiendo del material, los tiempos de aplicación del ataque oscilaron desde los 10 minutos hasta los 50 minutos ya que dicho ataque se realizó por frotamiento y aplicándolo progresivamente por regiones en el caso de la unión soldada debido a las diferentes composiciones químicas de los materiales de ésta.

Las imágenes fueron obtenidas utilizando un microscopio óptico Nikon modelo EPIPHOT 300 así como un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6400. El contraste y el brillo de las imágenes fueron ajustados mediante software para resaltar las características más importantes de la microestructura. La medición del tamaño de grano austenítico se ha realizado usando la norma ASTM E112-96 usando el método de intersección.

2.3 Ensayo de tensión

Para el ensayo de tensión se maquinaron probetas cuyas dimensiones se muestran en la Figura 2. Las probetas fueron obtenidas en la dirección transversal a la soldadura la cual corresponde a la dirección de laminación de las placas usadas en la fabricación de la tubería. El equipo utilizado fue una máquina servohidraúlica MTS Modelo 810. Las probetas con metal de soldadura fueron maquinadas de manera que el metal de soldadura se encontrara al centro de la probeta. El ensayo de tensión, se realizó a temperatura ambiente con una velocidad de deformación de 1 mm/min y con una longitud calibrada del extensómetro de 25.4 mm.

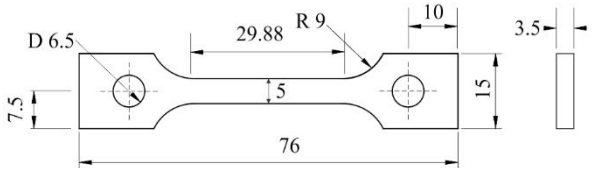


Figura 2. Dimensiones de las probetas de tensión utilizadas (cotas en mm).

2.4 Microdureza

La microdureza del material de estudio fue obtenida utilizando un durómetro vickers digital marca Nanovea Series, seleccionando una carga de 1 kg. Se obtuvieron perfiles de microdureza en tres niveles diferentes a través del espesor, como se muestra en la Figura 3. Las mediciones fueron tomadas después de aplicar un ligero ataque químico que permitió revelar la línea de fusión de la unión soldada. La distancia entre mediciones fue de 0.5

©2014 Universidad Simón Bolívar

mm y se realizaron desde la línea central del metal de soldadura con una longitud total de 50 mm cumpliendo con las recomendaciones de la norma ASTM E384-99. La separación entre cada una de las líneas de los perfiles de dureza es de aproximadamente 1.5 mm hacia arriba y hacia abajo del perfil central.



Figura 3. Macrografía mostrando el lugar de las mediciones de microdureza en la unión soldada.

2.5 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron usando un difractómetro de rayos X Siemens D5000 con radiación CuKα a una muestra de acero 316L en condición de recibido y a una muestra de la unión disímil cortada de tal forma que la ZAT de acero inoxidable 316L fue la superficie expuesta a la radiación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

La Figura 4 muestra una imagen completa de la unión soldada formada a partir de una serie de imágenes tomadas a 50 magnificaciones de diferentes regiones unidas usando un software espacializado. En ellas, se pueden distinguir claramente seis regiones microestructurales: 1) región superficial del material base 316L, 2) región central material base 316L, 3) ZAT 316L, 4) metal de soldadura y 5) ZAT AL-6XN y 6) metal base AL−6XN.

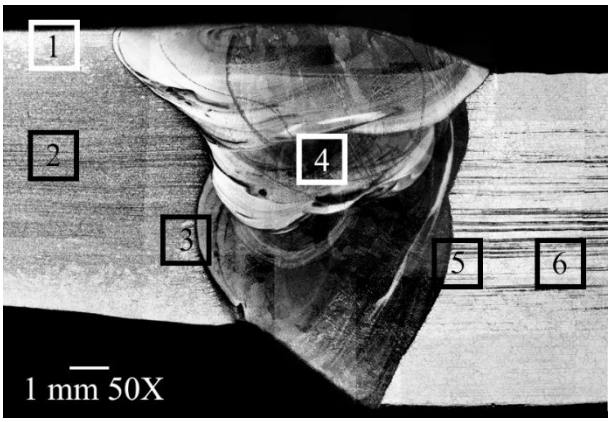


Figura 4. Microestructura de la sección transversal de la unión soldada.

La Figura 5a), a 100X muestra una micrografía del material base 316L que se encuentra en una región próxima a la superficie, puede observarse una microestructura compuesta de granos equiaxiales de austenita con un tamaño de grano promedio de 110.8 µm que es mayor al tamaño de grano de 29.7 µm de la región central como se observa en la Figura 5b). Sung-Il Kim y colaboradores encontraron que en el caso del acero 316 hay una variación en el tamaño de grano de la austenita localizada cerca de las superficies de las placas que están en contacto con los rodillos de laminación; esta variación en el tamaño de grano es del orden de 60-80% más grande que en el interior del material. Esta diferencia puede ser debida a una diferencias en la velocidad de deformación y temperatura a través del espesor del material durante el proceso de deformación y subsecuentemente a fracciones volumétricas de recristalización diferentes en cada punto [17]. Se ha observado además, que con un tamaño de grano más pequeño, se obtienen valores mayores en la resistencia a fluencia, de resistencia a la tensión y de dureza, y menores valores para los alargamientos. El efecto de límites de grano juega un papel importante, ya que son considerados defectos cristalinos, que frenan el movimiento de dislocaciones [17, 18].

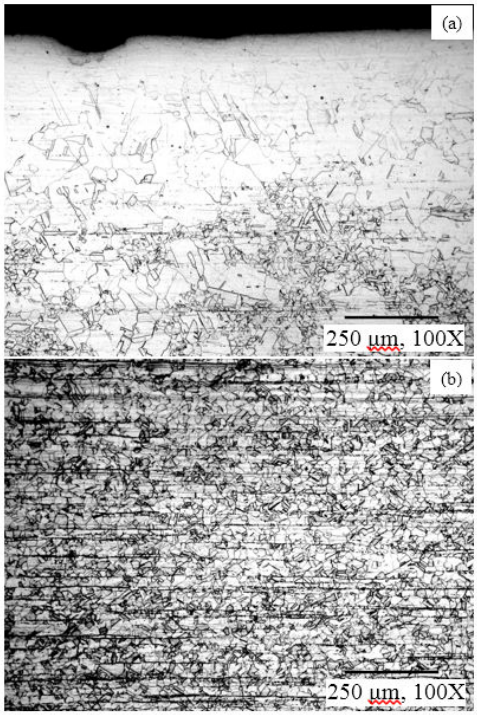


Figura 5. Micrografías metal base 316L a) región superficial, b) región central.

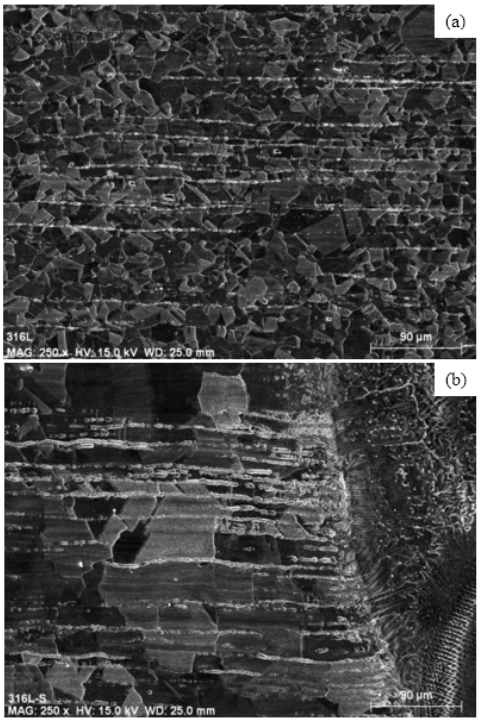


Figura 6. a) Micrografías del metal base 316L. b) Micrografías ZAT metal base 316L.

La Figura 6a) a 250X se obtuvo mediante MEB y muestra el metal base del acero inoxidable 316L donde se observa que debido al proceso de fabricación se presentan bandas de ferrita δ residual orientadas en la dirección de laminación. Se ha reportado que esta ferrita resulta de la segregación principalmente de cromo (que es un promotor de ferrita) durante la solidificación y tratamiento termomecánico [9].

También, ha sido reportado que en este tipo de acero y dependiendo del proceso termomecánico, la fracción volumétrica de ferrita δ residual oscila entre el 2 y 3% [9]. La Figura 6b) muestra con gran detalle que en la región donde se depositó el primer cordón de soldadura (zona 3 de la Figura 4), existe una región de crecimiento de grano en la ZAT del acero inoxidable 316L. Esta región presenta granos austeníticos con un tamaño aproximado de 71.3 µm, lo cual hace evidente el efecto del aporte térmico en la unión soldada. Es sabido que el efecto del endurecimiento por deformación desaparece por completo en la zona de fusión y es parcialmente disminuido en la ZAT debido a la recristalización y al crecimiento de grano [19].

Mientras más cercano a la línea de fusión, más altas serán las temperaturas alcanzadas y más tiempo permanecerá el material sobre la temperatura de recristalización efectiva; ocasionando un crecimiento de grano y una disminución en el endurecimiento por deformación [19]. También, se observa en la Figura 6b), que la microestructura en la ZAT del acero inoxidable 316L muestra un incremento en el tamaño de las bandas de ferrita δ, esta diferencia es notoria si se compara con una imagen obtenida del material base sin soldar, como puede observarse en la Figura 6a) a 250X. El aumento en la cantidad de ferrita δ es corroborado en la Figura 7 que muestra los patrones de DRX de las dos muestras de acero inoxidable 316L. El espectro superior corresponde a la ZAT y el inferior corresponde al del material base. La intensidad del pico de ferrita δ de la ZAT es ligeramente mayor al del material base 316L lo cual indica una mayor cantidad de ferrita δ. El aumento de ferrita δ cercano a la línea de fusión ha sido reportado y atribuido al calor generado en soldaduras por fricción de acero inoxidable AISI 316L [20].

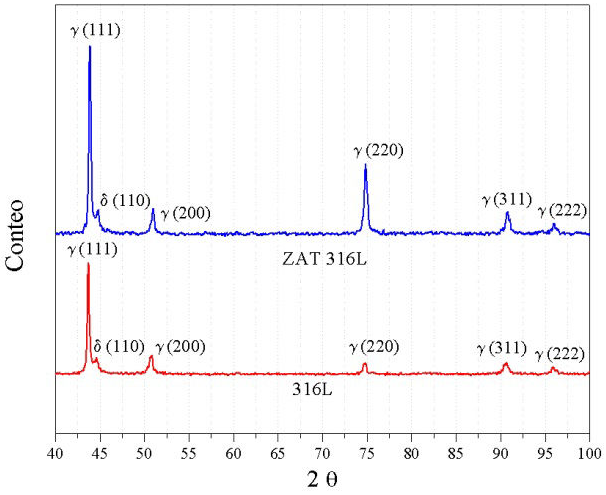


Figura 7. Patrones de difracción de la ZAT del acero 316L y del material base.

Los aceros inoxidables austeníticos, usualmente formarán ferrita δ cuando son calentados a temperaturas justo debajo de la temperatura de solidus. El grado de formación de ferrita δ es normalmente bajo ya que la transformación de austenita a ferrita es relativamente lenta esto aunado a que el ciclo térmico en la ZAT es normalmente bastante rápido [9]. La presencia de una mayor cantidad de ferrita δ puede deberse a que esta fase crece por un proceso de difusión del cromo, este tipo de difusión ha sido reportada en experimentos

©2014 Universidad Simón Bolívar

utilizando trazadores de isotopos de cromo ^{51}Cr, donde se encontró que la difusión en la frontera de grano es dominante en temperaturas por debajo de 760 °C y que la difusión en el red cristalina es dominante por arriba de esta temperatura [21]. La presencia del cromo es corroborada en la Figura 8, mediante un microanálisis por medio de EDX con lo cual se obtuvieron los perfiles de los elementos cromo y níquel que estabilizan la ferrita y la austenita respectivamente [8, 9]. Las bandas de ferrita δ localizadas en la ZAT del acero 316L poseen mayores contenidos de cromo y un decremento de níquel. Para corroborar esto, también se realizó un análisis de EDX en el punto mostrado por la flecha en la Figura 9a). La Figura 9b) muestra un EDX de la ferrita δ. La Tabla 2, muestra la composición de la austenita y de la ferrita δ.

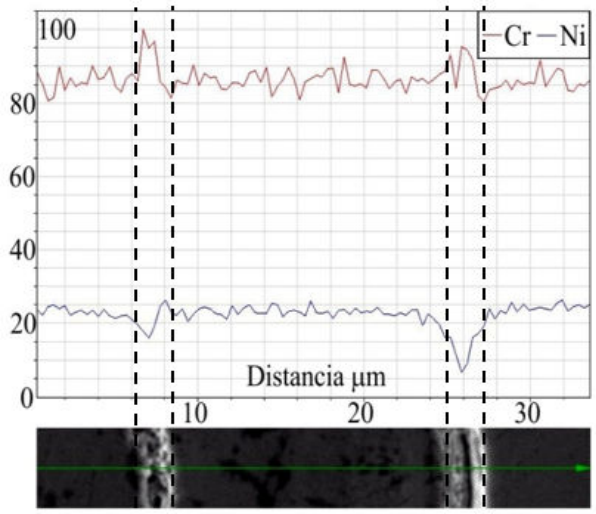


Figura 8. EDX de la ZAT del acero inoxidable 316L mostrando bandas de ferrita (claro) y la austenita (oscuro).

Tabla 2. Composiciones químicas de la ferrita δ

Elemento	*Series*	*% peso.*	*% atómico*
Carbono	K	1.565	6.861
Cromo	K	19.219	19.469
Manganeso	K	1.533	1.470
Hierro	K	68.178	64.302
Níquel	K	5.985	5.371
Molibdeno	K	3.072	1.687
Silicio	K	0.448	0.841
	Suma:	100	100

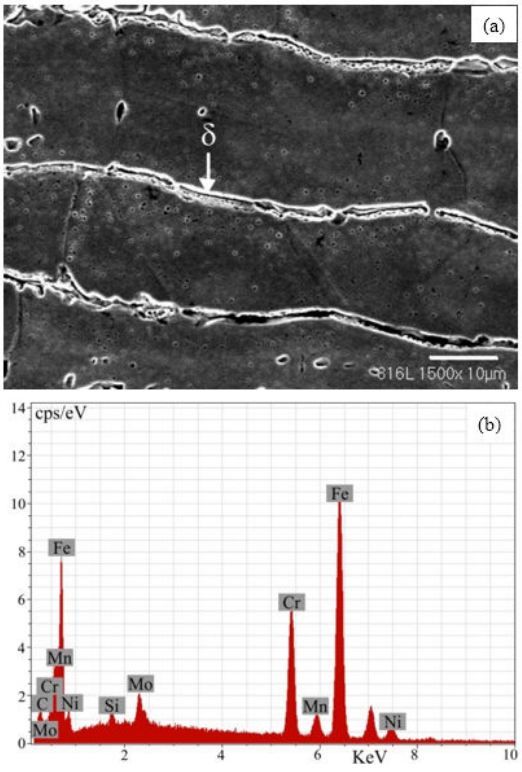


Figura 9. a) Micrografías de la ZAT metal base 316L. b) Resultados de EDX de la ferrita δ.

En las micrografías de la Figura 10 a 200X, se observa a detalle la microestructura del metal de soldadura en la zona 4 de la Figura 4. Ésta, presenta una estructura completamente austenítica con un modo de solidificación tipo A, caracterizado por una apariencia de célula Fig. 10a) y de dendrita Fig. 10b). Estas microestructuras son producto de las diferencias de temperatura y composición durante la solidificación [19, 22]. Además, de acuerdo a la composición del 316L y del AL-6XN el porcentaje en peso de Cr_{eq} es 19.31 y 26.49 y el de Ni_{eq} es 12.16 y 24.65 respectivamente; la microestructura coincide con lo que predicen los diagramas de constitución de aceros inoxidables como el diagrama de Schaeffler o el diagrama WRC-1992 utilizados para predecir el balance de fases y el contenido en ferrita de aceros inoxidables a partir de la composición química de la aleación [23, 24]. Por otra parte el alto contenido de níquel (64.38 % peso) del metal de aporte estabiliza aún más la austenita[9].

Aumentando el número de amplificaciones a 3,500X, en la ZAT del acero inoxidable 316L se observa la presencia de inclusiones como puede

evidenciarse en la Figura 11a). La Figura 11b) muestra un EDX de una de estas inclusiones confirmando la presencia de Ti con pequeñas cantidades de N disuelto en ellas. Se ha reportado que la principal causa de formación de este tipo de precipitados es la baja solubilidad del Ti en la austenita en los sistemas de aleaciones Fe-Cr-Ni [8] y que las partículas de nitruro de titanio presentan una forma geométrica de cubo o rombo [25].

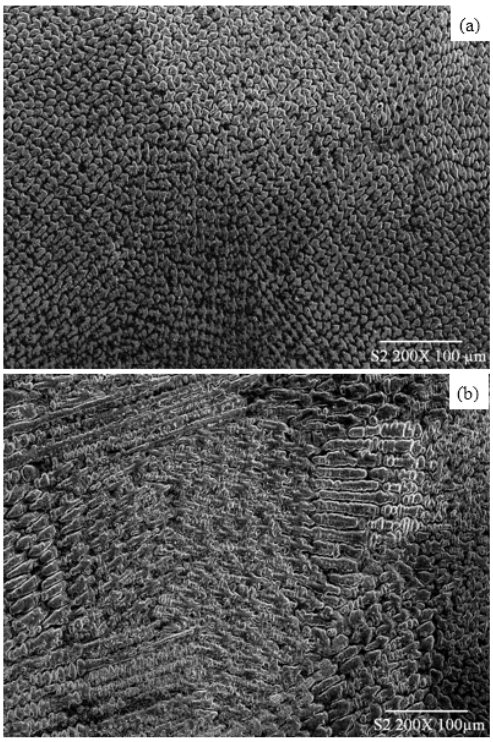


Figura 10. Microestructuras del metal de soldadura. a) celular, b) dendrítica.

La Figura 12a), muestra la microestructura del acero inoxidable super austenitico AL-6XN, el cual presenta una estructura austenitica de granos equiaxiales con un tamaño promedio 108.5µm, Los ciclos térmicos del proceso de soldadura tienen un efecto mínimo en la microestructura ya que como se nuestra en la Figura 12b) no se observa crecimiento de grano en la ZAT como ocurren en el caso del acero 316L.

3.2 Microdureza

La distribución de microdureza en la unión soldada AL–6XN/316L se muestra en la Figura 13. Estos perfiles son obtenidos a diferentes profundidades a través del espesor de acuerdo a la Figura 3. Para el caso del acero inoxidable AL–6XN, los resultados indican que independientemente de la distancia, los valores de microdureza se mantienen aproximadamente constantes 175-185 HV_1 tanto en el metal base AL-6XN como en la ZAT. De acuerdo al análisis microestructural de la Figura 12a) y 12b) el tamaño de grano de la ZAT y el metal base de este acero no cambia significativamente, por lo que, es de entenderse que la dureza no cambie notoriamente. En el metal de soldadura, la microdureza se incrementa hasta valores de 225-240 HV_1 mostrando una mayor dispersión de valores debido a la estructura heterogénea del metal de soldadura. Tanto Padilha y colaboradores, como Kozuh y colaboradores han reportado que el contenido elevado de cromo en el metal aporte de la soldadura, así como la presencia de niobio incrementan la dureza de las soldaduras de aceros inoxidables 316L [8, 26]. Por otra parte, en el lado del acero 316L la microdureza disminuye gradualmente a partir de la línea central del metal de soldadura hasta una distancia de 14 mm, donde se exhibe una microdureza de 165-175 HV_1 correspondiente a la del metal base 316L.

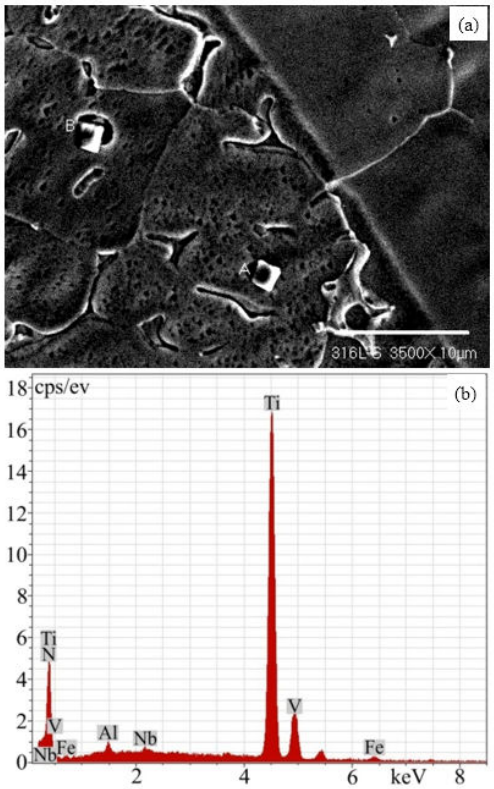


Figura 11. a) Micrografía mostrando dos inclusiones encontradas en la ZAT del acero 316L, b) EDX de la inclusión A.

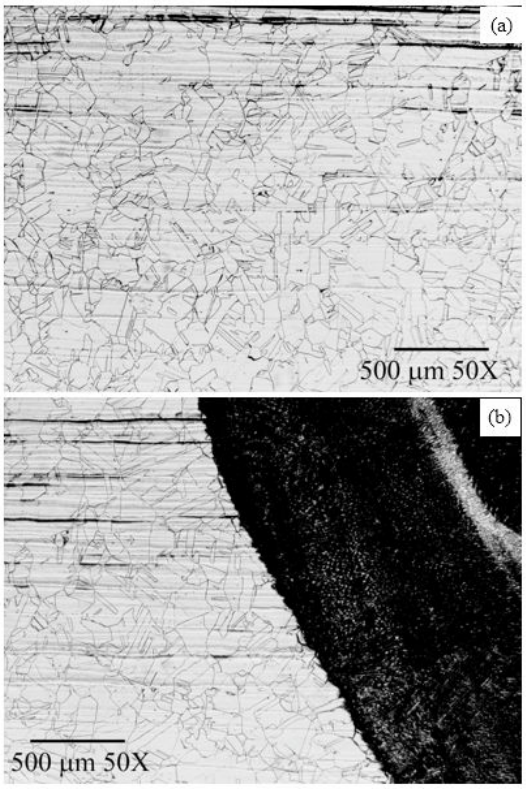


Figura 12. Micrografías metal base AL-6XN región central.

Es importante observar que en el metal base del acero 316L hay cambios importantes en la dureza tanto en la parte superior N1 a una distancia del centro del cordón de 8 a 11 mm; e inferior N3 a una distancia de 14 a 16 mm del centro del cordón; esto puede deberse en gran medida a que las mediciones N1 y N3 están a aproximadamente a 1.2 mm de cada superficie respectivamente y como se mencionó anteriormente, debido al proceso de fabricación, el acero 316L muestra variaciones importantes en el tamaño de grano en las superficies superior e inferior en distancias de hasta aproximadamente 1 mm de cada superficie (ver Fig. 5).

Cabe mencionar que la profundidad en la que varía el tamaño de grano no es constante y puede aumentar o disminuir; por lo que es posible que algunos puntos de dureza estén medidos en esta zona de variación del tamaño de grano. Como puede observarse, existen cambios en microdureza de la ZAT en función de la profundidad en la que es medida, el hecho de que la dureza cambie en función del espesor del tubo, se atribuye a los cambios microestructurales causado por los diferentes aportes térmicos suministrados durante el depósito de los tres cordones de soldadura. Analizando la dureza N1, se puede apreciar que en promedio la dureza de la ZAT es muy similar a la del metal base del 316L, esto se debe a que esta zona recibe un menor aporte térmico debido a que es mayormente afectada por el calor aportado durante el deposito del último cordón.

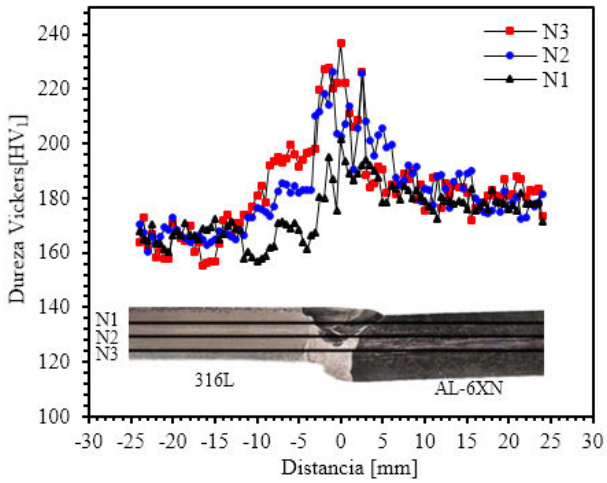


Figura 13. Perfiles de microdureza en tres profundidades a lo largo del espesor de la unión soldada.

Por otra parte, en la ZAT del nivel N3, existe un aumento considerable de dureza, en la zona N3 se presenta un mayor crecimiento de grano producto del efecto del aporte térmico del depósito de los tres cordones de soldadura; pero al mismo tiempo existe la presencia de una mayor cantidad de ferrita δ como se observa en la Figura 6b) la cual es rica en cromo y por lo tanto más dura.

3.3 Resistencia mecánica

Se realizaron ensayos de tensión en tres series de muestras, las primeras dos series fueron obtenidas cortando dos probetas de tensión de la parte central de cada metal base y la tercer serie de probetas fue preparada cortando cuatro probetas de tensión de la parte central de la unión soldada. La Tabla 3, muestra los resultados promedio del valor del módulo de Young axial, la resistencia a la fluencia y a la tensión. La Figura 14, muestra una vista macroscópica de una parte de una probeta de tensión de la unión soldada correspondiente al lado del acero AL–6XN. En ella se enmarca en líneas punteadas el cordón de soldadura. Puede observarse que la probeta fracturó en la ZAT del material base 316L formando un plano perpendicular a la aplicación de la fuerza. De los resultados del ensayo

©2014 Universidad Simón Bolívar

de tensión puede observarse que en el caso de las probetas de soldadura presentan un incremento en el esfuerzo de fluencia y la resistencia a tensión respecto a los valores del metal base 316L. En todas las probetas correspondientes a la unión soldada, la fractura se presentó preferentemente en la ZAT del acero 316L.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de tensión de ambos materiales base y de la unión soldada.

	316L	*AL–6XN*	*Unión Soldada*
Módulo de Young [MPa]	196	185	194
Esfuerzo de fluencia [MPa]	410	508	500
Resistencia a tensión [MPa]	675	798	713

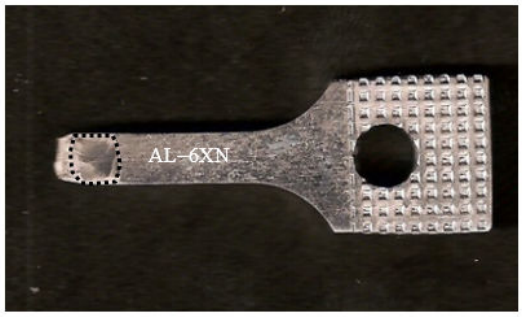


Figura 14. Macrografía probeta fracturada a tensión.

La Figura 15 a 5,000X, muestra la región central de la superficie de fractura de una de las probetas de la unión soldada sometidas al ensayo de tensión, dicha probeta fracturó en la ZAT del material base 316L. La superficie de fractura muestra una estructura formada por microhuecos la cual está relacionada a un modo de fractura dúctil [27]. También se observa una inclusión con superficie facetada encontrada en la superficie de fractura de la ZAT del 316L. Existe evidencia experimental que indica que teniendo en cuenta que una inclusión se rompe debido a la deformación plástica de su alrededor; por lo que, en este punto una micro grieta puede ser tratada como una grieta Griffith y si, el esfuerzo al frente de la micro grieta es suficiente, la grieta se propagará [28]. Utilizando este enfoque, se han hecho cálculos que dan como resultado un diámetro de partícula de 8.8 µm, con lo que se puede concluir que tamaños relativamente pequeños de partículas pueden generar una micro grieta. En nuestro caso tenemos partículas de aproximadamente 9 µm. De esto se puede concluir que estas partículas son una causa importante en el inicio de la fractura en la ZAT del acero inoxidable 316L y esta fractura se caracteriza por la nucleación, crecimiento y coalescencia de micro huecos.

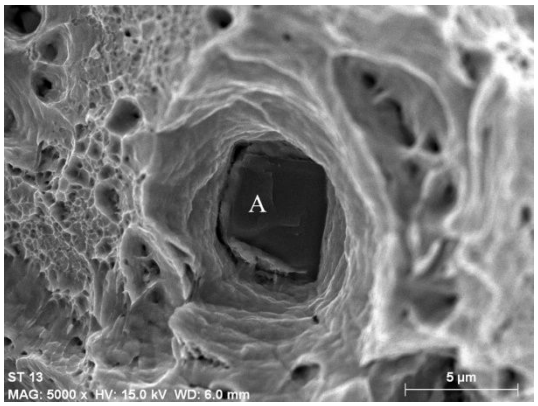


Figura 15. Fractrografía obtenida por MEB, ZAT del material base 316L.

4. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio de las características microestructurales, de la microdureza y las propiedades mecánicas de una unión disímil de aceros inoxidables grado 316L y AL–6XN. De los resultados de la investigación se tienen las siguientes conclusiones:

Las probetas de soldadura disímil producida exhiben una resistencia a la tensión mayor que la resistencia a la tensión de las probetas de acero inoxidable 316L y similar a la de probetas de acero inoxidable súper-austenítico AL–6XN.

Los resultados de microdureza del metal de soldadura son significativamente superiores a los de los metales base debido a la heterogeneidad de la microestructura. Los valores de dureza en la ZAT del acero inoxidable 316L varían en función del espesor y se ven afectados por los cambios microestructurales que sufre este acero por efecto de los diferentes aportes térmicos.

Los ciclos térmicos promueven el crecimiento de las pequeñas cantidades de la ferrita δ residual en la ZAT del acero 316L, esto afecta considerablemente la microdureza a diferentes profundidades del espesor de la unión soldada.

También se encontró que los ciclos térmicos

©2014 Universidad Simón Bolívar

promueven el crecimiento de inclusiones presentes en el material base. El análisis de EDX de las inclusiones encontradas en la ZAT del material base 316L muestra contenidos de Ti y N. De acuerdo a un análisis de mecánica de la fractura se infiere que las inclusiones encontradas en la superficie de fractura contribuyen significativamente al proceso de fractura mediante un proceso de nucleación, crecimiento y coalescencia de micro huecos.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y CIDESI con financiamiento del CONACYT México bajo el proyecto CB-2010-01-152406. Los autores también desean agradecer al CONACYT México por el apoyo del estudiante Roberto Briones Flores durante sus estudios de doctorado.

6. REFERENCIAS

[1]. Zhu ML, Xuan FZ. Mater. Design 2010; 31:3346-3352.

[2]. Huang CC, Liu RF. Int. J. Pres. Ves. Pipi. 2012; 90–91:77-83.

[3]. Falat L, Svoboda M, Výrostková A, Petryshynets I, Sopko. M. Mater. Charact. 2012; 72:15-23.

[4]. Silva CC, de Miranda HC, de Sant'Ana HB, Farias JP. Mater. Charact. 2009; 60:346-352.

[5]. Tomashchuk I, Sallamand P, Andrzejewski H, Grevey D. 2011;19:1466-1473.

[6]. Puchi-Cabrera ES, Saya-Gamboa RA, La Barbera-Sosa JG, Staia MH, Ignoto-Cardinale V, Berríos-Ortiz JA, Mesmacque G. Rev.Metal. 43 (3) 2009; 23:778-788.

[7]. Nemat-Nasser S, Guo WG, Kihl DP. J. Mech. Phy. Solids. 2001; 49:1823-1846.

[8]. Padilha AF, Rios PR. ISIJ Inter. 2002; 42:325-37.

[9]. Lippold JC, Kotecki DJ. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. 1ra ed: John Wiley & Sons, Inc. 2005; p. 20, 21, 147,154, 165.

[10]. Heino S. METALL MATER TRANS A Metall. Mater. Trans. A. 2000; 31:1893-1905.

[11]. Wasnik DN, Dey GK, Kain V, Samajdar I. Scripta Mater. 2003; 49:135-141.

[12]. Lee T-H, Kim SJ, Jung YC. Metall. Mater. Trans. A. 2000; 31:1713-1723.

[13]. Phillips N, Scott Chumbley L, Gleeson B. J. Mater. Eng. Perform. 2009; 18:1285-93.

[14]. Popov A, Bannikova A, Belikov S. Precipitation of the sigma phase in high-alloy austenitic chromium-nickel-molybdenum alloys. The Physics of Metals and Metallography. 2009;108:586-92.

[15]. Li X, Yan Q, Ma R, Wang H, Ge C. Front. Ener. Power Eng China. 2009; 3:193-197.

[16]. Vander Voort GF. Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels: ASM International; 1991.

[17]. Kim SI, Lee Y, Jang BL. Mater. Sci. Eng. A. 2003; 357:235-239.

[18]. Martínez MA, Ordieres J, Botella J, Sánchez R, Parra R. Rev. Metal. 2005; 2005:64-68.

[19]. Kuo S. Welding Metallurgy. 2da Ed.: John Wiley & Sons Inc.; 2003; p. 347-349.

[20]. Bhamji I, Preuss M, Threadgill PL, Moat RJ, Addison AC, Peel MJ. Mater. Sci. Eng. A. 2010; 528:680-690.

[21]. Daruvala HS, Bube KR. Mater. Sci. Eng. 1979; 41:293-295.

[22]. David SA, Vitek JM. Inter. Mater. Rev. 1989; 34:213-245.

[23]. Anderson TD, Perricone MJ, DuPont JN, Marder AR. Weld. J. 2007:281-292.

[24]. Korinko PS, Malene SH. Pract. Fail. Anal. 2001; 1:61-8.

[25]. Tsai KV, Maksimkin OP, Turubarova LG. Phys. Metals Metall. 2007; 103:284-291.

[26]. Kozuh S, Gojic S, M. Kosec L. Kov. Mater. 2009; 47:253-62.

[27]. Anderson TL. Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 2da Ed. CRC Press INC; 1995.

[28]. Knott JF. Fatigue Fract. Eng. Mat. Struct. 2006; 29:714-724.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

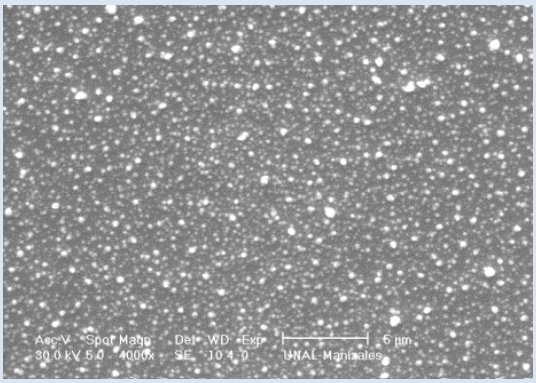
STRUCTURAL CHARACTERIZATION, OPTICAL RESPONSE, AND CORROSION RESISTANCE OF BISMUTH COATINGS

José E. Alfonso[1,], Jhon J. Olaya[2], María F. Ortiz[2]*

1: Grupo de Ciencia de Materiales y Superficies, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997 Bogotá, Colombia.

2: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997 Bogotá, Colombia.

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



ABSTRACT

We present the results obtained from the deposition of nanostructure bismuth coatings through DC pulsed unbalanced magnetron sputtering. The Bi coatings were deposited simultaneously on common glass, silicon, and Ti6AL4V substrates in order to evaluate the optical properties, morphology, and microstructure as a function of the pulsed frequency deposition, and to establish the relationship between these properties and corrosion resistance. The microstructure was evaluated via X-ray diffraction (XRD), and the morphology of the coatings was evaluated through scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Optical properties were characterized through absorbance and transmittance spectra. The XRD analysis indicated that the coatings are polycrystalline. The SEM micrographs showed that the coatings are grown as droplets form. AFM revealed roughness values from 20.0 to 28.8 nm. Finally, from the optical measurements, it was possible to establish the band-gap energy of the Bi coatings.

Keywords: pulsed unbalanced magnetron sputtering, bismuth coatings, corrosion, band gap energy.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, RESPUESTA ÓPTICA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BISMUTO

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el depósito de recubrimientos nanoestructurados de Bi obtenidos mediante pulverización pulsada con magnetrón desbalanceado. Los recubrimientos de Bi fueron depositados simultáneamente sobre sustratos de vidrio común, silicio y Ti6Al4V para evaluar las propiedades ópticas, morfología y microestructura en función de la frecuencia del pulso y para establecer la relación entre estas propiedades y la resistencia a la corrosión. La estructura fue evaluada por difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA). Las propiedades ópticas fueron caracterizadas mediante espectros de absorbancia y transmitancia: El análisis de DRX indican que los recubrimientos son policristalinos. Las micrografías de MEB muestran que los recubrimientos crecen en forma columnar y gotas en la superficie. Los estudios de AFM mostraron rugosidades desde 20.0 a 28.8 nm. Finalmente, mediante las medidas ópticas fue posible establecer la brecha de energía de los recubrimientos de Bi.

Palabras clave: Pulverización pulsada desbalanceada, recubrimientos de bismuto, corrosión, brecha de energía.

Recibido: 11-12-2012 ; **Revisado:** 12-08-2013

Aceptado: 11-12-2013 ; **Publicado:** 12-12-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 316-323

1. INTRODUCTION

Some authors have recently reported that bismuth is a highly anisotropic semi-metal belonging to group V [1-2] with a rhombohedral A7 crystalline structure (2 atoms per unit cell), which is typical of this group. This structure can also be described as a pseudo-cubic cell [3-4] with one atom per unit cell [5].

Moreover, Bi exhibits a thermal conductivity that is approximately one order of magnitude lower than that of typical metals, a small density of states at the Fermi level [6], a low carrier concentration, and a small effective mass (m*) [7-8]. These properties allow it to be used in various applications, such as thermoelectric devices [9], which exploit its large magnetoresistance [10] and as a reference electrode for detecting heavy metals [11-12]. Another interesting property exhibited by Bi is the transformation of films of this semi-metal into semiconductors at a critical thickness of approximately 30 nm. These films can be deposited using different techniques, such as laser pulsed deposition [1, 13], RF and DC sputtering [9, 14], and thermal evaporation [15]. Moreover, it is important to note that various authors have reported that when the coatings are deposited through physical vapor deposition (PVD) techniques, the crystalline structure and the morphology of the Bi coatings depend on such deposition parameters as the temperature of the substrate [16], the potential applied to the target [17], the ion beam energy [18], and the rate at which energy is released when the films are deposited by ion beam bombardment [19-20]. In DC sputtering, these parameters can be controlled by applying positive pulses between the substrate and the target [21], which improves film density [19, 22-23]. Similar results have been reported regarding metallic coatings (Al, Ti [24], copper [25]) and metalloid silicon targets [26] grown in an argon atmosphere.

In the present study, we investigated the microstructure, optical properties, and corrosion resistance of Bi coatings as a function of the frequency applied at the substrate using the pulsed DC sputtering technique, with the aim of evaluating its potential applications in the optical field and corrosion protection in a biological environment.

2. EXPERIMENTAL PART

Bismuth thin films were deposited simultaneously on Si [100], common glass, and Ti6Al4V alloy substrates using an unbalanced magnetron sputtering (UBM) instrument from Gencoa. The coatings on the substrates were deposited using a metallic bismuth target (99.99%) in an Ar (99.999%) atmosphere. The distance from the substrate to the target was 50 mm. The base pressure in the deposition chamber was 8 X 10^{-4} Pa, and the working pressure was 0.5 Pa, with an Ar flow of 9 sccm. The discharge power for all samples was held constant at 68 W, and the variable parameter of the deposition process was the pulse frequency (0, 40, and 80 kHz). The Bi thin films were deposited without intentional heating. The deposition time was adjusted to obtain a thickness of approximately 400 nm for all coatings.

XRD analysis was carried out with an X-PertPro Panalytical instrument in the Bragg Brentano configuration working at a current of 40 mA and voltage of 45 kV and using the K cooper monochromatic line (1.5409 A). The scanning range was from 20 to 60° with a step size of 0.02° in continuous mode. The surface morphology of the films was studied using a scanning electron microscope (XL 30 ESEM TMP), and micrographs were obtained using a mixture of secondary and backscattered electrons under high vacuum at 30 kV. Deposition rates were determined using a profilometer DEKTAK 150 at a displacement of 20 mm and an applied force of 1 mgf. The optical properties were evaluated through absorbance and transmittance measurements. Spectra were collected over a range of wavelengths between 200-600 nm using a spectrophotometer Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR at a scan speed of 12 nm / min in 0.020 nm steps. The topography of the films was observed with electron microscope equipment JEOL model 4210 JSPM, working in tapping mode. Subsequently 3D images were obtained with the WSxM 4.0 software of the image processor scanning probe microscopy.

Corrosion tests were performed via potentiodynamic anodic polarization using a three-electrode system in a Gamry 600 potentiostat. The samples were placed at the working electrode, and a graphite rod was used as a counter electrode; a calomel-saturated electrode was used as the reference electrode. The electrolyte used was composed of 8.5 g/l NaCl, 0.25 g/l KCl, 0.22 g/l CaCl2, and 0.15 g/l NaHCO3, with a pH value of 7.8±0.1 at room temperature and an

©2014 Universidad Simón Bolívar

exposed area of 0.196 cm2. This solution simulates a physiological saline solution. After 0.45 h of immersion in the corrosive solution, scans were conducted in the −400 to 9000 mV range, having a 20 mV/min potential sweep. Echem Analyst software was used for obtaining corrosion potential (Ecorr) and corrosion current (Icorr) by Tafel's extrapolation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To study the influence of the pulse frequency on the surface morphology and the corrosion resistance, we deposited Bi coatings on Si at different frequencies (0, 40, and 80 kHz). Figure 1 shows the deposition rate for each frequency. The results indicate that the deposition rate decreased with the frequency, and the roughness of the films doesn't show significant changes with the frequency of the deposition. The average thickness of the films was 400 nm.

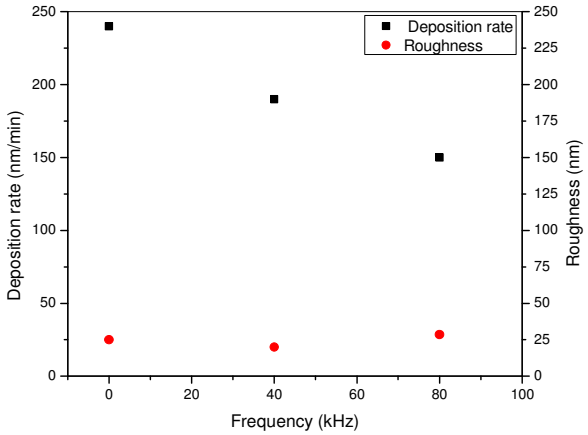


Figure 1. Deposition rate and roughness of Bi coatings as a function of the frequency.

Figure 2 shows the X-ray diffraction pattern of the Bi films deposited at different frequencies. Overall, the films were polycrystalline and exhibited peaks associated with the main planes (003), (012), (104), (015), (113), (202), and (024) corresponding to the rhombohedral phase [27] (PDF 00-005-0519). Hence the XRD pattern exhibits a higher intensity for plane (012). We calculated the ratio of texture to this plane and found the preferential growth direction [012]. Table 1 shows these values along the [012] and [003] directions and at three frequencies. The results obtained indicated that the Bi films are highly oriented along the [012] direction, in agreement with the results of other researchers [15-16, 28]. The reduction in both the thickness and texture of the coatings with the increase in the frequency could be explained by considering the fact that the ion current density increased with the frequency and generated dense plasma, which caused both the mean free path and the probability that the electron reaches the substrate to decrease [27].

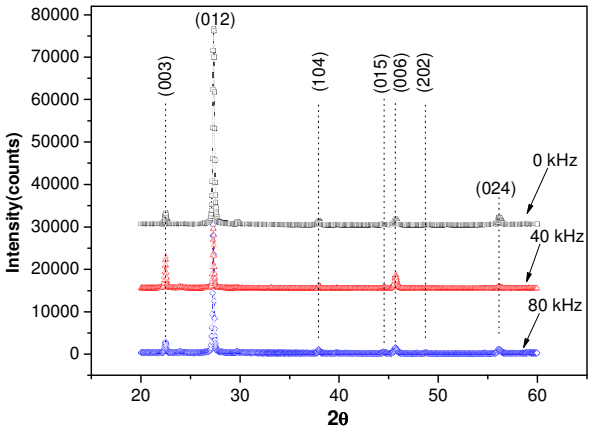


Figure 2. X-ray diffraction patterns of bismuth coatings deposited on common glass at different frequencies.

Table 1 also shows the roughness values that were obtained: the highest value was obtained for the film deposited at 80 kHz, and the lowest value was for the film grown at 40 kHz. The high roughness may be due to the difference in grain size, because there are areas with large particles and other areas where these grains are not found. The coatings deposited at 0 kHz exhibited a roughness value intermediate between the values of the films deposited at 40 and 80 kHz. This may be because the grain sizes are intermediate between those found on a smooth surface and those in areas with large particles.

Table 1. Texture coefficient and roughness values of the Bi films grown on silicon at different frequencies.

Frequencies / Planes	0 kHz	40 kHz	80 kHz
(012)	*11.73*	*12.36*	*11.16*
(003)	*7.39*	*2.56*	*10.44*
Arithmetical mean deviation Ra (nm)	*25.1*	*20.0*	*28.8*

Fig. 3 shows an SEM micrograph of a cross section of the Bi coatings deposited on (100) Si at 0 kHz. The microstructure of the films exhibits a columnar mechanism of growth, and the morphology at this

magnification seem be compact without delamination. This structure was most likely attained by the increase in the mobility of the adatoms through the transference of kinetic energy from the Bi ions that arrived at the substrate. This mechanism allows for the formation of nucleation sites, thereby reducing the number of porous and empty sites on the surface of the coatings.

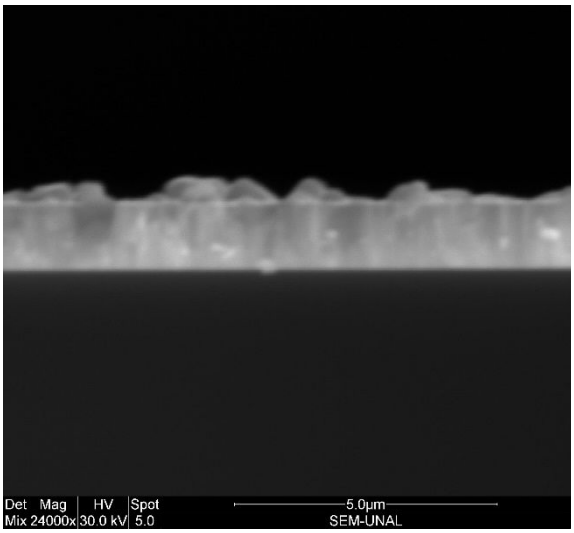


Figure 3. SEM micrograph the columnar growth of the Bi coatings deposited on silicon, at 40 kHz.

Figure 4 shows an SEM micrograph of bismuth films deposited on a silicon substrate at 0, 40 and 80 kHz. The figure shows spherical particles corresponding to bismuth, which, as verified by chemical analysis through energy dispersion spectroscopy (EDS), showed 98.12 % bismuth and 1.88% silicon from substrate in percentage of atomic weight.

These particles may be spherical, considering the fact that the melting point of bismuth is low (271.3 ºC); this quality favors the deposition of liquid droplets on the substrate surface, which can then condense [9]. The micrograph corresponding to 40 kHz shows a film with a higher density of drops and a greater number of particles with respect to the films deposited at 0 and 80 kHz.

Figure 4 also shows the grain size distribution of the films over a wide interval of 50 nm. On the film grown at 40 kHz, 3615 particles were observed, corresponding to twice the number of particles found in films grown at 0 and 80 kHz over the same area (7.30 cm^2). For the film deposited at 0 kHz, 75% featured grain sizes below 200 nm (1162 particles); the other 25% (372 particles) of the film featured grain sizes between 200 and 450 nm. Meanwhile, for the films deposited at 40 kHz, 72.5% (2621 particles) featured size grains below 200 nm, with the remaining 28% (994 particles) showing grain sizes between 200 and 450 nm. The film deposited at 80 kHz was covered with grain sizes similar to those observed for the film grown at 0 kHz (see Fig 4a.).

Regarding the optical properties, the optical absorption coefficient of the films was calculated using Equation 1 [28]. This value was squared and plotted as a function of the energy of the photons incident on the films (Fig. 5). The intercept of the tangent to the absorption curve and the energy axis allow for the determination of the energy gap of the Bi films.

$$\alpha = 2.303\, {}^{A}/_{t} \qquad (1)$$

where α is the absorption coefficient, A is the absorbance, and *t* is the thickness of the film.

The energy gaps of the Bi films deposited at frequencies of 80, 40, and 0 kHz were 4.0, 4.30, and 4.26 eV, respectively. These values are in agreement with those reported in the literature for thin films [28]. The small variation in the band gap energy may be related to the surface morphology, because a surface with large grain sizes has a greater probability of absorbing short wavelengths, whereas a surface with small size grains scatters photons and therefore absorbs short wave lengths to a lesser extent. This analysis is consistent with the results reported in morphology studies, which indicate that the film with the highest grain sizes was the film grown at 40 kHz.

Figure 6 shows the polarization potentiodynamic curves obtained in studies of the corrosion resistance of Bi films deposited on Ti6Al4V substrates at the above-mentioned frequencies.

©2014 Universidad Simón Bolívar

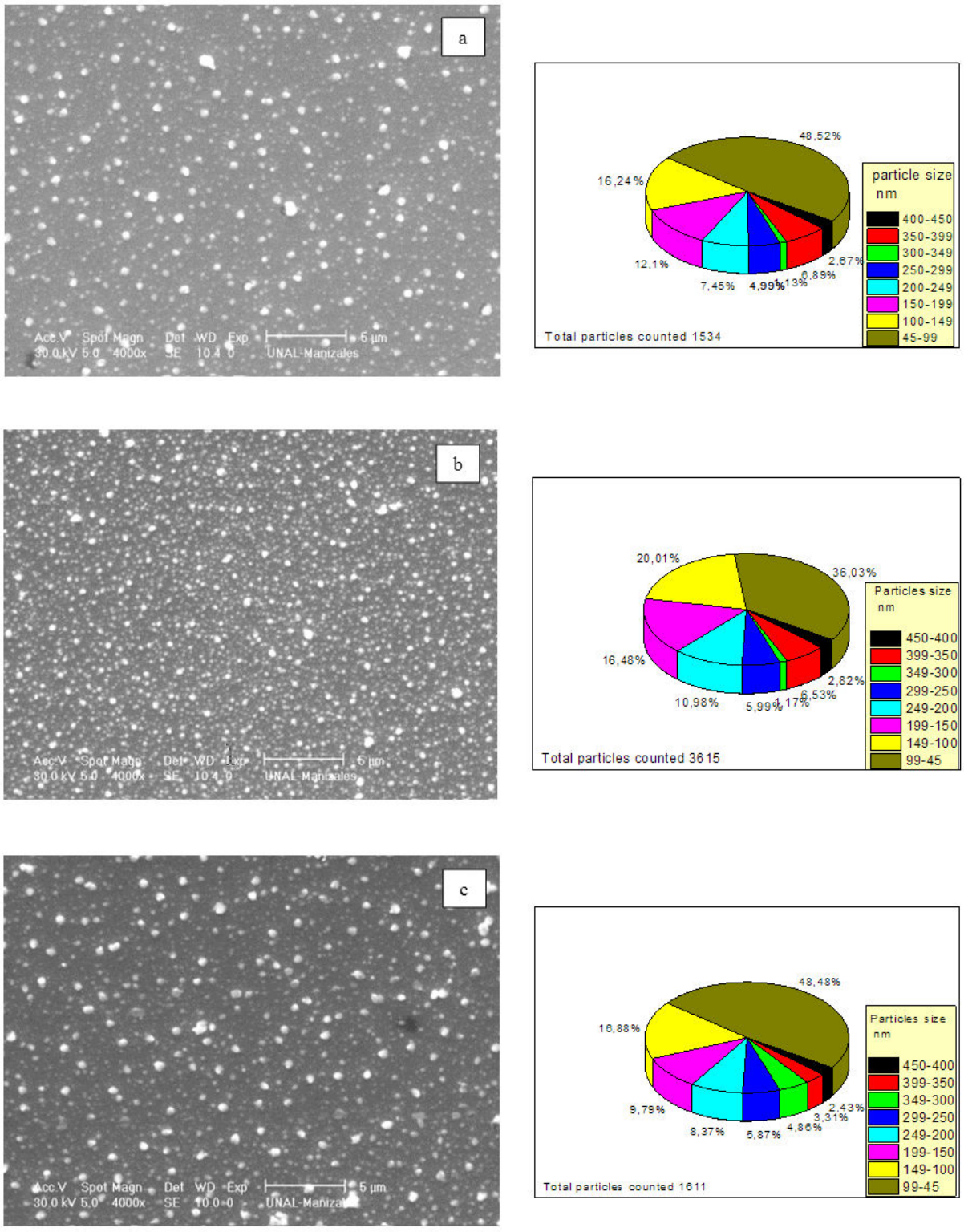


Figure 4. SEM micrographs of bismuth coating deposited at different frequencies and percentage of the grain sizes a) 0 kHz, b) 40 kHz, and c) 80 kHz.

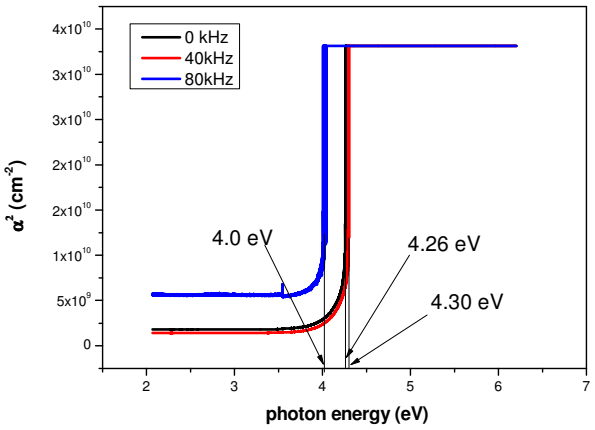


Figure 5. Variation of α^2 with photon energy for Bi coatings grown at different frequencies

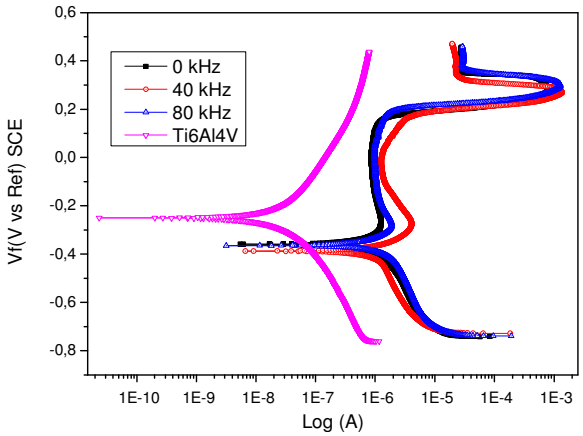


Figure 6. Polarization potentiodynamic curves of Ti6Al4V substrate and Bi coatings deposited at frequencies of 0, 40, and 80 kHz.

Corrosion resistance requires low current densities and positive corrosion potentials. Figure 6 shows that at all deposition frequencies, the Bi coatings have less corrosion resistance than the Ti6Al4V substrates. This can be explained by the oxidation of bismuth and its low adherence to the substrate. On the other hand, the morphology of the films is not compact; therefore, there are pores that allow for the diffusion of the electrolyte through the film-substrate interface, and it makes contact with the metallic substrate, causing delamination of coating. This conclusion is in agreement with the corrosion resistance results for the films, which show that the film with the lowest current density was grown at 40 kHz.

From an electrical viewpoint, the polarization potentiodynamic curve can be explained by considering different zones: zone A (Fig.7), where the cathodic behavior of the film occurs; zone B, where a change in current density that indicates the oxidation of the coating is observed; zone C, where the current density is almost constant; and zone D, where there is an activation zone, possibly due to a break in the oxidation coating and an increase in the number of pores and pinholes, which allow for the diffusion of the electrolyte in the direction of the substrate. In zone E, the corrosion density decreases the possibility of penetration of the electrolyte toward the substrate. Finally, in zone F, the current density is once again stabilized, perhaps because the measurement is made directly on the substrate.

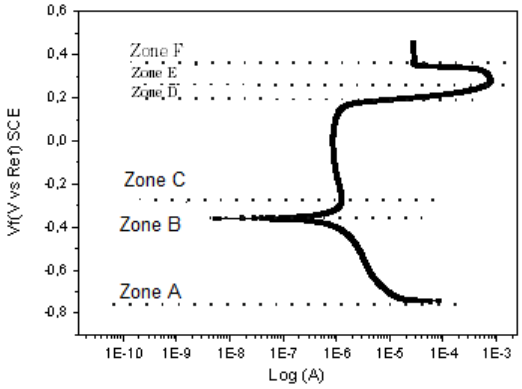


Figure 7. Potentiodynamic polarization curve of bismuth films divided by areas.

The electrical process that occurs through the above-mentioned zones can be explained by considering two chemical reactions: a cathodic reaction that occurs on the surface of the coating and an anodic reaction that occurs on the surface of the substrate. These chemical reactions can be described by the following equations:

$M - ne \rightarrow M^{n+}$ Anodic reaction

$2H_2 + 2O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$ Cathodic reaction or oxygen reduction

The ions and hydroxides (OH^-) that are produced by the two chemical reactions are combined in the pores of the coating to form the following compounds:

$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow (MOH)_n$$

When the electrolyte is a salt, the metals ions react

with Cl, producing a metallic chloride (MCln); this compound reacts with water molecules to produce the following compounds:

$$MCl_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nHCl$$

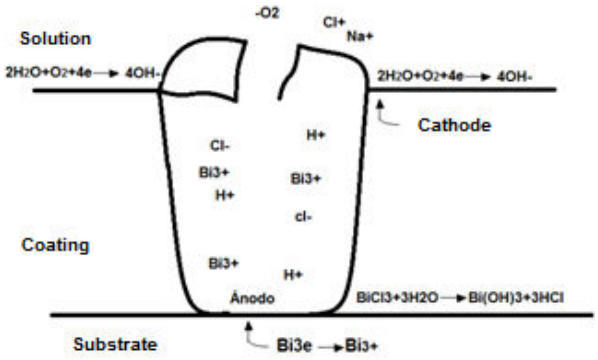


Figure 8. Chemical reactions of the corrosion process in a pinhole in a Bi film (0.9 NaCl).

Figure 8 shows the chemical reactions produced in a pinhole in a Bi film. The corrosion process and the corrosion products that accumulate in the defects of the film induce the delamination of the coating.

4. CONCLUSIONS

1.- SEM and AFM surface analysis of the deposited Bi coatings revealed different grain sizes in the particles formed at the surface; the differences among the grain sizes and their distribution were consequences of the change in the frequency at which the films were deposited.

2.- Optical absorbance studies conducted on the Bi films as a function of frequency showed that the films have high band-gap energy.

3.- Corrosion resistance studies showed that the films have less corrosion resistance than the Ti6Al4V substrate. The reduction in the corrosion resistance of the Bi coatings is possibly due to the films' granular morphology.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was carried out with financial support from European Union FP7-NMP EU-Mexico program under *grant agreement* n°263878 and the Direction the Investigation of Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (DIB) through project No 203010016843.

6. REFERENCES

[1]. Boffoué, M. O., Lenoir, B., Scherrer, H. and Dauscher, A. Pulsed laser deposition of bismuth in the presence of different ambient atmospheres. *Thin Solid Films*, 322, 1-2 1998), 132-137.

[2]. Hattab, H., Zubkov, E., Bernhart, A., Jnawali, G., Bobisch, C., Krenzer, B., Acet, M., Möller, R. and Horn-von Hoegen, M. Epitaxial Bi(111) films on Si(001): Strain state, surface morphology, and defect structure. *Thin Solid Films*, 516, 23 2008), 8227-8231.

[3]. Chang, J., Kim, H., Han, J., Jeon, M. H. and Lee, W. Y. Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing. *Journal of Applied Physics*, 98, 2 2005), 023906.

[4]. Vereecken, P. M., Sun, L., Searson, P. C., Tanase, M., Reich, D. H. and Chien, C. L. Magnetotransport properties of bismuth films on p-GaAs. *Journal of Applied Physics*, 88, 11 2000), 6529-6535.

[5]. Ph, H. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*, 81, 5 2006), 191-245.

[6]. Mönig, H., Sun, J., Koroteev, Y. M., Bihlmayer, G., Wells, J., Chulkov, E. V., Pohl, K. and Hofmann, P. Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations. *Physical Review B*, 72, 8 2005), 085410.

[7]. Ast, C. R. and Höchst, H. Fermi Surface of Bi(111) Measured by Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 87, 17 2001), 177602.

[8]. Hirahara, T., Nagao, T., Matsuda, I., Bihlmayer, G., Chulkov, E. V., Koroteev, Y. M. and Hasegawa, S. Quantum well states in ultrathin Bi films: Angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculations study. *Physical Review B*, 75, 3 2007), 035422.

[9]. Kim, D.-H., Lee, S.-H., Kim, J.-K. and Lee, G.-H. Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 252, 10 2006), 3525-3531.

[10]. Mangez, J. H., Issi, J. P. and Heremans, J. Transport properties of bismuth in quantizing magnetic fields. *Physical Review B*, 14, 10 1976), 4381-4385.

[11]. Hutton, E. A., Ogorevc, B., Hočevar, S. B., Weldon, F., Smyth, M. R. and Wang, J. An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection. *Electrochemistry Communications*, 3, 12 2001),

©2014 Universidad Simón Bolívar

707-711.

[12]. Pauliukaitė, R., Hočevar, S. B., Ogorevc, B. and Wang, J. Characterization and Applications of a Bismuth Bulk Electrode. *Electroanalysis*, 16, 9 2004), 719-723.

[13]. Jacquot, A., Boffoué, M. O., Lenoir, B. and Dauscher, A. The effect of different scanning schemes on target and film properties in pulsed laser deposition of bismuth. *Applied Surface Science*, 156, 1–4 2000), 169-176.

[14]. Hsu, J.-H., Wang, H.-X. and Kuo, P. C. Evolution of magnetoresistance effect in iron–bismuth films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294, 2 2005), e99-e103.

[15]. Kumari, L., Lin, S.-J., Lin, J.-H., Ma, Y.-R., Lee, P.-C. and Liou, Y. Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films. *Applied Surface Science*, 253, 14 2007), 5931-5938.

[16]. Dauscher, A., Boffoué, M. O., Lenoir, B., Martin-Lopez, R. and Scherrer, H. Unusual growth of pulsed laser deposited bismuth films on Si(100). *Applied Surface Science*, 138-139, 0 1999), 188-194.

[17]. Jeffrey, C. A., Zheng, S. H., Bohannan, E., Harrington, D. A. and Morin, S. X-ray characterization of as-deposited, epitaxial films of Bi(012) on Au(111). *Surface Science*, 600, 1 2006), 95-105.

[18]. Mammeri, S., Ouichaoui, S., Ammi, H. and Zemih, R. Sputtering and crystalline structure modification of bismuth thin films deposited onto silicon substrates under the impact of 20–160 keV Ar+ ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268, 2 2010), 140-148.

[19]. Arnell, R. D., Kelly, P. J. and Bradley, J. W. Recent developments in pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 0, 158-163.

[20]. Kelly, P. J. and Arnell, R. D. Control of the structure and properties of aluminum oxide coatings deposited by pulsed magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17, 3 1999), 945-953.

[21]. Bradley, J. W., Bäcker, H., Kelly, P. J. and Arnell, R. D. Space and time resolved Langmuir probe measurements in a 100 kHz pulsed rectangular magnetron system. *Surface and Coatings Technology*, 142-1442001), 337-341.

[22]. Lin, J., Moore, J. J., Mishra, B., Sproul, W. D. and Rees, J. A. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) of Cr–Al–N thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201, 8 2007), 4640-4652.

[23]. Schiller, S., Goedicke, K., Reschke, J., Kirchhoff, V., Schneider, S. and Milde, F. Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*, 61, 1-3 1993), 331-337.

[24]. Belkind, A., Freilich, A., Lopez, J., Zhao, Z., Zhu, W. and Becker, K. Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas. *New Journal of Physics*, 7, 1 2005), 90-90.

[25]. Karthikeyan, S., Hill, A. E., Cowpe, J. S. and Pilkington, R. D. The influence of operating parameters on pulsed D.C. magnetron sputtering plasma. *Vacuum*, 85, 5 2010), 634-638.

[26]. Jung, M. J., Jung, Y. M., Shaginyan, L. R. and Han, J. G. Polycrystalline Si thin film growth on glass using pulsed d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 420-4212002), 429-432.

[27]. Bartzsch, H., Frach, P. and Goedicke, K. Anode effects on energetic particle bombardment of the substrate in pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 132, 2–3 2000), 244-250.

[28]. Al-Houty, L., Kassem, M. E. and Abdel Kader, H. I. Variation of the optical energy gap with γ-radiation and thickness in Bi-thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 6, 1 1995), 17-20.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

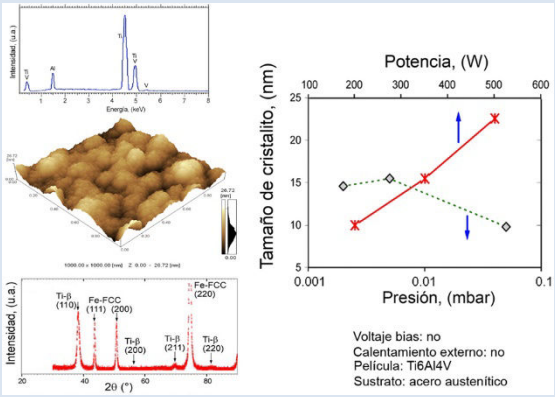
www.rlmm.org

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD DE LAS FASES PARA PELÍCULAS DE Ti6Al4V DEPOSITADAS POR MEDIO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA MAGNETRÓN RF SOBRE ACERO INOXIDABLE

Carlos M. Garzón[1], J. Edgar Alfonso[1], Edna C. Corredor[2]*

1: Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Bogotá, Colombia.
2: Facultad de Ingeniería, Universidad Libre de Colombia, Bogotá, Colombia.

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



RESUMEN

El acero inoxidable UNS S31600 fue recubierto con películas de la aleación Ti6Al4V, por medio de la técnica de pulverización catódica magnetrón rf. La superficie de los materiales obtenidos se sometió a una caracterización estructural por difracción de rayos X y a análisis químico por espectrometría de energía dispersiva de rayos X. Se estudió el efecto de las variaciones de la presión del gas en la cámara de crecimiento y de la potencia aplicada al blanco sobre la estabilidad de las fases y el tamaño de cristal. Se obtuvieron películas nanoestructuradas, constituidas de la fase Ti- cúbica de cuerpo centrado altamente texturadas. La textura y la composición química de las películas sufrieron poca alteración al variar los parámetros del proceso de recubrimiento, mientras que el tamaño de cristal mostró ser bastante susceptible a las variaciones en dichos parámetros. Utilizando análisis de Scherrer se estimó que el tamaño promedio de cristal osciló entre 10 y 30 nm. El uso de potencias menores y de presiones mayores en los experimentos llevó a la formación de cristales más finos. El artículo discute los fundamentos físicos que controlan la formación de las fases observadas y su tamaño de cristal.

Palabras Claves: Películas delgadas, Nanoestructuras, Biomateriales, Pulverización catódica magnetrón rf, Difracción de rayos X.

STRUCTURE CHARACTERIZATION AND NEW INSIGHTS INTO PHASE STABILITY OF Ti6Al4V FILMS MAGNETRON SPUTTER GROWN ONTO A STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Ti6Al4V films were grown onto an UNS S31600 austenitic stainless steel by rf magnetron sputtering. Sample surfaces were analyzed by X-ray diffraction, aiming to characterize film structure, and by energy dispersive spectroscopy, for chemical composition determination. Deposition experiments varying both chamber pressure and plasma power were carried out. The effect of those variations in pressure and power on type of phases formed and their crystal size was appraised. Ti-BCC films with sharp texture and nanometric sized crystals were obtained. Film preferred crystallographic orientation and chemical composition were almost unaffected by variations on both pressure and power. On the other hand, crystal size was highly dependent on deposition parameters. Scherrer's analysis allowed estimating average crystal sizes which ranged between 10 and 30 nm approximately. Lower plasma powers or higher chamber pressures led to smaller film crystals. The role of physical parameters controlling stability of crystal phases and their crystal size is discussed.

Keywords: Thin films, Nanostructures, Biomaterials, rf-Magnetron sputtering, X-ray diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando un material es implantado en el organismo el mismo puede ser rechazado, tolerado sin significativa integración con el organismo, tolerado con significativa integración con el organismo o integrado en su totalidad (siendo finalmente descompuesto para formar substancias o tejidos que se integran al organismo). La propiedad de dicho material de implante de ser tolerado por el organismo sin generar reacciones de rechazo se denomina biocompatibilidad. Como ejemplo, una aleación de oro exhibirá mejor biocompatibilidad que una aleación de hierro al carbono, la primera es menos susceptible a descomponerse en sustancias rechazadas por el organismo, las cuales pueden generar reacciones alergénicas, inflamatorias, tumorales o desprender iones nocivos a la salud. No obstante, ninguna de las aleaciones del ejemplo tiene como característica general la de propiciar la integración con los tejidos del organismo, es decir, ambas aleaciones poseen nula bioactividad o biointegración. Un ejemplo de un biomaterial con elevada bioactividad es la hidroxiapatita, la cual es reconocida por el organismo como una parte integral del mismo, propiciando el crecimiento de tejido óseo sobre la misma, el cual crece interrelacionado con la estructura del material de implante.

Existen diversas aleaciones de titanio que son típicamente usadas en implantes o prótesis, como por ejemplo la aleación Ti6Al4V, las cuales poseen excelente biocompatibilidad, pero presentan pobre bioactividad [1,2].

Los aceros inoxidables austeníticos son usados típicamente en implantes como consecuencia de su bajo costo cuando son comparados con otras aleaciones usadas para los mismos fines, como las ya mencionadas aleaciones de titanio. Adicionalmente estos aceros son paramagnéticos y exhiben elevadas ductilidad y tenacidad [3]. No obstante, presentan el inconveniente de no ser materiales bioactivos. Adicionalmente, dichos aceros pueden generar reacciones alérgicas debido a su contenido de níquel (cerca del 10 % de la población es susceptible de presentar este tipo de reacciones) [2,3].

La hidroxiapatita es usada ampliamente en implantes como consecuencia de su elevada bioactividad, pero este material cerámico es excesivamente frágil cuando es comparado con las aleaciones metálicas mencionadas previamente (titanio y acero inoxidable) [4,5].

No hay reportes de un material volumétrico que simultáneamente exhiba elevadas bioactividad y resistencia mecánica y que permita la fabricación de implantes y prótesis de bajo costo. Por tales motivos, hay un significativo interés tecnológico e ingenieril en el desarrollo de nuevos materiales para implantes, que superficialmente estén formados por un material con elevadas biocompatibilidad y/o bioactividad y en el volumen por un acero inoxidable [1-8]. En esta línea de desarrollo, los materiales recubiertos de películas delgadas de una aleación metálica, principalmente titanio, o de una capa superficial de material cerámico bioactivo, están siendo desarrollados [7,8]. Hay, inclusive, interés por capas híbridas, compuestas tanto de un material cerámico como de una aleación metálica, dispuestas alternadamente sobre un acero inoxidable convencional.

El adecuado desempeño de un implante quirúrgico no depende únicamente de la biocompatibilidad superficial del mismo. Diversos factores inherentes al material son esenciales para garantizar por un lado la durabilidad del implante y por otro el proceso de incorporación y aceptación del implante en el cuerpo. Por ejemplo, si una aleación de elevada biocompatibilidad es depositada sobre un acero inoxidable (buscando la producción de implantes de bajo costo), esta capa debe tener, una elevada homogeneidad tanto estructural como química, que le garantice la no existencia de heterogeneidades que actúen adversamente con relación a la incubación de fallas de adherencia de dicha película al sustrato. Con relación a la dureza de la película, la misma debe ser controlada en función de la aplicación del material implantado; para ciertas aplicaciones es esencial que la película posea elevada dureza para evitar el desgaste excesivo de la misma durante la vida útil, y evitar, así, que los fluidos y tejidos corporales entren en contacto directo con el acero, como también, la incorporación de detritos metálicos en el organismo; pero en otras aplicaciones se debe limitar la dureza para evitar que el material implantado induzca el deterioro o la fractura del tejido óseo.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de la aleación Ti6Al4V sobre un acero inoxidable austenítico, por medio de pulverización catódica con magnetrón y fuente de rf, y se realizó la posterior

©2014 Universidad Simón Bolívar

caracterización estructural, principalmente por difracción de rayos X (DRX), de las películas obtenidas. En particular, este trabajo tiene como objetivo estudiar la estabilidad de fases y el tamaño de cristal de películas obtenidas sin la aplicación de voltaje externo (BIAS) ni calentamiento externo y con la variación tanto de la presión del gas al interior de la cámara de depósito como de la potencia aplicada al blanco de Ti6Al4V.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El acero inoxidable comercial, austenítico UNS S31600, inicialmente en el estado solubilizado, fue utilizado como sustrato. Como material de blanco, se utilizó una aleación de alta pureza (porcentaje de impurezas menor que 0,01 %-masa) de Ti6Al4V.

Tabla 1. Composición química de los materiales utilizados, %-masa.

	Cr	*Ni*	*Mn*	*Si*	*Mo*	*C*	*Fe*	*Ti*	*Al*	*V*
Acero comercial UNS S31600	18,5	9,5	2,0	0,85	2,0	0,03	Bal.	-	-	-
Blanco de titanio	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	6,0	4,0

Dicho blanco consistió de un cilindro de 101,6 mm de diámetro y 6,3 mm de espesor. La Tabla 1 presenta la composición química de los materiales utilizados, expresada como %-masa.

2.2 Obtención de las películas

El acero inoxidable fue recubierto con películas de la aleación de titanio Ti6Al4V, por medio de la técnica de pulverización catódica magnetrón rf, en un reactor Alcatel HS 2000, el cual ha sido descrito en un trabajo previo [9].

Los experimentos de recubrimiento se realizaron usando el gas argón. No se utilizó ni calentamiento externo del sustrato ni aplicación de voltaje externo (BIAS), pero si se variaron tanto la presión en la cámara de depósito, entre 0,002 y 0,05 mbar, y la potencia aplicada en el cátodo magnetrón, entre 200 y 500 W. Como etapa previa al recubrimiento, la superficie del sustrato fue sometida a bombardeo iónico, al interior de la misma cámara de depósito, con la finalidad de eliminar óxidos, principalmente la capa pasiva, de la superficie del acero. Este bombardeo se realizó durante diez minutos, utilizando una potencia de 200 W.

2.3 Caracterización de las muestras de ensayo

La caracterización de las fases presentes en las películas obtenidas, y el tamaño de los cristales de estas fases, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), para lo cual se empleó un difractómetro convencional Philips PW 1710, con radiación monocromática K-α del Cu (λ= 1.54056 Å), tensión del generador de 40 kV, corriente del generador de 30 mA y longitud irradiada de 5 mm.

Para la caracterización de las fases presentes se realizaron barridos de DRX "rápidos", con paso de 0,020 y tiempo por paso de 2 s, para ángulos de Bragg, 2θ, entre 20 y 90°. Las fases presentes fueron caracterizadas por comparación con los espectros de difracción de materiales policristalinos catalogados por la ICDD (International Center for Diffraction Data). Para la referencia de las fases Ti-BCC, Ti- HC y Fe- FCC, se usaron las fichas ICDD-PDF, 44-1288, 44-1294 y 31-0619, respectivamente. Para estimar el tamaño de cristal, se realizaron barridos de DRX "lentos", con paso de 0,020 y tiempo por paso de 20 s, para ángulos 2θ entre 33 y 42°, registrando las características de los picos de difracción de la familia de planos {110} de la fase BCC del titanio. El tamaño de cristal con relación a dicha orientación cristalográfica fue estimado realizando un ajuste Lorentziano (Eq. 1) a los datos de intensidad (I) vs ángulo de Bragg (2θ), pero transformados para el espacio I vs q, donde $q=4\pi/(\lambda \operatorname{sen}\theta)$. De los datos así obtenidos, se estimó el tamaño de cristal, asumiendo válido un análisis de Scherrer (Eq. 2).

$$I_{corr} = I_{ruido} + \frac{A_1}{(q - q_{Bragg})^2 + (\Delta q/2)^2} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

donde, θ es el ángulo de difracción según la ley de Bragg, λ es la longitud de la onda de radiación incidente, $q=4\pi/(\lambda sen\theta)$, $q_{Bragg}=2\pi/d_{interplanar}$, donde $d_{interplanar}$ es la distancia entre los planos de difracción, Δq es el FWHM, ancho medido a la mitad de la altura, del pico de difracción en el espacio I vs q, I_{ruido} y A_1 son constantes de ajuste que representan la intensidad del ruido en la señal registrada y la intensidad del pico de difracción, respectivamente.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

donde d es el tamaño de cristal, perpendicular a los picos de reflexión que se están analizando, en este caso, los planos (110) de la fase BCC del titanio. K es la constante de Scherrer, β es el FWHM del pico de difracción, en radianes. La constante de Scherrer depende de la forma de los cristales y del tipo de estructura cristalográfica (para una excelente discusión sobre esta constante, refiérase al trabajo de Langford y Wilson [10]). Tomando el análisis de Matsubara y colaboradores [11], en este trabajo se adoptó el valor de 0,95 para dicha constante K; según dicho trabajo [11] valores entre 0,87 y 1,05 son frecuentemente usados para tal constante y se estima que el error en la determinación del tamaño de cristal por causa de incertidumbres en el factor K está alrededor de 10%.

La composición química de los materiales estudiados fue determinada por medio de microanálisis químico, usando la técnica de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30. Cuatro medidas fueron realizadas en cada muestra. El espesor de las películas fue determinado por medidas de perfilometría de contacto.

2.4 Simulación numérica CALPHAD

Se realizó simulación de la proporción de fases en equilibrio para la aleación Ti6Al4V en función de la energía térmica, es decir, K_BT, donde K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Esta simulación se realizó usando el método de termodinámica computacional CALPHAD. Para tal fin se usó el programa computacional Thermocalc y la base de datos SSOL4. Una descripción detallada de esta metodología de cálculo desborda los alcances de este trabajo, y por tal motivo el lector es referido a los trabajos [12-13]. El criterio de estabilidad de las fases corresponde a valores mínimos de la energía libre de Gibbs (Eq. 3), la cual es estimada por medio de expresiones matemáticas que simulan para cada fase la variación de la energía libre molar en función de la composición química, la temperatura y la presión.

$$G = \sum_{i=1}^{p} n_i G_i^{\varphi} = \text{mínimo} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

donde G es la energía libre molar del sistema, n_i es la fracción molar de cada fase, p el número de fases en el sistema y Gi^{φ} es la energía libre molar para cada fase.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las muestras de ensayo

Todas las películas presentaron prácticamente la misma composición química. La Figura 1 muestra el espectro de energía dispersiva de rayos X para una de las películas obtenidas, y para efectos de comparación se presentan también en dicha figura los espectros de energía dispersiva de rayos X para el blanco de la aleación Ti6Al4V, para el material de substrato (acero UNS S31600) y para titanio sin elementos de aleación (pureza comercial). Se observó que la composición química de las películas replica casi en su totalidad la del material del blanco, aunque el detallado análisis cuantitativo permitió detectar pequeñas discrepancias entre el contenido de los elementos de aleación en la película con relación al blanco. Los contenidos promedio de Al y V en las películas fueron cerca de 7,0 y 3,0 %-masa, respectivamente; lo que caracteriza la existencia de una pequeña discrepancia entre la composición química de las películas y el material usado como blanco (6,0 y 4,0 %-masa de Al y V, respectivamente). La diferencia entre la composición de las películas y el blanco se puede atribuir a variaciones en el rendimiento de la pulverización catódica entre los diversos elementos constituyentes del blanco.

Los resultados de los ensayos de perfilometría mostraron que el espesor de las películas fue entorno de 1 μm. No se realizó un estudio detallado del efecto de los parámetros de depósito (potencia aplicada al blanco y presión en la cámara de depósito) en el espesor de las películas debido a que la dispersión estadística en las medidas para cada muestra

©2014 Universidad Simón Bolívar

individual fue del mismo orden que la variación del espesor de la película entre muestras diferentes.

Los resultados de DRX para ángulos de Bragg, 2θ, entre 20 y 90° presentaron similar comportamiento para todas las muestras estudiadas. En la Figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos. La Figura 3 muestra una deconvolución de un patrón de difracción hipotético, calculado para un material que tuviese igual proporción de las fases Ti-α, Ti-β y Fe-γ (Ti-HC, Ti-BCC y Fe-FCC, respectivamente) y para el cual las condiciones experimentales fuesen iguales a las estudiadas en el presente trabajo. La simulación matemática de un patrón de DRX para materiales policristalinos es un procedimiento bien establecido desde hace varias décadas. Su descripción desborda los alcances de este trabajo, pero el mismo se puede consultar en la obra clásica de Cullity [14]. Por comparación entre los difractogramas obtenidos (Fig. 2) y el difractograma calculado (Fig. 3), fue identificada la presencia de la fase Ti-β (BCC) en las películas obtenidas. Por otro lado, a priori, se puede acotar que las películas son virtualmente libres de la fase Ti-α (HC) y de fase amorfa.

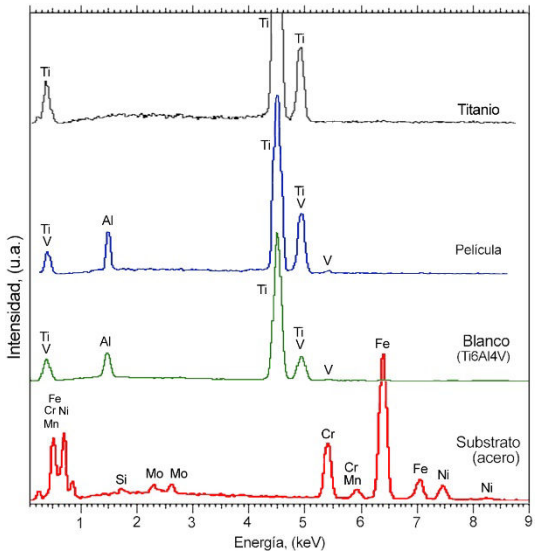
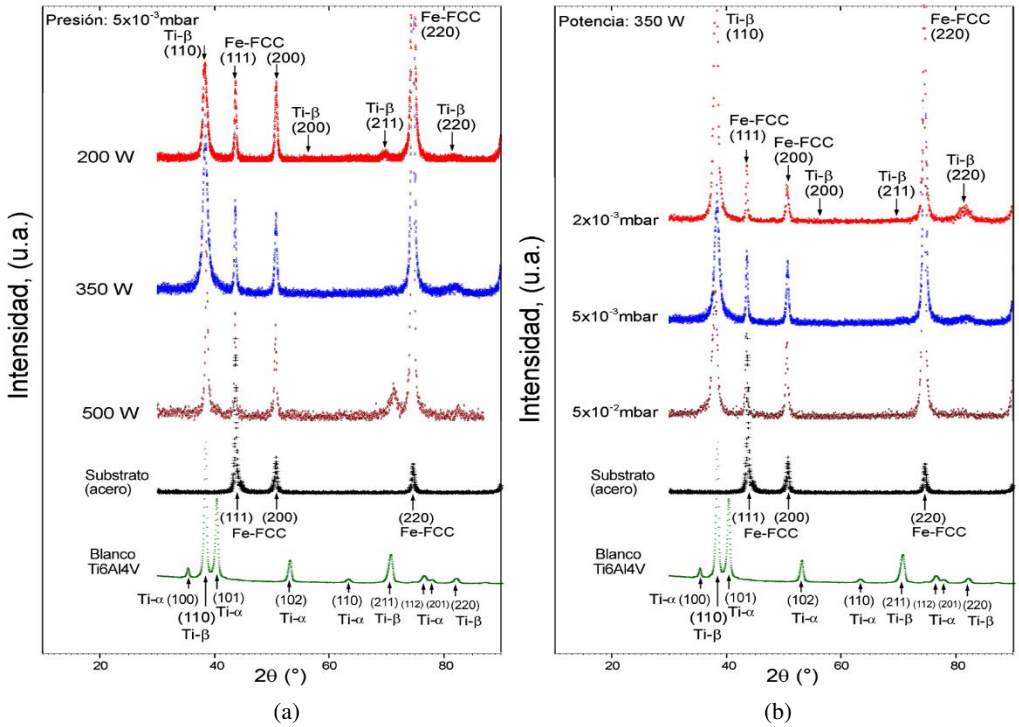


Figura 1. Espectros de energía dispersada obtenidos por microanálisis químico en el microscopio electrónico de barrido para una de las películas obtenidas y para el material del blanco (aleación Ti6Al4V). Para comparación se presentan también los espectros de energía dispersiva de rayos X obtenidos para el material del substrato (acero) y para el titanio sin elementos de aleación.



(a) (b)

Figura 2. Difractogramas de rayos X de las películas delgadas, blanco y del substrato. (a) En función de la potencia aplicada al blanco, para una presión constante de $5x10^{-3}$ mbar y (b) en función de la presión en la cámara, para una potencia constante de 350 W.

Tabla 2. Principales características de los difractogramas de rayos X registrados para la familia de planos {110} de la fase BCC del titanio.

Descripción *Potencia (W) – Presión (mbar)*	*Intensidad máxima (Cont.)*	*Ángulo de Bragg (°)*	*FWHM (°)*
200 W – 0,005 mbar	13064	38,22	0,79
350 W – 0,005 mbar	44226	38,42	0,52
500 W – 0,005 mbar	61901	38,57	0,36
350 W – 0,002 mbar	321036	38,20	0,56
350 W – 0,05 mbar	4058	38,16	0,82

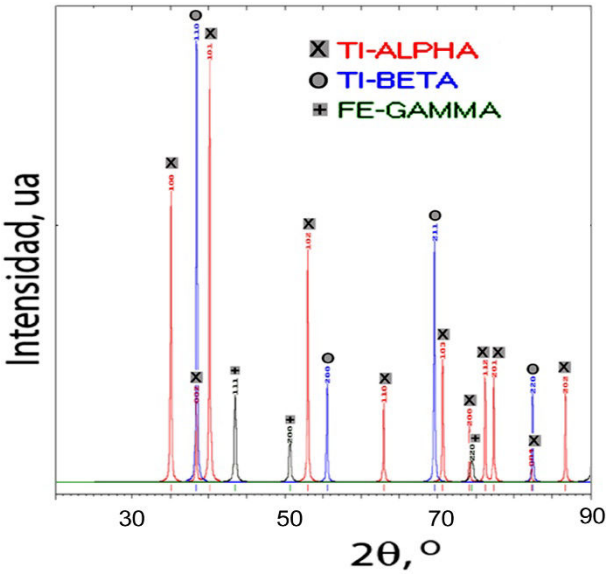


Figura 3. Difractograma teórico, esperado como resultado de ensayos DRX de una muestra que tuviese iguales proporciones de las fases Ti-α, Ti-β y Fe-γ.

Por comparación entre los patrones de DRX (Fig. 2) y el difractograma calculado (Fig. 3), se puede concluir que las películas obtenidas crecieron con una textura muy acentuada, con las direcciones <110> de la fase BCC del titanio alineadas perpendicularmente a la superficie de las muestras.

La Figura 4 muestra los perfiles de difracción de rayos X registrados para la familia de planos {110} de la fase BCC del titanio. En esta figura, también, se muestran las curvas resultantes después de realizar el ajuste Lorentziano de la intensidad de difracción en función del ángulo de Bragg. La curva de mejor ajuste fue calculada con base en la obtención de la menor diferencia acumulada entre los datos experimentales de intensidad para cada ángulo de Bragg y la curva de ajuste. Dicha diferencia también se grafica en la parte inferior de la Figura 4.

La Tabla 2 presenta la intensidad máxima, la posición del ángulo de Bragg y el parámetro FWHM (ancho medido a la mitad de la altura), para los picos de difracción registrados en la Figura 4. La Figura 5 muestra la dependencia del tamaño de cristal, para los planos (110) de la fase Ti-β, con la presión y la potencia del plasma, estimada a partir de los datos registrados en la Figura 4.

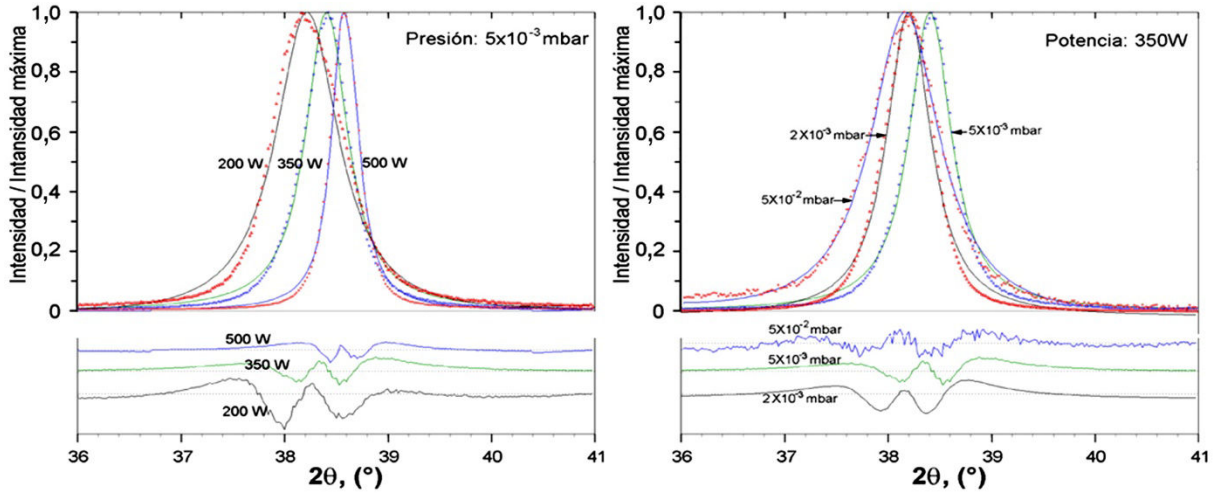
Los resultados de estimativa de diámetros promedio de cristal revelaron que las muestras están compuestas de cristales con diámetros promedio entre 10 y 30 nm aproximadamente. Una fuerte dependencia del tamaño de cristal con la potencia y una moderada dependencia con la presión fueron observadas. Potencias mayores y presiones menores llevan a la formación de cristales de mayores tamaños.

3.2 Estabilidad de las fases Ti-HC y Ti-BCC en las películas obtenidas

Los resultados de DRX mostraron que las películas están constituidas por la fase Ti-β (BCC). Sin embargo, es un hecho ampliamente documentado, la recurrente presencia de la fase Ti-α (HC) en las aleaciones Ti6Al4V [15]. Después del tratamiento térmico de solubilización, típicamente se obtienen materiales bifásicos con aproximadamente igual proporción de Ti-α y Ti-β. La Figura 6 muestra la relación entre la energía libre molar (J/mol) y la energía térmica K_BT (eV) para: (i) un material monofásico Ti-β, (ii) un material monofásico Ti-α, y (iii) una mezcla bifásica de Ti-β y Ti-α. La energía libre molar, G, se estimó asumiendo condiciones de equilibrio termodinámico para cada temperatura analizada, siguiendo el formalismo de

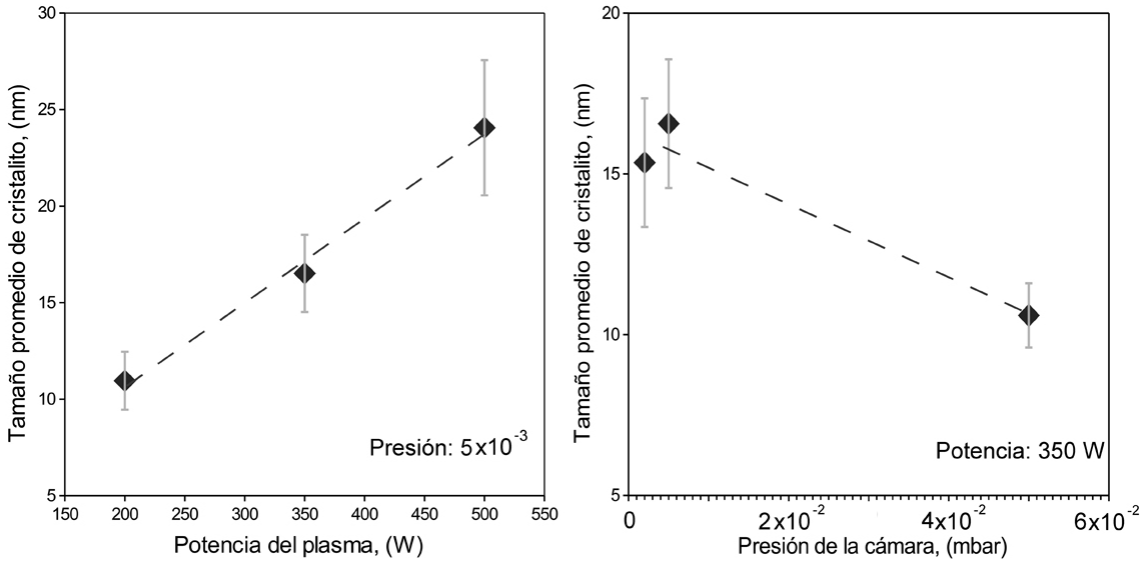
©2014 Universidad Simón Bolívar

termodinámica computacional Calphad [12,13]. Para condiciones de equilibrio estable, en el estado sólido, la aleación Ti6Al4V será monofásica, Ti-β, para energías térmicas superiores a 0,103 eV (1201 K), y será bifásica para energías menores. Cabe resaltar que no fue prevista la estabilidad monofásica de la fase Ti-α para energías térmicas entre la correspondiente a la temperatura ambiente y la correspondiente a la temperatura de fusión (1967 K).



(a) (b)

Figura 4. Difractogramas de rayos X registrados para los planos (110) de la fase BCC del titanio. También se muestra el ajuste Lorentziano de los datos experimentales. (a) Variación del pico de difracción en función de la potencia aplicada al blanco, para una presión constante de $5x10^{-3}$ mbar. (b) Variación del pico de difracción en función de la presión en la cámara, para una potencia constante de 350 W.



(a) (b)

Figura 5. Tamaño de cristal en función de los parámetros de depósito. (a) Variación del tamaño de cristal en función de la potencia aplicada al blanco, para una presión constante de $5x10^{-3}$ mbar. (b) Variación del tamaño de cristal en función de la presión en la cámara, para una potencia constante de 350 W.

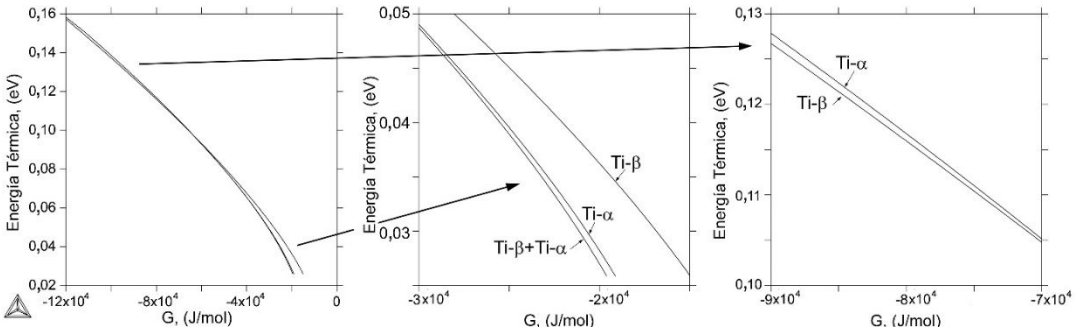


Figura 6. Relación entre la energía libre molar (J/mol) y la energía térmica K_BT (eV) para diferentes condiciones estructurales de la aleación Ti6Al4V.

Surge entonces la pregunta, ¿Por qué los experimentos muestran que las películas son monofásicas, Ti-β, si la simulación numérica predice que para energías térmicas inferiores a 0,103 eV (1201 K) la estructura de equilibrio estable del material es bifásica? La respuesta es clara y clásicamente documentada [16]. Esto se debe a que las fases en las películas se encuentran en un estado termodinámico metaestable, es decir, al cual le corresponde una energía libre de Gibbs mayor que aquella correspondiente al equilibrio estable.

La simulación numérica permite prever que los adatomos absorbidos en la región cercana a la superficie de la película cristalizan en la fase Ti-β, pues es esta la configuración cristalina de menor energía libre de Gibbs cuando la energía térmica es muy elevada. No obstante, a medida que estos adatomos se difunden al interior de la película, o cuando otros adatomos son depositados sobre ellos, pierden parte de su energía térmica (proceso de termalización) y existirá una tendencia a que una fracción de ellos se estructure cristalográficamente según la fase Ti-α. No obstante, está transformación Ti-β → (Ti-α + Ti-β) requiere que se traspase una determinada barrera energética, denominada energía de activación [16], necesaria para que un conjunto mínimo, denominado núcleo crítico, de átomos se transforme de la fase BCC a la fase HC, y para proseguir con el crecimiento de la fase HC a expensas de la fase BCC. Si esta transformación de fases está acompañada de partición atómica, su cinética deberá ser, entonces controlada por difusión atómica en el estado sólido, como se discutirá más adelante.

La siguiente pregunta surge, por tanto, ¿Se obtendrán para cualesquier condiciones de depósito, películas monofásicas Ti-β? Desafortunadamente no se poseen, al momento, modelos de análisis capaces de auxiliar en la respuesta a esta interrogante. El estado del arte sobre la física de los fenómenos involucrados en el transporte de masa, y en la absorción de adatomos, durante el proceso de pulverización catódica magnetrón rf, no es suficientemente detallado como para conseguir calcular la variación, con el tiempo y con la distancia a la superficie plasma-metal, de la energía térmica de los adatomos absorbidos en la superficie de las películas. Parámetro este último necesario para estimar la cinética de la transformación de fases β↔(α + β) durante el crecimiento de las películas.

La Figura 7 muestra el potencial termodinámico (ΔG/RT) en función de la energía térmica, para la precipitación de la fase α en un material inicialmente monofásico β. Esta figura presenta, también, la fracción máxima de fase α que se podría obtener después de completar tal reacción de precipitación. Se observa que la tendencia a la precipitación de la fase α, es decir, el potencial termodinámico, aumenta de manera exponencial con la disminución de la energía térmica, y que para energías térmicas cercanas a la correspondiente a la temperatura ambiente (0,026 eV), el hipotético material final en condiciones de equilibrio termodinámico se encontrará principalmente constituido por la fase α. A la temperatura ambiente, para condiciones de equilibrio estable, la composición química de la fase α sería 6,25 Al y 0,006 V, %-masa, respectivamente, al paso que la composición de la fase β seria 0,017 Al y 10,0 V%-masa. Es claro, entonces, que una intensa difusión de átomos de Al y V es necesaria para completar la reacción Ti-β → (Ti-α + Ti-β), difusión cuya cinética disminuye exponencialmente con la

disminución de la temperatura.

Así, podemos responder cualitativamente a la última pregunta formulada. Si es posible obtener películas bifásicas Ti-α + Ti-β, si los parámetros de depósito son ajustados de tal manera que se garantice un largo tiempo de permanencia de los adatomos en intervalos de energía térmica cercanos, pero inferiores, a 0,103 eV. La relación entre los parámetros de depósito y la evolución temporal de la energía de los adatomos en las películas en crecimiento es, al momento, un campo de estudio no tratado cuantitativamente en la bibliografía científica.

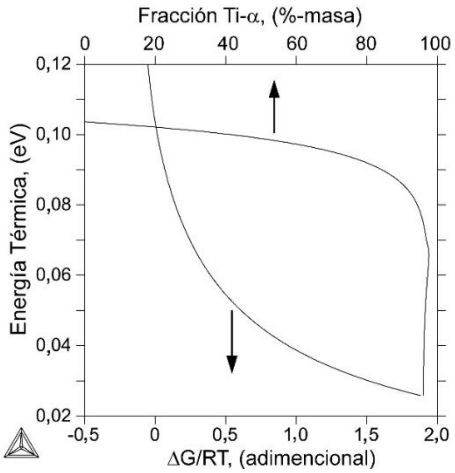


Figura 7. Potencial termodinámico en función de la energía térmica, y fracción precipitada máxima, para la precipitación de la fase α en un material inicialmente monofásico β.

3.3 Discusión acerca de la influencia de la presión en la cámara de crecimiento y de la potencia aplicada al blanco en el tamaño de cristal y en la textura de las películas obtenidas

La estabilidad termodinámica de las películas obtenidas no se refiere únicamente a la minimización energética por medio del ordenamiento estructural de los átomos en las fases BCC o HC. Otro factor importante es la minimización de interfaces entre cristales, dado que a estas regiones se les asocian energías libres molares mayores que a las estructuras interiores de los cristales. Este fenómeno es un tema de estudio clásico en la ciencia de los materiales y se denomina crecimiento de grano [16]. El potencial termodinámico para esta reacción es proporcional a la cantidad de interfaces entre cristales, siendo especialmente elevado cuando el tamaño promedio de los cristales es de apenas unos cuantos nanómetros. De esta manera, cualquier modificación en los parámetros de depósito que tenga efecto en el aumento de la energía térmica de los átomos absorbidos, implicará un aumento del tamaño final de cristal. Como por ejemplo, aumento de la potencia aplicada al blanco, disminución de la presión al interior de la cámara de depósito, aumento de la temperatura del sustrato por calentamiento externo o aplicación de un voltaje externo.

A cada ion se le transfiere, en promedio, mayor energía a medida que aumenta la potencia aplicada al blanco, lo que redunda en un aumento de la energía térmica de los átomos absorbidos cuando la potencia aplicada al blanco se incrementa. Por otra parte, si la potencia aplicada al blanco permanece constante, las pérdidas de energía debido a colisiones entre iones serán mayores a medida que sea mayor la probabilidad de dichas colisiones, es decir, a medida que sea mayor la presión. Esto explica el por qué se observó que los menores tamaños de cristal son obtenidos al usar las mayores potencias o las menores presiones de depósito.

Esto es conducente con el hecho que los experimentos realizados con potencias mayores o presiones menores llevaron a la disminución de la fracción de cristales con textura (110) ∥ superficie: la disminución de la presión de depósito favoreció el crecimiento de una fracción de los granos con orientaciones (220) ∥ superficie, al paso que el aumento de la potencia favoreció las orientaciones del tipo (211) ∥ superficie (ver Figura 2). Esto se debe a que el aumento del tamaño de cristal se da acompañado del crecimiento de unas regiones con determinada textura a expensas de la desaparición de otras regiones con otra determinada textura, como ya se mencionó, visando la minimización de la cantidad de intercaras entre cristales.

El análisis presentado permite inferir (i) que la cristalización de los átomos en la región cercana a la interfase plasma-metal se da, muy probablemente, en la estructura Ti-BCC con una textura perfecta (110) ∥ superficie; (ii) que durante la termalización de dicho adatomos su movilidad es suficientemente elevada para inducir crecimiento de grano a través del fenómeno de coalescencia, simultáneamente, generando la reorientación, en el estado sólido, de ciertas regiones del cristal (una pequeña fracción)

©2014 Universidad Simón Bolívar

hacia texturas como (220) ‖ superficie y (211) ‖ superficie; y (iii) que la movilidad de dichos adatomos en el estado sólido es tan baja que no permite la ocurrencia de la reacción Ti-β → (Ti-α + Ti-β), para la cual se establece un potencial termodinámico elevado (aunque la barrera de activación es en extremo baja por causa del proceso de "*quenching*" que sufren los adatomos al incorporarse desde la interfase plasma-metal hacia el interior de la película en crecimiento).

4. CONCLUSIONES

Después de realizar los experimentos de recubrimiento de un acero inoxidable con películas Ti6Al4V, por medio de pulverización catódica magnetrón rf, variando la presión de depósito entre 0,002 y 0,05 mbar y la potencia aplicada al blanco entre 200 y 500 W, y sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje BIAS, se puede concluir que: dichas condiciones de depósito llevan a la formación de películas nanoestructuradas, monofásicas, Ti-BCC, y altamente texturizadas, con tamaños promedio de cristal aproximadamente entre 10 y 30 nm; el aumento de la potencia aplicada al blanco, o la disminución de la presión en la cámara, llevan al aumento de la energía de los átomos absorbidos en las películas en crecimiento, lo que produce un crecimiento de grano en el estado sólido y, consecuentemente, en la obtención de películas con cristales de mayor tamaño.

Después de realizar el análisis teórico de la estabilidad de fases de las películas obtenidas y comparar dichas previsiones con los resultados experimentales obtenidos, se propuso que durante el crecimiento de las películas: la cristalización de los átomos en la región cercana a la interfase plasma-metal se da en la estructura Ti-BCC; existe un elevado potencial termodinámico para la transformación en el estado sólido de una fracción de los cristales Ti-BCC en Ti-HC; para los parámetros de depósito investigados, es muy corto el tiempo de permanencia de los átomos absorbidos en intervalos de energía térmica cercanos (pero menores) a 0,103 eV, impidiendo en las muestras estudiadas la formación de la fase Ti-HC en el estado sólido.

5. AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de la Dirección de Investigación, DIB, de la Universidad Nacional de Colombia y de Colciencias, a través del programa de apoyo a jóvenes investigadores, como también al apoyo estructural y académico del Centro Internacional de Física, CIF, Colombia, del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá y del Departamento de Metalurgia y Materiales de la Universidad de São Paulo, Brasil.

6. REFERENCIAS

[1]. Balazic M, Kopac J, Jackson J M, Ahmed W. Int. J. of Nano and Biomaterials. 2007; 1, (1): 3-34.

[2]. Niinomi M. J. Mechanical Behaviour of Biomedical Materials. 2008; 1, (1): 30-42.

[3]. Anselme K, Noel B, Hardouin PJ. Materials Science-Mater. Med. 1999; 10 (12): 815–819.

[4]. Dorozhkin SV. Glass and Ceramics. 2007; 64 (11-12): 442-447.

[5]. Cárdenas DC, Acevedo P, Córdoba EM. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; 33 (2): 214-224.

[6]. Min-Ho H, Dong-Hyun L, Kwang-Mahn K, Yong-Keun L. Thin Solid Films. 2011; 519 (20): 7065-7070.

[7]. González G, Contreras A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; S5: 4-7.

[8]. Rodil S. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2009; 29 (65): 67-82.

[9]. Alfonso JE, Torres J, Marco JF. Braz. J. Physics. 2006; 36 (3b): 994-996.

[10]. Langford JI, Wilson AJ. J. Appl. Cryst. 1978; 11: 102-113.

[11]. Matsubara R, Sakai M, Kudo K, Yoshimoto N, Hirosawa I, Nakamura M. Organic electronics. 2011; 12: 195-201.

[12]. Andersson J, Helander T, Höglund L, Shi P, Sundman B. Calphad. 2002; 26(2): 273-312.

[13]. Garzón C M, Tschiptschin AP. Matéria. 2005; 10(4): 502 – 525.

[14]. Cullity BD. Elements of X-Ray Diffraction, 3a Ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 664 p.

[15]. Qazi JI, Rahim J, Senkov ON, Froes FH. J. of Metals. 2002; 54(2): 68-71.

[16]. Porter DA, Easterling KE, Sherif M. Phase Transformations in Metals and Alloys, 3a Ed. Cambridge: CRC, 2009. p 520.

©2014 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 versión final (revisada).

©2014 Universidad Simón Bolívar

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

3.1.- Figuras y Tablas

©2014 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 334-339

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.

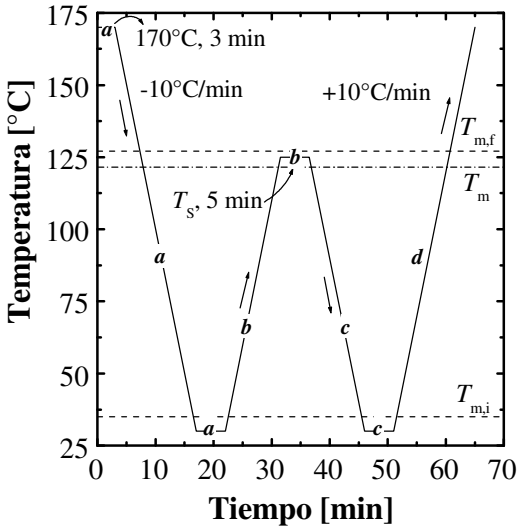


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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).

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”.

©2014 Universidad Simón Bolívar

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…).

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

©2014 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 334-339

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.

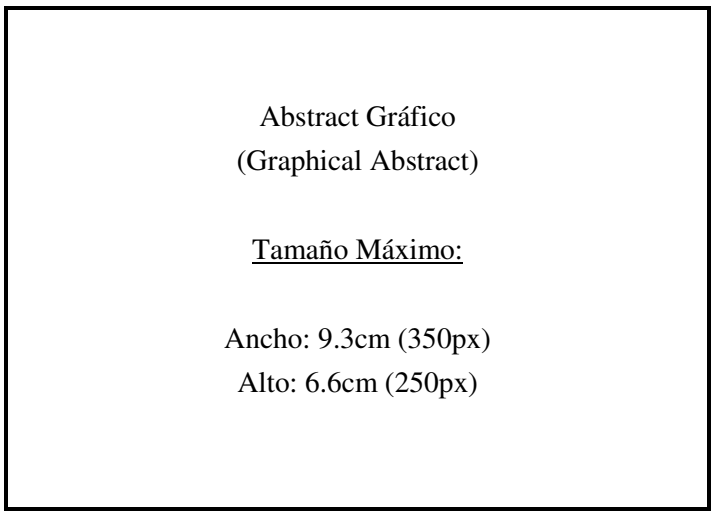
[7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803

[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).

©2014 Universidad Simón Bolívar

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.

©2014 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 334-339

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.

©2014 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 340-341

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.

©2014 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 340-341