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

2015: Vol 35 No. 1 (p. 1-149)
pISSN: 0255-6952
eISSN: 0244-7113

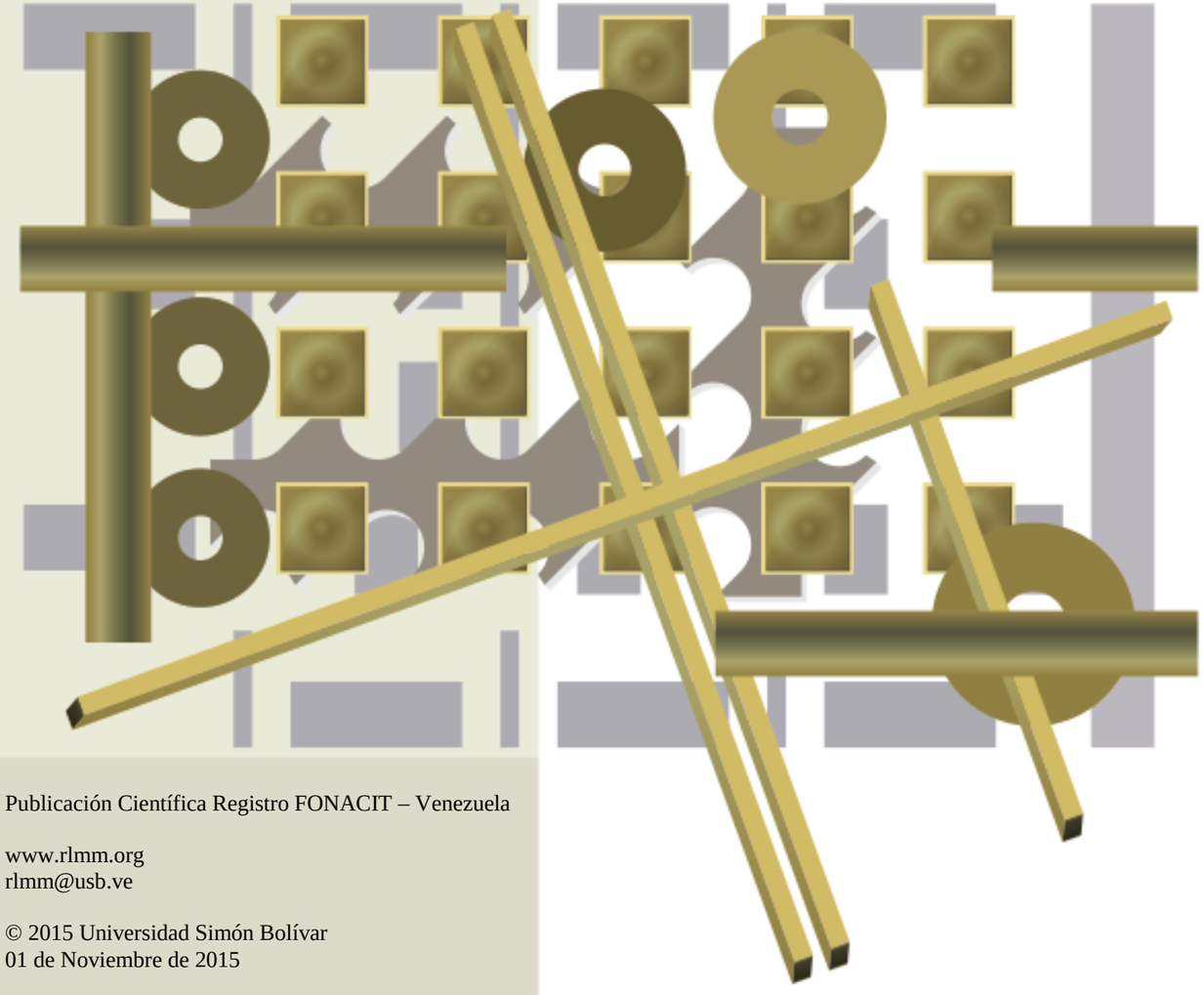


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 35 No. 1 (p. 1-149)

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

© 2015 Universidad Simón Bolívar
01 de Noviembre de 2015

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

©2015 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 35, No. 1 (2015)

CONTENTS: Volume 35 Nr. 1 (2015)

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 1-2

ARTÍCULOS REGULARES

DESAFIOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE INSTRUMENTACIÓN PARA ENSAYOS IN SITU DE DEFORMACIÓN A ALTA TEMPERATURA EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO
(CHALLENGES TO THE IMPLEMENTATION OF HIGH TEMPERATURE AND STRAIN INSTRUMENTATION FOR IN SITU TESTING IN THE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE)
Edwar A. Torres, Fabiano Montoro, Jimy Unfried Silgado, Antonio J. Ramirez
Online: 17-02-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 3-14

CARACTERIZACIÓN BIOLÓGICA Y MECÁNICA DE α-ALÚMINA NANO Y MICROMÉTRICA COMO MATERIAL POTENCIAL PARA RECONSTRUCCIÓN DE TEJIDO ÓSEO
(BIOLOGICAL AND MECHANICS CHARACTERIZATION OF MICROMETRIC AND NANOMETRIC α-ALUMINA LIKE POTENTIAL MATERIAL FOR BONE TISSUE RECONSTRUCTION)
Paola A. Villegas, Valentina Ramírez, Viviana M. Taylor, Sandra Arango
Online: 17-02-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 15-26

MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (MWNTC´S) USANDO ÁCIDO ACÉTICO Y ANILINA MEDIANTE RADIACIÓN ULTRASÓNICA
(MODIFICATION OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWNTC'S) USING ACETIC ACID AND ANILINE BY ULTRASONIC RADIATION)
Christian J. Cabello Alvarado, Aidé Sáenz Galindo, Catalina Pérez Berumen, Lluvia López López, Leticia Barajas Bermúdez, Liliana Cantú Sifuentes, Carlos Ávila Orta
Online: 18-02-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 27-33

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO Cu_2GeSe_4
(CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY SEMICONDUCTOR Cu_2GeSe_4)
Gerzon E. Delgado, Jines E. Contreras, Gustavo Marcano, Carlos Rincón, Luis Nieves
Online: 17-02-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 34-38

HACIA LA MÍMESIS DE LA SEDA DE ARAÑA A PARTIR DE POLIURETANOS CON SEGMENTOS CORTOS DE UNIDADES RÍGIDAS Y SEMIFLEXIBLES
(TOWARDS SPIDER SILK MIMICRY USING POLYURETHANES WITH SHORT SEGMENTS OF RIGID AND SEMIFLEXIBLE UNITS)
Borja Fernández-d'Arlas Bidegain, Iker González, Arantxa Eceiza Mendiguren
Online: 19-02-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 39-48

©2015 Universidad Simón Bolívar

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE SYSTEM $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING
(EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS Y ESTRUCTURALES DEL SISTEMA $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ PREPARADO POR ALEAMIENTO MECANICO)
Juan Sebastian Trujillo Hernandez, Jesus Anselmo Tabares, German Antonio Pérez Alcázar
Online: 19-02-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 49-54

ESFUERZOS RESIDUALES GENERADOS EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE TEMPLE PARA UN CILINDRO DE ACERO DE MEDIO CARBONO, SIMULACIÓN POR ELEMENTOS FINITOS Y VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL
(RESIDUAL STRESSES GENERATED DURING HARDENING OF MEDIUM CARBON STEEL BAR, FINITE ELEMENT SIMULATION AND EXPERIMENTAL VERIFICATION)
Edwan A. Echeverri, Marcelo de Aquino Martorano, André Paulo Tschiptschin
Online: 18-03-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 55-64

ESTUDIO DE GARNIERITAS VENEZOLANAS TRATADAS CON HIDRÓXIDO DE AMONIO PARA SU USO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN
(STUDY OF VENEZUELAN GARNIERITES MODIFIED WITH AMMONIUM HYDROXIDE AS SUPPORT OF HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS)
Carlos Felipe Linares, Gabriela Acuña, Freyder Pérez, Freddy Ocanto, Carolina Corao, Susana Martinez, Paulino Betancourt, Joaquin Brito
Online: 15-04-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 65-69

ELECTRICAL CHARACTERIZATION AND ELECTROGENIC CELL STIMULATION USING A CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE BASED ON PEDOT:PSS/PVA/EG
(CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ESTIMULACIÓN DE CÉLULAS ELECTROGÉNICAS USANDO EL POLÍMERO CONDUCTOR PEDOT COMBINADO CON PEDOT:PSS/PVA/EG)
Jose J. Suárez-Vargas, Marbely Calderon, Werner Brämer-Escamilla, Sarah Briceño, Ivan Sanchez, Pura Bolaños, Carlo Caputo
Online: 29-04-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 70-77

ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS METAL-POLÍMERO: Fe/PCL
(PREPARATION OF NANOCOMPOSITES METAL-POLYMER: Fe/PCL)
Joszaira Lárez, Carlos Rojas, Luis Cortina, Maria Cristina Hernandez
Online: 20-05-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 78-85

OBTENCIÓN DE CONCRETOS AUTOCOMPACTANTES EMPLEANDO RESIDUOS DE DEMOLICIÓN
(OBTAINING SELF-COMPACTING CONCRETE USING DEMOLITION WASTE)
Yimmy Fernando Silva Urrego, Rafael Andres Robayo Salazar, Pedro Enrique Mattey Centeno, Silvio Delvasto Arjona
Online: 26-06-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 86-94

©2015 Universidad Simón Bolívar

FACTORES QUE CONTROLAN LA DISTRIBUCION DE ORGANOARCILLAS ENTRE LAS FASES RICAS EN POLIBUTADIENO Y EN POLIESTIRENO EN LA SINTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO
(FACTORS CONTROLLING THE DISTRIBUTION OF ORGANICALLY MODIFIED CLAYS BETWEEN POLYBUTADIENE-RICH AND POLYSTYRENE-RICH PHASES IN THE SYNTHESIS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE)
Ivonne Gando, José Royett, Miriam Yáñez, Ida Mercedes González, Helen Claret Inciarte, Haydee Margarita Oliva Bohórquez
Online: 03-07-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 95-109

X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA AND RIETVELD REFINEMENT OF THE TERNARY SEMICONDUCTOR CHALCOGENIDES $AgInSe_2$ AND $AgInTe_2$
(DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y REFINAMIENTO RIETVELD DE LOS SEMICONDUCTORES CALCOGENUROS TERNARIOS $AgInSe_2$ Y $AgInTe_2$)
Gerzon E. Delgado, Asiloé J. Mora, Carlos Pineda, Rosario Avila-Godoy, Solange Paredes-Dugarte
Online: 21-07-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 110-117

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE AÇOS BAIXO CARBONO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA
(MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF LOW CARBON STEELS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY)
Tiago F. A. Santos, Edwar A. Torres, José M. C. Vilela, Margareth S. Andrade, André Barros Cota
Online: 22-08-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 118-133

RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE DLC DEPOSITADOS SOBRE ACEROS AISI 304 Y AISI 1020
(WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF DLC COATINGS DEPOSITED ON AISI 304 AND AISI 1020 STEELS)
Gil Capote Rodriguez, Gil Capote Mastrapa, Jhon Olaya
Online: 06-10-2014

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 134-141

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Instrucciones para el Autor

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 142-147

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Información del Revista

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(1)**: 148-149

©2015 Universidad Simón Bolívar

EDITORIAL

El año 2015 la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*) cumple **35 años** de existencia ininterrumpida. Nos complace presentar el presente volumen 35, número 1 (primer semestre del año 2015). 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 635.000 artículos.

A partir del 1ero de Junio de 2014 la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales comenzó una nueva etapa en donde se solicitaban donaciones. Hoy debemos reportar que esa estrategia no funcionó. Por lo tanto el Comité Editorial ha decidido que **a partir de la fecha de publicación del presente editorial, la RLMM comenzará a cobrar cargos por página** (correspondientes a 10 US$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado en la RLMM). El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

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

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

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

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado.

Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 1-2

Finalmente queremos anunciar un cambio en el Consejo Directivo de la RLMM, el cual ahora estará integrado por:

Presidente
Dr. Julio César Ohep
Universidad Central de Venezuela - Caracas, Venezuela

Vice-Presidente
Ing. Carlos E. León-Sucre
Universidad Central de Venezuela - Caracas, Venezuela

Secretario
Prof. José Gregorio La Barbera Sosa
Universidad Central de Venezuela – Caracas, Venezuela

Tesorero
Prof. Alejandro J. Müller
Universidad Simón Bolívar – Caracas, Venezuela

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 1-2

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

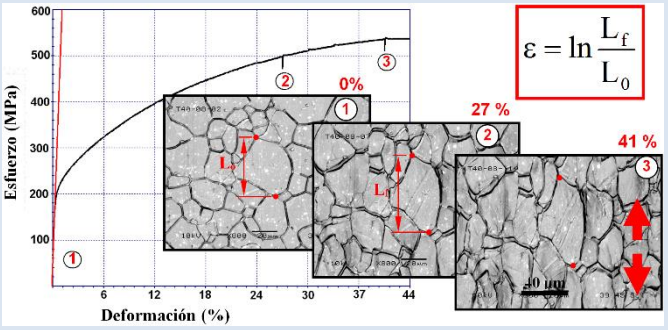
www.rlmm.org

DESAFIOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE INSTRUMENTACIÓN PARA ENSAYOS IN SITU DE DEFORMACIÓN A ALTA TEMPERATURA EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Edwar A. Torres[1], Fabiano Montoro[2], Jimy S. Unfried[3], Antonio J. Ramirez[2]*

1: Faculta de ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín, Colombia.
2: Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Centro Nacional de Pesquisa em Materiais, Campinas, Brasil.
3: Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Caribe, Barranquilla, Colombia.

**e-mail: edwartorres@itm.edu.co; eatolo12@gmail.com.*



RESUMEN

Los mecanismos de falla en materiales estructurales se encuentran bajo constante investigación. Hoy en día, la implementación de sofisticados experimentos *in situ* en microscopía electrónica ha generado nuevo conocimiento en diferentes campos como la química, física y la ciencia de los materiales, al permitir la observación directa de una amplia variedad de fenómenos a escalas de micrones o inclusive atómica. Estos experimentos pueden envolver el control de la temperatura y la atmósfera, la aplicación de esfuerzos mecánicos, campos eléctricos y/o magnéticos, entre otras condiciones, las cuales son impuestas sobre la muestra, mientras la respuesta o evolución del sistema es registrado. Un novedoso sistema para la realización de ensayos de deformación y calentamiento *in situ* en un microscopio electrónico de barrido (MEB) hace posible la observación en tiempo real de fenómenos con resolución de 5 µm, produciendo datos tanto cualitativos como cuantitativos. Esta infraestructura fue usada para el estudio del mecanismo asociado al deslizamiento de contorno de grano (DCG) y su efecto en el fenómeno de agrietamiento a alta temperatura conocido como fractura por pérdida de ductilidad (*Ductility-Dip Cracking*, DDC). Esta metodología fue aplicada al estudio del comportamiento mecánico de los metales de aporte ERNiCrFe-7 y ERNiCr-3, usados para soldadura de aleaciones de Ni, cuando son deformados entre 700 y 1000 ºC. La susceptibilidad al DDC (límite de deformación, ε_{min}) fue cuantificada para ambas aleaciones. Los valores de ε_{min} para el ERNiCrFe-7 y el ERNiCr-3 fueron de 7,5 % y 16,5 %, respectivamente, confirmando la mayor resistencia del ERNiCr-3.

Palabras Claves: Detector de electrones, micro deformación, aleaciones de Ni, DDC.

CHALLENGES TO THE IMPLEMENTATION OF HIGH TEMPERATURE AND STRAIN INSTRUMENTATION FOR IN SITU TESTING IN THE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

ABSTRACT

Failure mechanisms in structural materials have been under investigation for several years. Nowadays, the implementation of sophisticated *in situ* electron microscopy tests is providing new insights in several fields of chemistry, physics, and materials science by allowing direct observation of a wide variety of phenomena at submicron and even atomic scale. These experiments may involve controlled temperature and atmosphere, mechanical loading, magnetic and/or electric field among other conditions that are imposed to the sample while its response or evolution is registered. A novel *in situ* high temperature-strain test into a Scanning Electron Microscope (SEM) makes possible the real-time observation of phenomena with resolution of 5 µm, providing qualitative and quantitative data. This setup was used to study the Grain Boundary Sliding (GBS) mechanism and its effect on the high temperature cracking phenomenon known as Ductility-Dip Cracking (DDC). This methodology was applied to study the mechanical behavior of Ni-base filler metal alloys ERNiCrFe-7 and ERNiCr-3, which were evaluated between 700 and 1000 ºC. The DDC susceptibility (threshold strain, ε_{min}) for both alloys was quantified. The ε_{min} of ERNiCrFe-7 and ERNiCr-3 alloys was 7.5 % and 16.5 %, respectively, confirming the better resistance of ERNiCr-3 to DDC.

Keywords: Electrons detector, micro-strain, Ni-base alloys, DDC

Recibido: 10-07-2013 ; **Revisado:** 05-12-2013
Aceptado: 26-12-2013 ; **Publicado:** 17-02-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 3-14

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales y sistemas biológicos se realiza generalmente de forma *ex situ*, es decir, el material es analizado antes y después de ser sometido a una condición externa, como temperatura, humedad, carga, etc. Actualmente es necesario el estudio de los fenómenos al momento que estos ocurren para resolver las interrogantes abiertas. Este tipo de investigaciones requiere la obtención de datos en tiempo real, lo que obliga a la construcción de sistemas de observación y medida dinámicos, los cuales son conocidos como *in situ*.

Paradójicamente, por muchos años, este tipo de experiencias fueron impulsadas por los desarrollos obtenidos en microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) [1]. Recientemente, ha surgido una nueva generación de microscopios electrónicos de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM), con mejoras estructurales, nuevos sistemas computacionales y de medida [2], dando nuevo protagonismo a la microscopía electrónica de barrido.

Al comparar ambas técnicas se considera que TEM es la tecnología más adecuada para el estudio de la materia y la observación de algún fenómeno. Sin embargo, es importante resaltar que los fenómenos ocurren a escalas diferentes y la resolución del instrumento de observación no necesariamente es el factor principal para la realización de un estudio usando TEM o SEM. Muchos fenómenos sólo pueden ser observados a escala macroscópica, otros a escala micro y sin duda existen fenómenos cuya ocurrencia se da a nivel nano [3-5]. Por lo tanto, para ser observado y registrado cada fenómeno, debe ser empleado el equipo adecuado, sea este una cámara de video, un microscopio óptico, electrónico de barrido o de transmisión.

Los fenómenos de agrietamiento son fenómenos macroscópicos cuyo origen se sienta en mecanismos activados a nivel micro, como la formación de micro grietas, la acumulación de deformación en puntos críticos, el deslizamiento intergranular, entre otros. El tipo de agrietamiento está definido de acuerdo con la temperatura en la que acontece [6-7]; particularmente, la fractura por pérdida de la ductilidad (DDC, por sus siglas en inglés) ocurre a una temperatura entre 0,5 y 0,8 la temperatura de fusión del metal [8-9], y afecta materiales como los aceros inoxidables austeníticos, las aleaciones de níquel, cobre y titanio.

Diferentes técnicas han sido utilizadas para la evaluación de este fenómeno como ensayos de ductilidad a alta temperatura, ensayos de doblado en soldaduras, el ensayo de deformación hasta la fractura (*strain-to-fracture*, STF), entre otros [12]. Sin embargo los resultados presentan deficiencias, principalmente para diferenciar entre los diferentes mecanismos de agrietamiento a alta temperatura, en la cuantificación del fenómeno y en la reproducibilidad del ensayo [13-15].

Trabajos recientemente publicados, resaltan la importancia de la aplicación de ensayos *in situ* en SEM para el estudio a nivel micro de fenómenos que se manifiestan a nivel macroscópico, principalmente relacionados con fractura a temperaturas diferentes, efecto de compuestos intermetálicos en la deformación y fractura de materiales, recuperación y recristalización de metales, solidificación y cinética de crecimiento de fases [16,18].

El trabajo presentado a continuación describe los pasos dados para la construcción de un sistema para el estudio *in situ* en el SEM de fenómenos que involucren deformación y/o calentamiento de la muestra. El sistema fue puesto a prueba mediante ensayos de fusión, adquisición de imágenes a alta temperatura, deformación de metales a temperatura ambiente y finalmente el sistema fue utilizado para la evaluación del DDC en níquel puro, metales de aporte AWS A5.14 ERNiCr-3 y ERNiCrFe-7, y modificaciones del ERNiCrFe-7 con adiciones de molibdeno, niobio, hafnio.

2. DESAFÍOS EN INSTRUMENTACIÓN IN SITU EN SEM

La instrumentación para la implementación de experimentos *in situ* puede ser dividida en tres sistemas, como muestra el esquema de la Figura 1: 1) El sistema para observar y registrar el fenómeno de interés, 2) el dispositivo para simular las condiciones en las cuales el fenómeno ocurre y 3) los instrumentos para la realización de las medidas [19]. Cada uno con características propias, pero, en gran medida, restringidos por las características del sistema de observación, en este caso, el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico es el responsable de registrar el fenómeno y albergar el sistema de simulación, y en algunos casos, los de medida. El

©2015 Universidad Simón Bolívar

dispositivo de simulación contiene la muestra y es responsable de reproducir sobre la muestra las condiciones en las cuales el fenómeno de interés ocurre. Estas condiciones pueden ser deformación, temperatura, diferentes atmósferas o combinaciones de todas ellas. Los sistemas de medida recolectan los datos, tanto para controlar el dispositivo de simulación como los relacionados con el fenómeno de interés.

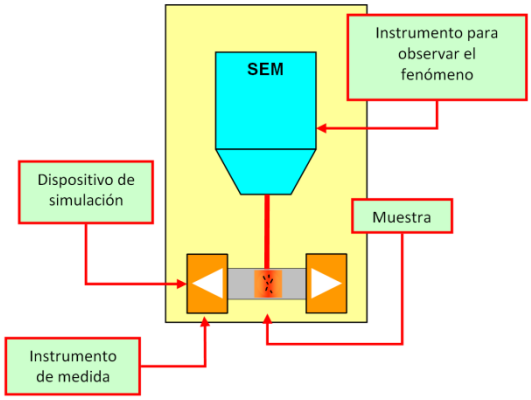


Figura 1. Esquema de un sistema para la ejecución de experimentos *in situ* dentro de un microscopio electrónico de barrido.

En ocasiones se considera que la construcción de los diferentes sistemas contribuye al aumento en el grado de dificultad del proyecto. Sin embargo, muchos de los dispositivos ya son comerciales, lo que implica que en muchos casos el desafío principal recae en la creación de los sistemas o mecanismos que permitan la integración de los diferentes elementos. Inclusive se puede dar el caso donde la mejor opción es la creación de un cerebro que permita coordinar, ejecutar las diferentes acciones y recolectar los datos desde un centro de comando.

En consecuencia, se puede afirmar que los desafíos relacionados con la construcción e implementación de instrumentos para experimentos *in situ*, dentro de un microscopio de barrido, son resumidos en el esquema de la Figura 2: 1) Los relacionados con las características del microscopio, 2) los problemas de compatibilidad entre los diferentes equipos del sistema, 3) las dificultades inherentes a las características del fenómeno a estudiar.

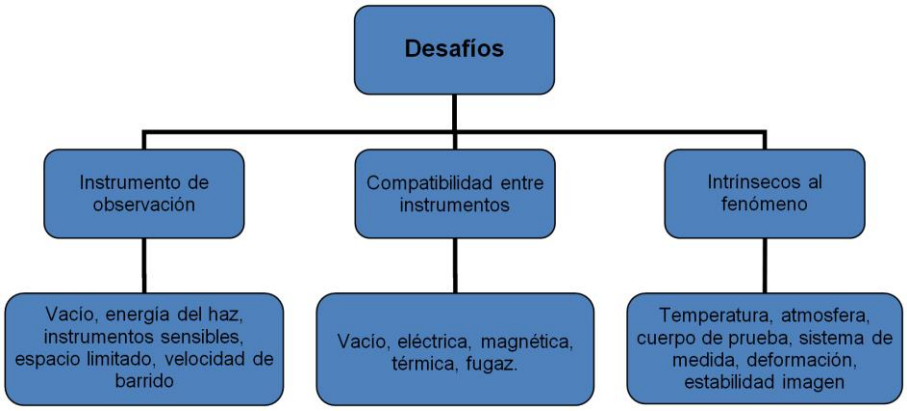


Figura 2. Cuadro resumen de los desafíos asociados a la implementación de la instrumentación *in situ* en microscopía electrónica de barrido.

2.1 Desafíos debido al microscopio electrónico de barrido

Las características y los principios físicos con los cuales operan los microscopios electrónicos, restringen tanto los materiales que pueden ser observados, así como el tipo de experimento que puede ser realizado. Con relación al microscopio electrónico de barrido algunas de las limitaciones que impone para la realización de experimentos *in situ* son:

a. El microscopio trabaja en su interior con un ambiente de vacío, lo que dificulta la trasferencia de calor, la inserción de material con alto contenido de gases o agua, la introducción de sistemas con cables, soldaduras con estaño y elementos de geometría muy pequeña e intrincada, pues en su interior pueden contener gas que es liberado paulatinamente en la cámara del SEM, contaminándola, dificultando el vacío

©2015 Universidad Simón Bolívar

y reduciendo la resolución en la imagen, a medida que el gas es liberado.

b. El haz de electrones y las señales emitidas por la muestra son presa fácil de campos eléctricos y magnéticos, además de la presencia de gases, lo que restringe el uso de algunos sistemas eléctricos en los instrumentos de simulación y medida, y obliga a la implementación de blindajes magnéticos en los mismos. Los gases interactúan tanto con el haz de electrones como con las señales emitidas por la muestra, dispersando los electrones y reduciendo la resolución, como se mencionó en el ítem anterior.

c. Los detectores de electrones del microscopio, los cuales captan las señales emitidas por la muestra, son instrumentos sensibles a cambios de temperatura y humedad; particularmente los detectores con base en semiconductores, como el detector de electrones retrodispersados, y los detectores con campos eléctricos para atraer o repeler los electrones secundarios, como el caso del detector de electrones secundarios.

d. La cámara del microscopio ofrece un espacio limitado, lo que restringe el uso de instrumentos de gran porte, la introducción de muchos dispositivos, o la observación de muestras voluminosas.

e. Los SEM poseen varias velocidades de adquisición de la imagen, la cual al aumentar disminuye notoriamente la nitidez de la imagen. Algunos fenómenos ocurren a velocidades tales que solo son registrados a tasas de adquisición iguales a superiores a 60 cuadros.s^{-1}, por ende, la calidad de las imágenes se verá seriamente afectada. A tasas de adquisición más bajas el haz de electrones podrá incidir en una mayor cantidad de puntos sobre la superficie de la muestra, generando más señal, la cual permitirá la reconstrucción más precisa y nítida de la superficie.

2.2 Problemas de compatibilidad entre instrumentos

En esta se encuentra uno de los desafíos más exigentes, pues requiere la construcción e implementación de dispositivos que intervengan en la operación e interacción entre los tres sistemas mencionados anteriormente: el sistema de observación (SEM), el dispositivo de simulación y los instrumentos de medida. Por esto, deben ser considerados los siguientes puntos:

a. Los sistemas de simulación y medida (en el caso que este último este dentro del SEM) deben ser construidos de forma que sean compatibles con el vacío del microscopio. Por lo tanto, se recomienda evitar el uso de cable recubiertos, la aplicación de soldadura de estaño y el uso de materiales porosos.

b. Los dispositivos deben ser diseñados de forma tal que disminuyan la generación de campos eléctricos y magnéticos que interfieran con el haz de electrones. En el caso de calentamiento de muestras conductoras, no es recomendable el calentamiento inducido por efecto Joule, ya que la circulación de corriente eléctrica, además de calentamiento genera un campo electromagnético que puede evitar la llegada de los electrones a la muestra.

c. En el caso de experimentos a alta temperatura, es recomendable el diseño de sistemas de enfriamiento, aislamiento térmico y radiación, además de un control rígido del tiempo de permanencia a alta temperatura, evitando que dentro de la cámara la temperatura aumente 1 ºC. Otra medida importante es el uso de una distancia de trabajo máxima, tal que la luz generada por la muestra, así como la fuente de calor, permanezcan distantes del detector de electrones retrodispersados.

d. Cuando el experimento requiera el uso de gases o líquidos para enfriamiento o para simular un ambiente especifico, se debe eliminar completamente el riesgo de fugas dentro de la cámara, pues atenta contra la integridad del SEM.

2.3 Desafíos inherentes al fenómeno a ser estudiado

Para estudiar cada fenómeno deben ser reproducidas, de la mejor forma, las características que lo originan. Para esto se debe tener en cuenta:

a. El diseño de fuentes de calor, cuando estos

©2015 Universidad Simón Bolívar

sean por efecto Joule, debe considerar el uso de resistencia dobles invertidas, para anular el campo electromagnético generado en cada una.

b. La determinación de una geometría de cuerpo de prueba adecuada que permita la observación de una región lo más amplia posible, que aumente la posibilidad de generación y observación del fenómeno. En este sentido, el empleo de distancias de trabajo grandes favorece el aumento en el campo de visión, pero torna el haz de electrones más sensible a efectos externos además de disminuir la resolución.

c. La construcción de sistemas de monitoreo y control que permitan la verificación de la temperatura en la muestra y no en la fuente de calor, pues es la muestra la que debe mantenerse a una temperatura constante para considerar válido el ensayo. En la fuente de calor debe determinarse el mecanismo mediante el cual se controlará la potencia eléctrica suministrada para mantener la temperatura constante.

d. El diseño, fabricación o adquisición de sistemas de medida, control y aplicación de pequeñas deformaciones y cargas, sobre la muestra. En el caso de deformación, para garantizar que la muestra será deformada y fracturada en la región que está siendo observada, es necesario el uso de cambios de sección localizados, evitando, que a su vez, estos actúen como concentradores de esfuerzos.

Adicional a los desafíos anteriormente mencionados, durante el experimento pueden igualmente presentarse:

a. Cambios en el contraste y brillo en la imagen como consecuencia de aumento de la temperatura y aparición de irregularidades en la superficie de la muestra por efecto de deformación.

b. Imagen inestable debido al desplazamiento de la muestra en el caso particular de ensayos con deformación.

c. Descomposición de la muestra y generación de gases durante ensayos a alta temperatura.

d. La disminución en la relación señal/ruido durante la realización de experimentos a temperatura superior a 1000 °C, como consecuencia del aumento significativo en la emisión de electrones termoiónicos.

3. INSTRUMENTACIÓN CONSTRUIDA

En primer lugar se construyó un sistema para la ejecución de experimentos *in situ* a alta temperatura, el cual se muestra en la Figura 3a. El dispositivo permite la realización de experimentos en la franja de temperatura de 25 °C a 1000 °C, en un periodo de tiempo que oscila entre 60 y 15 min, respectivamente. Este sistema permite el estudio de material particulado o muestras de diámetro de 8,0 mm por 3,0 mm de espesor.

En segundo lugar se instaló un dispositivo de calentamiento y deformación Ernest F. Fullam, mostrado en la Figura 3b, con sistema de control de carga Admet, Inc., y sistema de adquisición de datos MTESTW versión F 8.8e. El dispositivo fue modificado haciéndolo compatible con el microscopio de barrido, para lo cual fue necesaria la instalación de varios sistemas de aislamiento térmico y eléctrico. El dispositivo permite la ejecución de ensayos a temperaturas de hasta 1000 °C, a una carga de 4,4 kN, en cuerpos de prueba de hasta 60 mm de largo por 3 mm de espesor.

Para atenuar los efectos de la alta temperatura en la imagen, durante la realización de experimentos por encima de los 1000 °C, se construyó un sistema que permite la adquisición de imágenes en esta condición. El dispositivo, mostrado esquemáticamente en la Figura 4a, recolecta toda la señal proveniente de la muestra e identifica la señal de electrones secundarios (ES) filtrando el ruido de fondo generado por los electrones termoiónicos [20].

Finalmente, como parte del sistema de control y medida, se instaló un pirómetro infrarrojo *two-color* para la medida de la temperatura en la muestra. Los pirómetros infrarrojo *two-color* permiten medir la temperatura de un elemento sin necesidad de registrar previamente, en el pirómetro, el coeficiente de emisión térmica; por lo tanto, con este pirómetro se puede registrar la temperatura sin importar el tipo de material de la muestra.

Todos estos son sistemas integrados a un sistema único de control (*Sistema de controle para aquecimento in situ* - SCAIS) que permite la administración simultánea de todos los dispositivos.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Todos los sistemas se muestran en la Figura 4b.

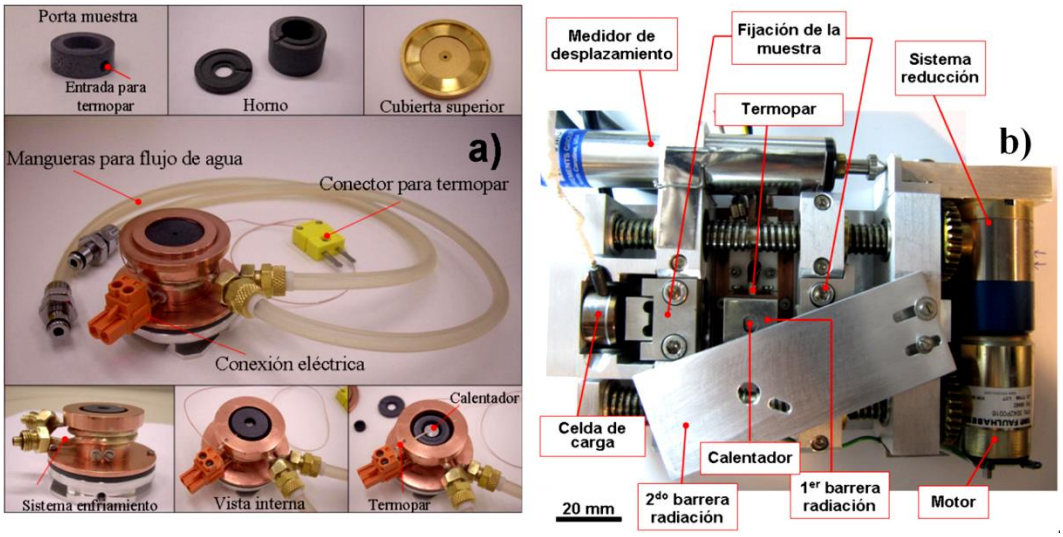


Figura 3. a) Dispositivo para la realización de experimentos a alta temperatura, b) plataforma de deformación y calentamiento.

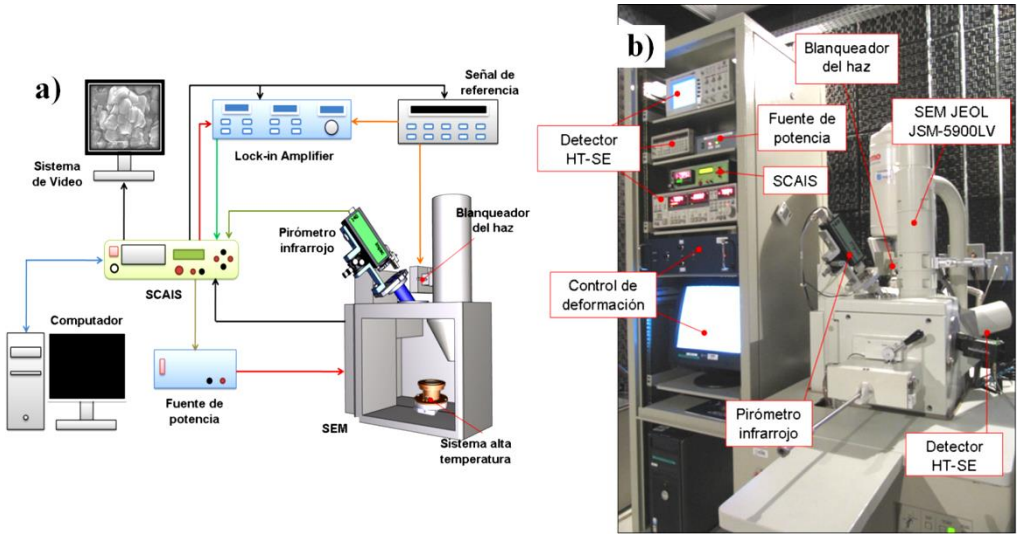


Figura 4. a) Esquema de señales e instrumentación desarrollada para la realización de experimentos *in situ* en un microscopio electrónico de barrido, b) fotografía de la infraestructura para la realización de los ensayos.

4. RESULTADOS

El primer ensayo llevado a cabo fue para la calibración de los sistemas de calentamiento y medida donde se fundieron aluminio, germanio, indio y estaño, puros, para determinar la diferencia entra la temperatura registrada por el sistema de medida y la temperatura real correspondiente al momento exacto de la fusión. La secuencia mostrada en la Figura 5 presenta diferentes instantes durante la fusión de estaño puro.

Una vez calibrado el sistema de calentamiento y medida de temperatura se realizaron dos ensayos para comparar el funcionamiento y calidad de las imágenes a baja y alta temperatura. En primer lugar se obtuvieron imágenes a temperatura ambiente usando tres detectores diferentes: el detector convencional de electrones secundarios (CES), un detector comercial para alta temperatura basado en electrones retro-dispersados (*high temperature backscattering electrons*, HT-BSE) y el nuevo sistema de detección basado en ES (*high temperature secondary electrons*, HT-SE), mostrado en la Figura 4a. Las medidas fueron realizadas en

muestras de acero inoxidable con depósitos de oro (patrón rectangular sobre la matriz austenítica) para mejorar el contraste. Las imágenes presentadas en la Figura 6 son claras en evidenciar la superioridad del nuevo sistema HT-SE en comparación con el sistema comercial HT-BSE, cuya señal y contraste, tanto morfológico como químico, son relativamente pobres. La diferencia entre el nuevo sistema (HT-SE) y el detector convencional (CSE) radica principalmente en la nitidez de la imagen, la cual depende directamente de la intensidad de la señal recibida y procesada por el detector. En este caso el aspecto granular de la imagen de HT-SE está relacionado con la menor cantidad de señal obtenida en cada punto de la imagen.

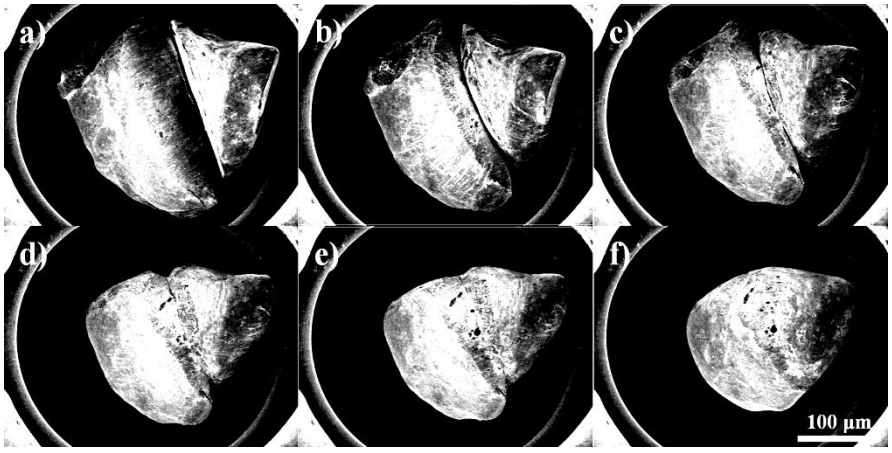


Figura 5. Secuencia de imágenes del proceso de fusión de estaño puro a 232 ºC, para calibración de la temperatura en la plataforma de deformación y alta temperatura.

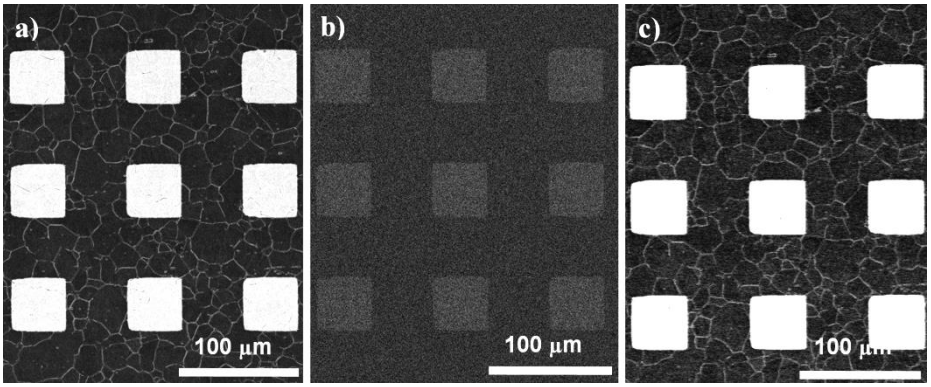


Figura 6. Imágenes a temperatura ambiente usando diferentes detectores de una muestra de acero inoxidable 316L con un arreglo de puntos de oro: a) detector convencional de CES, b) detector comercial HT-BSE y c) nuevo sistema HT-SE.

Verificado el mejor comportamiento de los detectores CSE y HT-SE, la segunda serie de ensayos fue realizada a temperatura arriba de 1000 °C para comprobar la eficiencia del sistema de detección en esta condición. La Figura 7 corresponde a dos imágenes tomadas a temperatura ambiente y a alta temperatura, tanto con el CES como con el HT-SE. La Figura 7b fue adquirida a 1250 °C, en la parte superior con el detector CSE y en la inferior con el HT-SE; en la imagen es evidente, en la parte superior, la presencia de ruido generado por el efecto termoiónico. En la parte inferior de la figura, la imagen adquirida con el sistema HT-SE, además de eliminar el ruido, mantiene el contraste topográfico típico del modo de formación de imágenes con ES; pero, a pesar de los buenos resultados, cuenta con una limitante: la velocidad de adquisición de imágenes, la cual permite la obtención de imágenes adecuadas a partir de 4 cuadros.s^{-1}.

©2015 Universidad Simón Bolívar

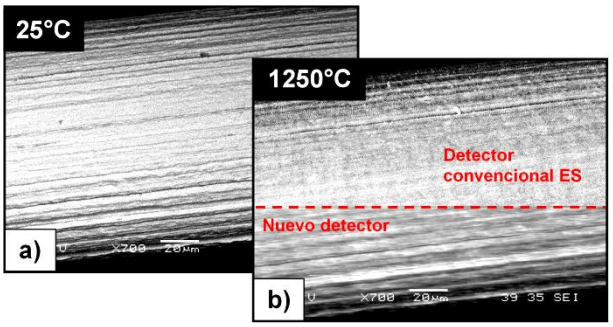


Figura 7. Imágenes de alambre de tungsteno obtenidas por microscopía electrónica de barrido: a) obtenida a temperatura ambiente (25 °C) con el detector convencional de ES, b) a alta temperatura (1250 °C) obtenida con el detector convencional de ES (parte superior) y con el nuevo sistema de detección (parte inferior).

Con los sistemas de calentamiento y adquisición de imágenes probados, el paso a seguir fue la realización de ensayos de deformación a temperatura ambiente. Un ejemplo representativo de los resultados que pueden ser obtenidos se presenta en la Figura 8, en la cual se exhibe una secuencia de imágenes obtenidas a partir del video durante el ensayo de tracción. Las micrografías corresponden a un grano en tres condiciones de deformación, determinada a partir de dos puntos en la imagen, donde L_o es la distancia entre los puntos sin deformación y L_f la distancia con la muestra deformada.

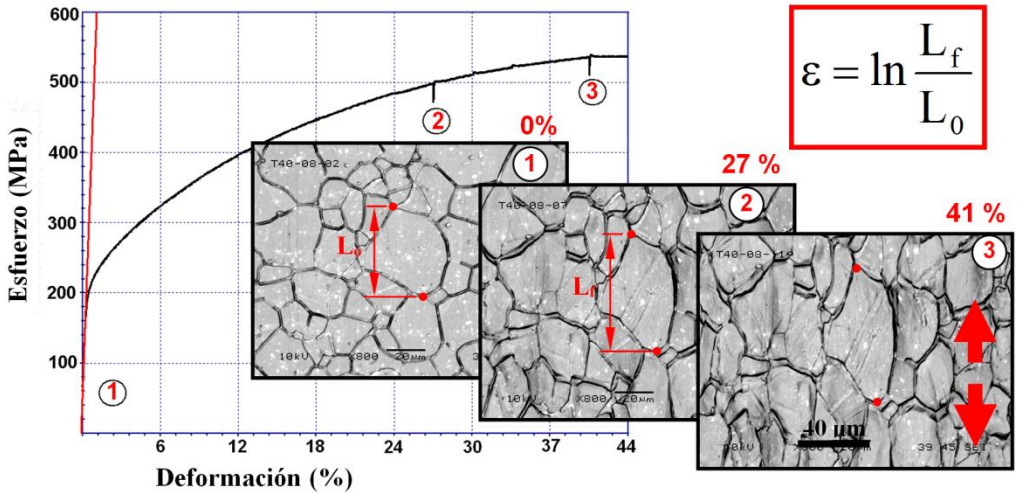


Figura 8. Ensayo de deformación *in situ* a temperatura ambiente (25 ºC) de una muestra de acero inoxidable austenítico AISI 316L. Las flechas rojas corresponden a la dirección de aplicación de la carga. Los puntos 1, 2 y 3 corresponden a los estados de la muestra: sin deformación, con 27 % de deformación y con 41 % de deformación. Estos estados también son ilustrados en la curva de esfuerzo contra deformación, donde la línea roja indica la línea de deformación elástica.

El sistema permite la adquisición de la curva esfuerzo contra deformación, además de otras informaciones como límite elástico, módulo de elasticidad, módulo de rigidez, resistencia a la tracción, coeficiente de endurecimiento, módulo de Poisson, etc. La secuencia de imágenes evidencia la posibilidad de estudiar los mecanismos de deformación, nucleación y propagación de grietas en diferentes tipos de materiales. En el caso particular de la Figura 8 se observa como el sistema de deslizamiento por maclas es predominante sobre el sistema de deformación por dislocaciones. Para el cálculo de la deformación se empleó la ecuación de deformación verdadera mostrada en la Figura 8.

Recientemente, sistemas similares se han empleado con éxito para el estudio de los mecanismos de deformación, fractura y propagación de grietas en compuestos [21] y metales de alta resistencia [22].

Para finalizar, se realizaron ensayos *in situ* de deformación en el intervalo de temperaturas de 600 °C a 1000 °C, simulando las condiciones para la aparición del fenómeno de agrietamiento por pérdida de ductilidad (*Ductility Dip Cracking*, DDC) [23]. Para esto se utilizaron níquel puro, dos aleaciones comerciales de níquel y dos aleaciones de níquel modificadas.

La Figura 9a muestra la microestructura de la

©2015 Universidad Simón Bolívar

aleación de níquel ERNiCr-3 antes de ser deformada, mientras que la Figura 9b presenta la microestructura, en el mismo punto, justo en el momento de inicio del agrietamiento, cuando la muestra es deformada a una temperatura de 927 °C [24]. Este ensayo fue repetido en el níquel puro y en las aleaciones NiCrFe comerciales y modificadas. La Figura 9c resume todos los resultados de estos ensayos en la curva de deformación contra temperatura construida a partir de los datos de deformación antes del inicio del agrietamiento. El punto inferior de esta curva representa la susceptibilidad al DDC de cada material, conocida como el límite de deformación (ε_{min}). Este valor indica la temperatura crítica y la deformación máxima que soporta el metal antes de iniciar su agrietamiento a esa temperatura. Para las aleaciones ERNiCrFe-7 y el ERNiCr-3 los valores de ε_{min} fueron de 7,5% y 16,5%, respectivamente, confirmando la mayor resistencia del ERNiCr-3 [9,11,14].

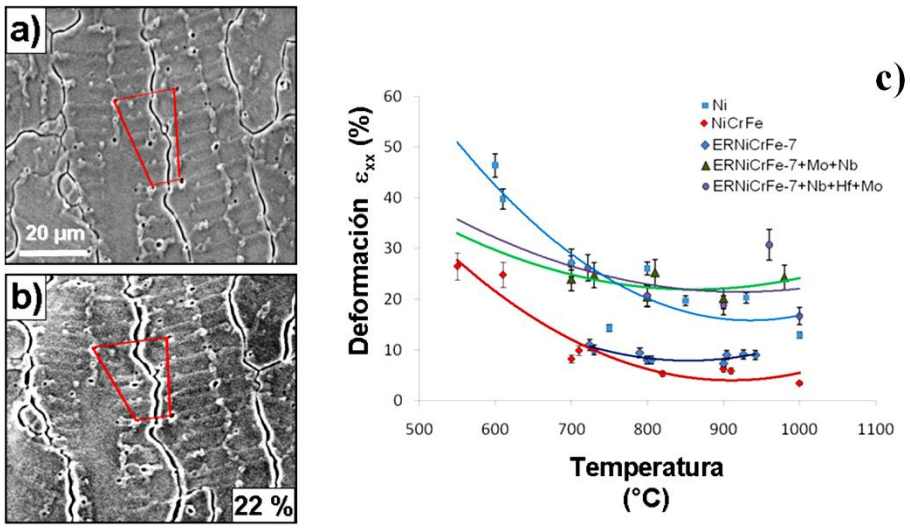


Figura 9. Cuantificación de la susceptibilidad al DDC en Ni puro, en una aleación NiCrFe, la aleación comercial ERNiCrFe-7, y dos versiones de ésta modificadas con Mo, Nb, y Hf [24].

Igualmente el sistema permitió determinar la importancia de algunos elementos de aleación en el aumento de la resistencia al DDC, como se puede observar en la Figura 9c. El níquel puro presenta uno de los menores valores de resistencia, siendo que la combinación de Cr y Fe actúan en detrimento de la misma, mientras que combinaciones de Ni, Cr, Fe, Mo y Nb producen una mejora sensible frente al DDC.

Fang *et al.* [25] utilizaron un sistema similar para estudiar los mecanismos de falla a alta temperatura en molibdeno puro, evidenciando como un sistema de estas características puede ser empleado ampliamente. Los resultados permitieron identificar el cambio del mecanismo de fractura en este metal, dependiendo de la temperatura a la que esté sometido; igualmente observaron como a pesar que la fractura presenta un micromecanismo de clivaje, las muestras sufren deformación significativa antes de su falla.

Además de determinar la susceptibilidad al DDC de cada material, el sistema *in situ* desarrollado permite identificar los sitios preferenciales para el inicio del agrietamiento, así como el efecto de los precipitados y los contornos de granos en los fenómenos de acumulación de deformación y deslizamiento de contornos de grano. Como complemento se implementó un sistema de análisis de imágenes para la medida y mapeo de la deformación en las imágenes. Este sistema permite identificar los puntos críticos en los cuales la deformación se acumula, así como la evolución de esta deformación con el tiempo. La aplicación, desarrollada bajo el entorno de imagen de Matlab®, fue construida a partir de módulos que permiten el procesamiento de los videos, la extracción, tratamiento, alineación y correlación digital de imágenes (DIC), así como el cálculo de las deformaciones y la representación

©2015 Universidad Simón Bolívar

gráfica de los resultados. El proceso inicia con la extracción de las imágenes a partir del video; a estas imágenes se le aplican filtros del tipo Gaussiano, corrección de contraste; el procesamiento requiere la subdivisión de la imagen en *n x m* subregiones rectangulares. Para el DIC, a pesar que normalmente para la medida de deformaciones se usan algoritmos para el análisis de imagen basado en el método de correlación de primer orden, según la optimización Newton-Rapson, la aplicación desarrollada utiliza correlaciones no lineales para la resolución de polinomios de orden *n*. Como resultado durante el ensayo se generan mapas y videos de la evolución de la deformación. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 10, donde se construyó el mapa de deformación de una muestra deformada a alta temperatura.

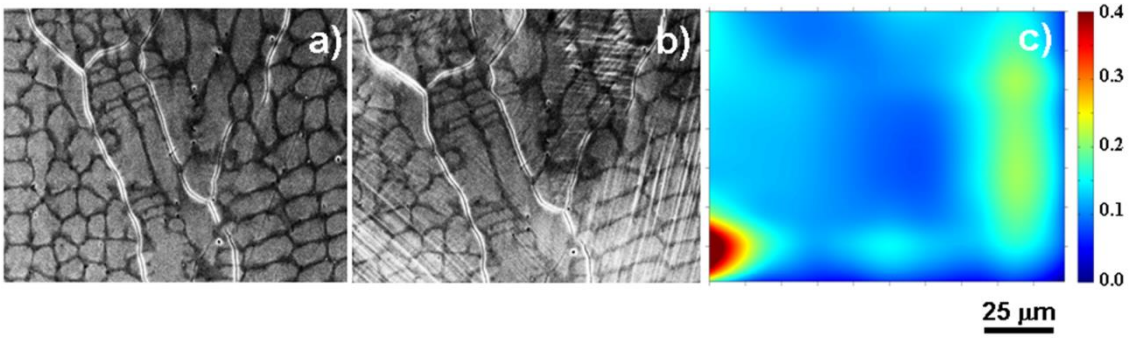


Figura 10. Mapa de deformación efectiva calculado para una muestra de la aleación de níquel ERNiCrFe-7 deformada a 970 °C. a) Imagen de referencia, b) imagen deformada, c) mapa de deformación efectiva.

Dichos mapas presentan la distribución de la deformación en las imágenes capturadas a lo largo del ensayo *in situ*. Los mapas pueden ser superpuestos a las micrografías lo que permite mostrar como se acumula la deformación en puntos críticos como precipitados, contornos de grano y puntos triples. Con esta herramienta es posible obtener evidencias sobre el efecto de anclaje que realizan los precipitados sobre la matriz reduciendo su deformación, lo que lleva al aumento del deslizamiento entre granos, fenómeno que se acentúa a alta temperatura, donde el DDC ocurre.

Al igual que la fractura por pérdida de ductilidad, actualmente el desarrollo de sistemas *in situ* está siendo aplicado tanto a fenómenos biológicos, físicos, mecánicos y metalúrgicos, como al desarrollo de sistemas micro-estructurados. Ejemplos de esto son los trabajos desarrollados por Karbakhsh y Nishida [26], Heinrichs *et al.* [27] y Jensen *et al.* [28].

Karbakhsh y Nishida [26] lograron estudiar la transformación martensítica en aleaciones de Ti-Ni, determinando la secuencia para alcanzar la formación de martensita, por medio de transformaciones intermedias denominadas trasformaciones multiestado. En este trabajo se destaca que el estudio utiliza para el enfriamiento un sistema tipo peltier, para promover la transformación martensítica; el peltier permite un control más fino de la temperatura a ser alcanzada, pero no es eficiente para el control de la tasa de enfriamiento, semejante a lo que sucede con el sistema SCAIS, ya que el calentamiento o enfriamiento de la muestra es indirecto.

En el trabajo desarrollado por Heinrichs *et al.* [27] se estudiaron los mecanismos de adherencia de material durante los procesos de conformación mecánica, con especial interés en la conformación del aluminio. El dispositivo desarrollado permite simular la adherencia del aluminio mediante el desplazamiento de una pieza de aluminio sobre una lámina de acero de alta resistencia; con esta experiencia se pudo establecer como la topografía y la composición química del acero son preponderantes en la trasferencia de aluminio sobre el acero. En la parte experimental se resalta la implementación de un sistema de manipulación dentro del SEM convencional; sin embargo, el dispositivo permite ejecutar varias pruebas con el mismo montaje, lo cual reduce significativamente el número de muestras, pero no permite controlar la fuerza ejercida sobre el aluminio, la cual es un parámetro importante durante el procesamiento de los materiales. La enorme dificultad en la

©2015 Universidad Simón Bolívar

implementación de un sistema con control fino de la carga ha llevado al desarrollo de sistemas donde la carga no es el resultado directo del control sobre una variable, sino que se desprende de la deformación inducida sobre un elemento o mecanismo. La aplicación de carga de forma controlada es viable mediante sistemas piezoeléctricos, en el caso de cargas pequeñas, o hidráulicos para cargas grandes, con el riesgo, en el segundo caso, que implica la presencia de un fluido presurizado dentro de la cámara del microscopio.

Finalmente en el trabajo presentado por Jensen *et al*. [28] los procesos de fabricación y corrección de defectos son implementados a escala microscópica, lo que ha potenciado la utilización de estudios *in situ* principalmente en la industria electrónica. Dicho trabajo aborda la fabricación de microchips mediante reacciones electro-químicas dentro de una cámara especialmente diseñada para este fin, denominada celda electro-química para SEM (*Electrochemical-SEM Cell*, EC-SEM CEll), lo que permite la manipulación de líquidos dentro de la cámara de vacío del SEM.

Es claro que los sistemas *in situ* permiten el estudio del fenómeno en tiempo real, y que su implementación en sistemas de observación avanzados, como lo son los microscopios electrónicos, tanto en transmisión como barrido, aportan información fundamental que permite desvelar los mecanismos de fenómenos que actúan entre los 100 nm y 50 µm, y que se manifiestan macroscópicamente.

5. CONCLUSIONES

Se construyeron y probaron instrumentos para la realización de ensayos *in situ* de calentamiento y deformación a alta temperatura, dentro de un microscopio electrónico de barrido. Se identificaron tres desafíos para la implementación de instrumentación para ensayos *in situ*: 1) Desafíos propios del instrumento de observación, 2) Problemas de compatibilidad entre los diferentes equipos, 3) Dificultades propias del fenómeno que se pretende estudiar. Los desafíos más significativos a la hora de la implementación de un ensayo *in situ* están relacionados con el tipo de fuente de calor, la generación de campos magnéticos, la compatibilidad con el vacío, la aplicación y medida de deformaciones pequeñas. También, se construyó y probó un nuevo sistema para la formación de imágenes de muestras sometidas a alta temperatura. El denominado HT-SE permite la adquisición de imágenes con las características de una sistema de electrones secundarios, pero suprimiendo el ruido termoiónico generado por el calentamiento de la muestra. El sistema *in situ*, en general, fue probado con éxito, siendo posible la obtención de videos e imágenes durante la fusión de varios elementos puros, la obtención de imágenes a alta temperatura, la realización de ensayos de deformación a temperatura ambiente y la realización de ensayos de tracción a alta temperatura. Finalmente, el dispositivo *in situ* permitió el estudio del fenómeno de alta temperatura denominado fractura por pérdida de ductilidad (DDC) en metal de aporte. Se pudo confirmar la mayor resistencia de la aleación comercial de níquel ERNiCr-3 frente a la ERNiCrFe-7, con valores de ε_{min} de 16,5 y 7,5%, respectivamente. Igualmente se verificó la mejora en la resistencia al DDC de las aleaciones modificadas con molibdeno, niobio y hafnio.

6. AGRADECIMIENTOS

Por el soporte financiero a la Fundação ao Amparo e a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) y el Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), y por el apoyo financiero y técnico al Centro Nacional e Pesquina em Energía e Materiais (CNPEM).

7. REFERENCIAS

[1]. Imura T, Microsc. Microanal. Microestruct. 1993; 4: 101-110.

[2]. Ramirez AJ, Santos RG, Torres EA, Scorzato CR, Patente. (2007) INPI PI07055480.

[3]. Boehlert CJ, Microsc. Microanal. 2007; 13 (S2): 916-917.

[4]. Mishra R, Kubic R, Microsc. Microanal. 2008; 14 (S2): 552-553.

[5]. Prior D, Seward G, Bestmann M, Piazolo S, Wheeler J, Microsc. Microanal.: 2003, 9 (S2): 78-79.

[6]. Wu W, Tsai CH, Metall. Trans. A. 1999; 30(2): 417-425.

[7]. Lippold JC, "Recent developments in weldability testing for advanced materials". En Lienert TJ, Weil KS, Zhou YN, Smith RW, Powers M (eds.) Materials solutions 2004 on joining of advanced and specialty materials. Ohio (USA): ASM International, 2005, p. 1-7.

[8]. Capobianco T, Hanson M, "Auger spectroscopy

results from ductility dip cracks opened under ultra-high vacuum". En Proceedings del 7th International Conference on Trends in Welding Reserch. (USA), ASM International: 2006, p. 767-772.

[9]. Collins MG, Ramirez AJ, Lippold JC, Weld. J. 2003; 82(12): 39s-49s.

[10]. Collins MG, Lippold JC, Weld. J. 2003; 82(10): 288s-295s.

[11]. Ramirez AJ, Lippold JC, Mater. Sci. Eng. A. 2004; 380: 245-258.

[12]. Nissley NE. Intermediate temperature grain boundary embrittlement in nickel-base weld metals, Tesis Ph.D., Columbus (USA): The Ohio State University, 2006.

[13]. Mandziej ST "Testing for susceptibility to hot cracking on Gleeble physical simulator". En Böllinghaus T., Herold H. (eds.), Hot cracking phenomena in welds. Berlin: Springer, 2012, 347-376.

[14]. Ramirez AJ, Lippold JC, Mat. Sci. Eng. A. 2004; 380: 259-271.

[15]. Nissley NE, Lippold JC, Weld. J. 2004; 82(12): 355s-364s.

[16]. Torres EA, Ramirez AJ, Sci. Technol. Weld. J. 2011; 16(1): 68-78.

[17]. Podor R, Ravaux J, Brau HP, "In Situ Experiments in the Scanning Electron Microscope Chamber". En Viacheslav K (Ed.), Scanning Electron Microscopy. 2012, ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, DOI: 10.5772/36433.

[18]. Yu-ichi K, Transactions of JWRI. 2011; 40(2): 7-20.

[19]. Torres EA, Caram R, Ramirez AJ, Mater. Sci. Forum. 2010; 638-642: 2858-2863.

[20]. Torres EA, Peternella FG, Ramirez AJ, "In situ temperature straining test to study welding solid state cracking phenomena". En Proceedings del 8th International Conference on Trends in Welding Reserch. (USA), ASM International: 2009, p. 354-357.

[21]. Canal LP, González C, Segurado J, LLorca J. "Intraply fracture of fiber-reinforced composites: Microscopic mechanisms and modeling". Composites Science and Technology. 2012, 72: 1223-1232.

[22]. Muñoz-Moreno R, Boehlert CJ, Pérez-Prado MT, Ruiz-Navas EM, Llorca J. "In situ observations of the deformation behavior and fracture mechanisms of Ti-45Al-2Nb-2Mn + 0.8 vol pct TiB_2". Metallurgical and Materials Transactions A. 2012, 43A: 1198-1208.

[23]. Ramirez AJ, Lippold JC, Mat. Sci. Eng. A. 2004; 380(1): 245-258.

[24]. Unfried JS, Torres EA, Ramirez AJ. "In situ observations of ductility-dip cracking mechanism in Ni-Cr-Fe alloys". En Lippold JC, Böllinghaus T, Cross CE (eds.), Hot Cracking Phenomena in Welds III. Berlin: Springer, 2011, 295-315.

[25]. Fang F, Zhou YY, Yang W, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013; http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.014.

[26]. Karbakhsh Ravari B, Nishida M. Philosophical Magazine. 2013; 93 (18): 1-18.

[27]. Heinrichs J, Olsson M, Jacobson S. Wear. 2013; 302: 1249-1256.

[28]. Jensen E, Købler C, Jensen PS, Mølhave K. Ultramicroscopy. 2013, 129: 63-69.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

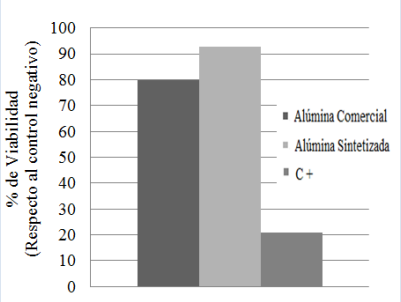
www.rlmm.org

CARACTERIZACIÓN BIOLÓGICA Y MECÁNICA DE α- ALÚMINA NANO Y MICROMÉTRICA COMO MATERIAL POTENCIAL PARA RECONSTRUCCIÓN DE TEJIDO ÓSEO

Paola Villegas[*]*, Valentina Ramírez, Viviana Taylor, Sandra Arango*

Grupo de Investigación e Innovación Biomédica. Instituto Tecnológico Metropolitano. Calle 73 No 76A-354 Vía al Volador. Medellín (Antioquia). Colombia.

**e-mail: paolavillegas@itm.edu.co*



RESUMEN

El óxido de aluminio denso y de orden micrométrico ha sido empleado por varios años en cirugía ortopédica debido a su buena resistencia mecánica, los bajos coeficientes de fricción y desgaste, y su naturaleza inerte, que lo hace químicamente estable en ambientes fisiológicos, lo cual garantiza una alta biocompatibilidad. En cuanto a su uso como componente de matrices microporosas para regeneración de tejido óseo se ha evaluado su citotoxicidad *in vitro e in vivo*, confirmando que en forma porosa tampoco presenta efectos citotóxicos, mientras que el mejoramiento en la resistencia mecánica de piezas porosas aún continúa investigándose. Este trabajo comparó la viabilidad biológica *in vitro* y la resistencia a la flexión de matrices conformadas con alúmina de orden micro y nanométrico, con el fin de estudiar la posibilidad de emplear la alúmina nanométrica en la fabricación de matrices para regeneración ósea con mayor resistencia mecánica que los biocerámicos utilizados actualmente. La evaluación de citotoxicidad y genotoxicidad *in vitro* se realizó por medio de los ensayos MTT, test cometa y micronúcleos; los resultados obtenidos sugieren que los medios condicionados con polvos de α-Al_2O_3 nanométrica son biocompatibles al no presentar efectos negativos ni alteraciones en el ADN de células mononucleares de sangre periférica humana. La alúmina con tamaño nanométrico proporcionó matrices de mayor resistencia a la flexión equibiaxial (11,40±1,72MPa) que las probetas realizadas con partículas micrométricas (5,27±0,82 MPa), evaluadas según la norma ASTM C1499 – 09, lo cual evidencia el efecto del tamaño de partícula sobre la resistencia mecánica, posiblemente debido a diferencias en los procesos de pre-sinterización y densificación del material. El óxido de aluminio con tamaño nanométrico proporcionó matrices biocompatibles y de mayor resistencia a la flexión que las probetas realizadas con partículas micrométricas, resultado que lo convierte en un material prometedor para el uso en regeneración de tejido óseo.

Palabras Claves: alúmina, técnicas biológicas, test in vitro, resistencia a la flexión.

BIOLOGICAL AND MECHANICS CHARACTERIZATION OF MICROMETRIC AND NANOMETRIC α-ALUMINA LIKE POTENTIAL MATERIAL FOR BONE TISSUE RECONSTRUCTION

ABSTRACT

Thick and micrometric aluminum oxide has been used for several years in orthopedic surgery because of its good mechanical properties, low friction and wear coefficients, and inert nature, which makes it chemically stable in physiological environments guaranteeing high biocompatibility. Regarding its use as a component of microporous matrixes for bone tissue regeneration, it has been tasted its cytotoxicity *in vivo* and *in vitro*, confirming that porous shape has no cytotoxic effects, while the enhancing in mechanical strength of porous pieces is still being investigated. This research compared the biological viability *in vitro* and the flexural strength of matrixes formed with aluminum oxide of micro and nanometric order, in order to study the possibility of employing nanometric alumina in fabrication of matrixes for bone regeneration with higher mechanical strength than bioceramics, which are currently offered. Cytotoxic and genotoxic *in vitro* studies were tasted using MTT test, cometa test and micronucleus test; which suggest that conditioned media with α-Al_2O_3 nanometric powder are biocompatible bearing no negative effects or alterations in mononuclear cells DNA of peripheral human blood. Nanometric alumina provided matrixes with higher equibiaxial flexural strength (11,40±1,72MPa) than micrometric material specimens (5,27±0,82 MPa), evaluated according to ASTM C1499 – 09, which evidence the effect of size particle in mechanical strength, likely due to differences in pre-sintering process and densification of each material. Aluminum oxide nanometric sized provided biocompatible matrixes with better flexural strength than samples made with micrometric particles; therefore it becomes a promising material for using in bone regeneration.

Keywords: alumina, biological techniques, in vitro test, bending resistance

Recibido: 17-06-2013 ; **Revisado:** 23-07-2013

Aceptado: 10-01-2014 ; **Publicado:** 17-02-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 15-26

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el interés y desarrollo de materiales para aplicaciones biomédicas se ha centrado en proporcionar alternativas que puedan reducir los efectos secundarios como inflamación y daño de tejidos en contacto o rechazo de implantes [1, 2, 3] ocasionados por tratamientos contra el cáncer, cirugías de reconstrucción de tejidos duros o blandos, metodologías de diagnóstico, entre otros [4]. Adicionalmente, los materiales diseñados deben contribuir a la recuperación temprana de defectos, a la reparación de tejidos lesionados y órganos deteriorados, y garantizar soporte mecánico y funcionalidad [5].

En el campo de la reconstrucción ósea se emplean diversos materiales según el requerimiento mecánico. En el caso de proporcionar sostén se usan específicamente materiales metálicos con tratamientos superficiales o recubrimientos cerámicos para mejorar la adhesión del implante al tejido [6] y para la regeneración de tejido óseo, se utilizan principalmente injertos biológicos, cerámicos, polímeros y materiales compuestos porosos, como relleno de defectos óseos cavitarios [6, 7].

Actualmente, la implementación de autoinjertos, aloinjertos y xenoinjertos en la reconstrucción ósea proporciona una mejor respuesta mecánica al compararla con materiales sintéticos, pero con la potencial morbilidad del sitio donante, dolor y tiempo prolongado de hospitalización, riesgo de infección, respuesta del sistema inmunológico y transmisión de enfermedades [5, 8, 9]. Entre los materiales sintéticos cerámicos ampliamente usados como sustitutos óseos, por su biocompatibilidad [10], están la hidroxiapatita (HA), que debido a su composición química semejante a la matriz inorgánica del hueso [11], es reconocida por su capacidad para integrarse al tejido óseo [12]; el fosfato tricálcico (TCP), también osteoconductivo pero con mayor velocidad de biodegradación [13, 14, 15] y los vidrios bioactivos o biodegradables. Sin embargo, su fragilidad y baja resistencia al impacto y a la tensión, limitan su implementación en defectos óseos en los que la carga funcional sea mínima y en donde no haya que responder a altos esfuerzos mecánicos [15, 16, 17].

El mejoramiento de sustitutos óseos cerámicos con materiales bioactivos reforzados con partículas caracterizadas por una alta resistencia mecánica como ZrO_2 [15], Al_2O_3 [15, 18, 19] y TiO_2 [15], son tema de estudio desde hace varios años y aunque se han logrado obtener resistencias a la compresión que podrían compararse con las requeridas en hueso trabecular [15], hasta el momento no se ha diseñado un material para regeneración ósea capaz de promover una rápida formación de hueso, en zonas con grandes defectos óseos y con alta demanda mecánica, que permita la disminución de los tiempos de recuperación del paciente.

El óxido de aluminio denso y de orden micrométrico ha sido empleado por varios años en cirugía ortopédica y dental debido a su buena resistencia mecánica, los bajos coeficientes de fricción y desgaste, y su naturaleza inerte, que lo hace estable químicamente en ambientes fisiológicos, y lo cual garantiza una alta biocompatibilidad [13, 20, 21, 22]. En cuanto a su uso como componente de matrices microporosas para regeneración de tejido óseo se ha evaluado su citotoxicidad *in vitro* confirmando que en forma porosa tampoco presenta efectos citotóxicos [22, 23, 24]. En ensayos *in vivo* se ha determinado que factores como la forma del andamio, el tamaño de poro y la distribución e interconexión de poros son aspectos que influyen en la proliferación celular, la osteoconductividad, el crecimiento de nuevo hueso y la vascularización [14, 22, 24]. También se encuentra en la literatura, investigaciones en las cuales se presenta la fabricación de materiales compuestos de óxido de aluminio con partículas de orden micrométrico con características bioactivas, a través de recubrimientos con fosfatos de calcio [14, 25] e HA [22, 25], no solamente para regeneración de tejido óseo sino para la osteointegración de implantes [26]. Los estudios acerca de materiales porosos para la regeneración y reparación de tejido óseo con mayor resistencia mecánica y bioactividad, aún continúan investigándose.

En este estudio se comparó la actividad citotóxica y genotóxica *in vitro* y la respuesta a esfuerzos de flexión biaxial de matrices conformadas con partículas de alfa-alúmina a escala nanométrica frente a matrices de igual composición química y cristalina pero conformadas con tamaños micrométricos de partícula, con el fin de evaluar la influencia de las diferencias en el área superficial y los fenómenos relacionados al tamaño de partícula de óxido de aluminio en el mejoramiento de las

©2015 Universidad Simón Bolívar

propiedades biológicas y resistencia mecánica del material y con ello dar comienzo al estudio de la viabilidad de matrices de la alfa alúmina conformadas con partículas de orden nanométrico en el área de ingeniería de tejidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de óxido de aluminio nanométrico

Bajo el protocolo reportado por Villegas [27], se sintetizó la alúmina nanométrica empleando como precursores, gel de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) GEL-P50 (Industrias Químicas Andinas y Cía. S.A) y ácido fórmico (Merck 98-100%) en medio etanólico, para guiar hacia la formación de partículas nanométricas [27]. Se emplearon tiempos de maduración de 48 horas para el sol obtenido, que posteriormente fue secado a 100°C, para llevar a tratamiento térmico a 1200°C, con el objetivo de conseguir la formación de la fase cristalina α del óxido de aluminio [27].

2.2 Caracterización microestructural y microquímica

2.2.1 Estudio de estructuras cristalinas:

La estructura cristalina del óxido de aluminio fue determinada por difracción de rayos X en un equipo Rigaku modelo Miniflex, usando fuente de cobre Kα1 λ=1,54 Å y a una velocidad de barrido de 0,5 grados de 2 theta por minuto, con el fin de definir el tipo de fase conseguida en la alúmina sintetizada. Los resultados obtenidos fueron comparados con patrones de óxido de aluminio proporcionados por el programa X´Pert High Score.

2.2.2 Microestructura:

La morfología y tamaño de las partículas del óxido de aluminio sintetizadas y comerciales, se determinaron mediante microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 5910LV) y microscopio electrónico de transmisión, marca FEI, modelo TECNAI 20, con un voltaje de aceleración de electrones de 200KeV.

2.2.3 Distribución de tamaños de partícula:

Los óxidos de aluminio sintetizado y comercial fueron evaluados por medio de un equipo Mastersizer 2000.

2.2.4 Análisis Microquímico:

La composición química semicuantitativa de los materiales precursores y sintetizados fue analizada mediante la microsonda EDS, acoplada al microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 5910LV).

2.3 Caracterización biológica

Se empleó una muestra de α-alúmina sintetizada según protocolo reportado por Villegas, *et al*, [27] y una muestra de alúmina micrométrica comercial (Acros Organics); ambas muestras fueron sometidas a inmersión estática durante una semana. La inmersión se realizó adicionando 3 gramos de cada una de las muestras en polvo en tubos cónicos de polipropileno estériles con 10 ml de medio de cultivo RPMI 1640-HEPES (LONZA) y manteniéndolas en incubación a 37°C y 5% de CO_2 para el condicionamiento de los medios y la evaluación de la citotoxicidad de las posibles sustancias liberadas por las muestras en ellos.

2.3.1 Obtención de muestras biológicas (Células mononucleares de sangre periférica)

Las células se aislaron mediante gradiente de densidad con Ficoll-Hipaque (Histopaque 1077, Sigma) a partir de 4 ml de sangre periférica humana obtenida por venopunción usando tubos BD vacutanier® con Heparina. Las células mononucleares aisladas se lavaron dos veces con medio de cultivo RPMI 1640 (Sigma) a 2000 rpm durante 10 minutos y su viabilidad celular inicial se evaluó mediante el método de exclusión de colorante con azul de tripano (0,4%) (Eurobio). Para los ensayos de biocompatibilidad solo se emplearon muestras aisladas de células mononucleares que presentaron una viabilidad superior al 95%.

2.3.2 Evaluación de la citotoxicidad in vitro (ANSI/AAMI/ISO 10993-5)

Después del condicionamiento de los medios, estos se suplementaron al 10% (v/v) con suero fetal bovino (SFB, Lonza®) y se emplearon para el cultivo de células mononucleares estimuladas con Fitohemaglutinina (Eurobio-PHA®) en platos de 96 pozos. La citoxicidad de los posibles productos liberados por los materiales se evaluó mediante la prueba de MTT [28] por cuadruplicado, en la que se cultivaron $1{,}5\times10^4$ células por cada pozo en un volumen final de medio condicionado igual a 100µl. Todos los cultivos fueron mantenidos bajo condiciones estándares de incubación durante 48 horas a 37°C y 5% de CO_2. Como control negativo (C-) se emplearon cultivos de células en medio no condicionado y como control positivo (C+) medio

©2015 Universidad Simón Bolívar

no condicionado al que se le adicionó H_2O_2 (50µM) durante 1 hora. Al finalizar el tiempo de incubación, se agregó a cada pozo 20 µl de MTT (5mg/ml) (Sigma®) y los cultivos se mantuvieron nuevamente durante 6 horas bajo las mismas condiciones de incubación. Luego, se agregó a cada pozo 100 µl de Isopropanol acidificado y se llevaron los platos a agitación orbital durante 20 minutos. El porcentaje de viabilidad celular se determinó en cada caso con las relaciones de absorbancia respecto al control negativo a 560 nm (lector de ELISA GloMax®-Multi Promega).

2.3.3 Determinación de la genotoxicidad in vitro ANSI/AAMI/ISO 10993-3

La genotoxicidad de los posibles productos liberados a los medios se evaluó mediante el ensayo cometa y el test de microúcleos [29, 30, 31]. Posterior al cultivo de células mononucleares en los medios condicionados, se obtuvieron suspensiones celulares a una concentración de $1x10^4$ células/ml en 200 µl. Como control negativo (C) se emplearon cultivos de células en medio no condicionado y como control positivo (C^+) cultivos celulares en medio no condicionado con H_2O_2 (50 µM). Se mezclaron 10 µl de cada una de las suspensiones celulares con 90 µl de agarosa de bajo punto de fusión (LMP 0.5% en PBS libre de Ca^{++} y Mg^{++}) y se sirvieron sobre láminas base preparadas previamente con agarosa de punto de fusión normal (NMP 1% en PBS libre de Ca^{++} y Mg^{++}). Las células embebidas en agarosa se incubaron de forma horizontal a 4°C por 10 minutos para su solidificación e incubación en solución de lisis a pH=10 durante 18 horas a 4°C. Posterior a ello y en oscuridad, se lavaron las placas con PBS frío y se incubaron en buffer de electroforesis (NaOH (300mM), EDTA (1mM), pH=13) durante 20 minutos y luego se sometieron a electroforesis horizontal en este mismo medio durante 30 minutos a 25V y 300mA. Las placas fueron neutralizadas con una solución de Tris-HCl (pH 7,5) y deshidratadas con metanol para su tinción con bromuro de etidio (0,02mg/ml). Los resultados fueron visualizados en microscopio de fluorescencia (NIKON) con lente de 40X y las imágenes tomadas, fueron analizadas con el software Comet-Score® usando el porcentaje de ADN en cabeza (relación entre las intensidades de la cabeza y cola) y el momento de cola como el producto de la distancia (en dirección x) del centro de gravedad de la cabeza y de la cola, dividido por el porcentaje de ADN en la cola.

Para la evaluación de genotoxicidad con el uso del test de micronúcleos, se cultivaron $1{,}5\times10^4$ células por pozo en 100µl de los medios condicionados durante 72 horas bajo las condiciones de incubación descritas en el numeral 2.3.2. Como controles se emplearon cultivos de células en medio no condicionado y al control positivo (C+) se le adicionó Mitomicina C (20µg/ml) durante las últimas 48 horas de cultivo. Para la observación de estructuras nucleares se adicionó a todos los cultivos Citocalasina B (10µg/ml) (Sigma) durante las últimas 24 horas. Posterior a ello, se analizaron extendidos celulares obtenidos por frotis y fijación (metanol y ácido acético 3:1) y tinción con Giemsa 5% (Sigma) en buffer sörense. Para el análisis se empleó microscopía de campo claro para el recuento de 1000 células por tratamiento haciendo distinción entre células que presentaron uno o más micronúcleos de acuerdo a los parámetros establecidos por Zalacain [32].

Se reportó el porcentaje de células mononucleares con micronúcleos de cada tratamiento y se estimó el índice de división nuclear (IDN) usando la ecuación 1 [33].

$$IDN = \frac{1X_1+2X_2+\cdots nX_n}{N} \qquad (1)$$

N: número de células analizadas totales

n. número máximo de micronúcleos encontrados

X_n: número de células con n micronúcleos

2.3.4 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos en cada uno de los ensayos se realizó usando el software StatGraphics®Centurion para modelos completamente al azar. Se realizó un Análisis de varianza (ANAVA) de una vía y prueba t para comparación múltiple. Se consideraron diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos cuando se obtuvieron valores p inferiores a 0,05.

2.4 Caracterización Mecánica

2.4.1 Conformado uniaxial del material cerámico comercial y sintetizado.

La alúmina sintetizada y la alúmina comercial (Acros Organics) se conformaron en probetas

cilíndricas de 20 mm de diámetro y 1,50 mm de espesor mediante prensado uniaxial a 27,59 y 34,48 MPa durante 30 segundos. Para ello se empleó 84% de óxido de aluminio, 16% de alcohol polivinílico (Alfa Aesar®) (7% p/p) como aglomerante.

2.4.2 Presinterización de las probetas y porosidad.

Las probetas se pre-sinterizaron mediante un procedimiento isotérmico a 1200°C por 3 horas con una velocidad de calentamiento de 5°C.min^{-1}. Luego se evaluó la porosidad de 20 probetas de cada grupo a través de un método gravimétrico, en el que la saturación al vacío de las probetas con agua destilada, permitió evaluar el volumen poroso efectivo, es decir, aquel a través del cual puede pasar el fluido. Además, a través del microscopio electrónico de barrido, SEM (JEOL JSM 5910LV), se determinó el tamaño de poros que presentaron la probetas al observarlas a través de su sección transversal.

2.4.3 Evaluación de resistencia a la flexión equibiaxial según norma ASTM C 1499-09

Las cuarenta probetas entre alúmina sintetizada y el material comercial se sometieron a flexión entre dos anillos concéntricos a temperatura ambiente bajo carga monotónica, esto se realizó en una máquina universal de ensayos mecánicos de marca Shimadzu Scientific Instrumens Inc., a una velocidad de desplazamiento del indentador de 0,1 mm.min^{-1}.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

3.1 Caracterización microestructural y microquímica

De acuerdo al protocolo reportado por Villegas [27], se logró reproducir la alúmina con partículas de tamaño nanométrico y fase cristalina alfa, lo cual se verificó al comparar el patrón de difracción de rayos X del óxido de aluminio en fase alfa (Código ICSD No. 00-010-0173 X'PertHighScore) con la muestra sintetizada (Figura 1), en el cual no se observaron trazas de impurezas.

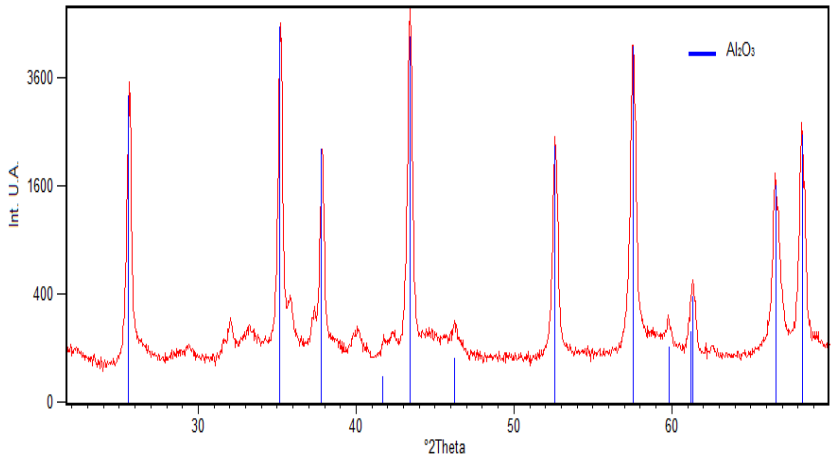


Figura 1. Comparación del espectro de difracción de rayos X de la alúmina sintetizada con un patrón de óxido de aluminio.

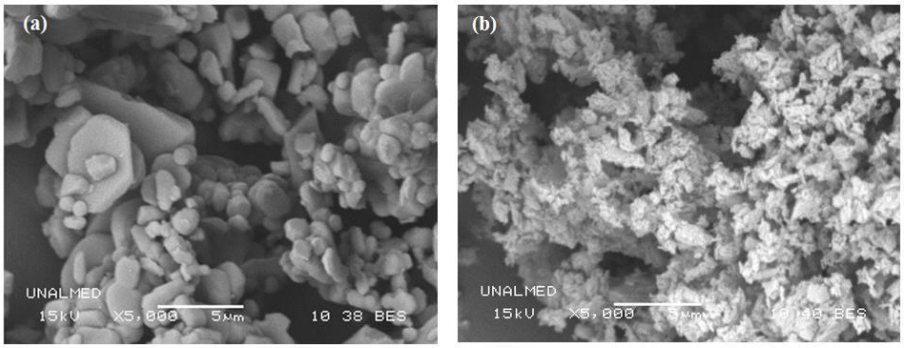


Figura 2. Imágenes de SEM del óxido de aluminio comercial (a) y del óxido de aluminio sintetizado (b).

©2015 Universidad Simón Bolívar

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió confirmar que el tamaño de las partículas obtenidas mediante la síntesis sol-gel modificada es menor a la que presenta la alúmina comercial (Figura 2), además se observaron diferencias en la morfología de las partículas, por ejemplo, la muestra sintetizada presentó una morfología de agujas con tamaños menores de 5 µm de longitud aproximadamente y sección transversal del orden nanométrico (Figura 2b) con una tendencia a partículas finas, presentando conglomerados con tamaños secundarios mayores de 5 µm.

Mediante la microscopía electrónica de trasmisión (TEM) se pudo concluir que las partículas primarias fueron de orden nanométrico, menores de 100 nm (Figura 3a), las cuales se agruparon formando conglomerados con tamaños superiores a 250 nm (Figura 3b). El estudio de la alúmina comercial a través de microscopía electrónica de barrido mostró partículas con tamaños superiores a 5 micrones en su mayoría, con una morfología similar a paralelepípedos irregulares y un espesor micrométrico, aunque también presentaron partículas en forma de lentejas aplanadas de 2 micrones aproximadamente (Figura 2a). El análisis de la distribución del tamaño de partículas estableció que la alúmina sintetizada presentó una distribución bimodal con picos a 2,512 µm y 34,674 µm, en un intervalo de tamaños de partícula de 0,336 – 138,038 µm y un D50 de 8,883 µm, también se encontró que el área superficial de éstas fue de 1,79 m^2/g, siendo mayor que para la alúmina comercial (0,0636 m^2/g), la cual presentó una distribución de tamaños de partícula monomodal con un máximo de 104,7 µm en un rango de tamaños de partícula entre 39,811 - 239,883 µm y un D50 igual a 100,052 µm; al comparar estos resultados en el caso de la alúmina sintetizada se observa que la distribución de tamaños corresponde a los conglomerados observados por microscopía de transmisión, resultado que conduce sugerir la hipótesis de que en los procesos térmicos realizados a 1200°C, las partículas sintetizadas no solamente establecen su fase cristalina alfa sino que también presentan procesos de sinterización. El análisis químico semi-cuantitativo proporcionado por la sonda EDS corroboró la pureza obtenida en el material sintetizado, puesto que a través de ella se determinó solamente la presencia de átomos de aluminio y oxígeno en porcentajes atómicos de 42,60 % Al y 57,40%O, lo que corresponde a la relación molar 2:3, lo mismo sucedió en el caso del material comercial en el cual se encontró porcentajes atómicos de 46,39 % Al y 53,61 % O.

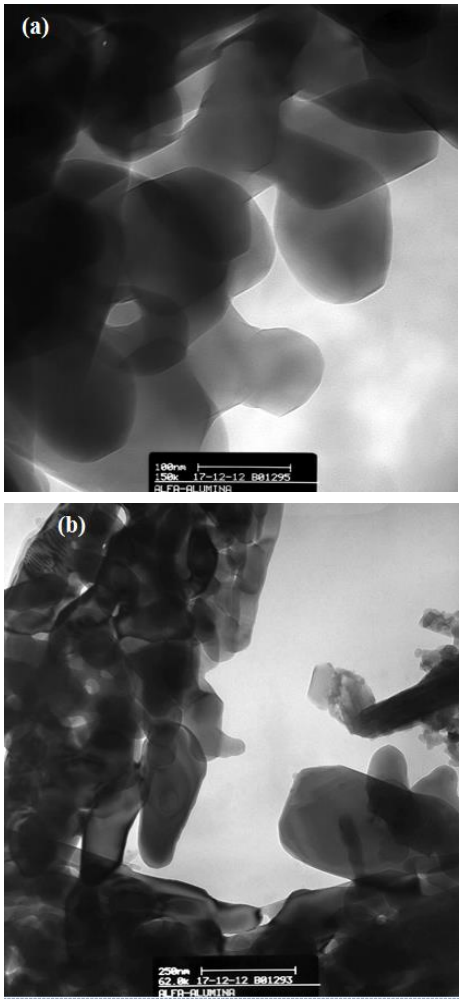


Figura 3. Microscopía electrónica de transmisión del óxido de aluminio sintetizado en polvos desaglomerados (a) y en conglomerados (b).

3.2 Comparación de la citotóxicidad y genotoxicidad *in vitro* del óxido de aluminio comercial y sintetizado

Mediante la prueba de MTT se realizó la comparación de las medias del porcentaje de viabilidad celular a partir de los tratamientos con alúmina sintetizada y comercial encontrando que respecto al control negativo, la alúmina sintetizada no reveló diferencias estadísticamente significativas ($p>0,05$), mientras que la alúmina comercial si exhibió diferencias (Figura 4). Esto sugiere que los medios condicionados durante la inmersión estática de alúmina sintetizada en fase alfa, no produce

efectos citotóxicos sobre células mononucleares, es decir, que los posibles productos liberados por el material al medio durante un periodo de una semana no interfieren con la viabilidad celular, contrario a lo observado con el óxido de aluminio comercial.

Dado que el ensayo se realizó con los sobrenadantes de los medios expuestos a los materiales y no por contacto de estos con las células, no es posible atribuir la diferencia en los resultados a la diferencia en los tamaños de estos. Una razón podría ser que en el proceso de condicionamiento con la alúmina comercial se afectó ligeramente el pH del medio, el cual es un factor que podría influir en la respuesta celular. Además, a través de un estudio de los medios condicionados mediante absorción atómica se encontró mayor cantidad de iones Ca^{2+} en la muestra de alúmina comercial, lo cual puede interferir en la respuesta celular, por esta razón, se recomienda tener en cuenta estas variables en próximos estudios.

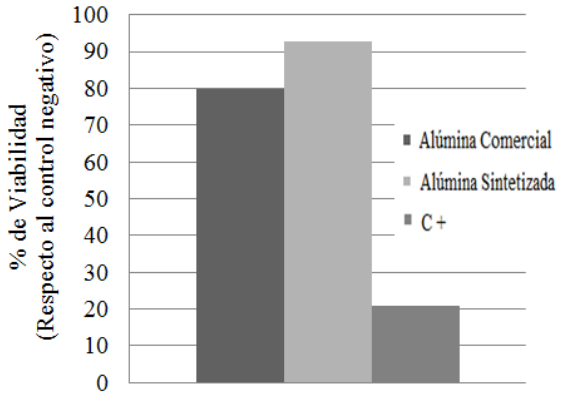


Figura 4. Porcentaje de viabilidad de células mononucleares humanas cultivadas en los medios condicionados.

Tabla 1. Resumen estadístico de porcentajes obtenidos con el ensayo cometa para los diferentes medios analizados

Tratamiento	*Número de células con daño*[a]	*% Media ADN en cabeza*	*Desviación Estándar*	*Coeficiente de Variación*	*Mínimo*	*Máximo*	*Rango*
C +	12	89,8018	15,2129	16,94%	45,5237	99,9757	54,452
Alúmina Comercial	11	93,1555	10,4241	11,19%	62,2867	99,9987	37,7121
Alúmina Sintetizada	6	97,6437	3,5482	3,63%	86,1059	99,9862	13,8803
C -	2	99,0967	1,36345	1,38%	92,8708	99,9989	7,12811

[a] Número de células con daño que se presenta corresponde a aquellas con daño superior al 30%.

Los porcentajes de ADN en cabeza obtenidos a través del ensayo cometa se encuentran resumidos en la Tabla 1. En ella se observa que la alúmina comercial al compararla con el control negativo presenta una diferencia estadísticamente significativa. Es claro también que la alúmina comercial presenta un efecto menor que el control positivo pero mayor que el efecto de la alúmina nanométrica y el control negativo.

Cuando se contrasta la alúmina sintetizada con el control negativo se observa que hay un efecto ligeramente mayor, no obstante, la producción de núcleoides que presentaron un daño agudo es menor respecto al producido con la alúmina comercial y al control positivo. Además, existen entre los tratamientos diferencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) entre las medias de porcentaje de ADN en cabeza. El análisis de los resultados obtenidos por esta técnica sugiere que los medios condicionados con alúmina sintetizada presentan menor efecto genotóxico que la muestra de alúmina comercial.

La prueba de micronúcleos proporcionó los valores de índice de división nuclear y el porcentaje de células con presencia de micronúcleos que se resumen en la tabla 2. Los porcentajes de células con micronúcleos en las muestras analizadas son similares a los encontrados en células sin tratamiento (C-), diferenciándose de los valores encontrados para las células del control positivo tratadas con Mitomicina C. Al analizar la actividad genotóxica mediante el ensayo de micronúcleos, se

©2015 Universidad Simón Bolívar

pudo determinar que no hay producción significativa de micronúcleos en las células expuestas a los medios condicionados con cada uno de los materiales De la similitud de los índices de división nuclear puede inferirse que los tratamientos no alteran de forma aguda el material genético y son acordes a los valores esperados para este tipo celular [34].

Tabla 2. Valores obtenidos para los diferentes medios analizados.

Tratamiento	*% células con micronúcleos*[a]	*IDN*
C -	0,4	1,005
C +	4,5	1,006
Alúmina Sintetizada	0,6	1,007
Alúmina Comercial	0,5	1,006

[a] sobre un total de 1000 células

3.3 Comparación de la porosidad y la resistencia a la flexión equibiaxial

La resistencia a la flexión equibiaxial fue evaluada en matrices conformadas con óxido de aluminio comercial y sintetizado para poder determinar el efecto del tamaño de partícula. La tabla 3 contiene los valores de resistencia a la flexión determinados bajo la norma ASTM *C 1499-09* [35] y el porcentaje de porosidad correspondiente, donde se observó que las matrices conformadas con el material sintetizado para las dos presiones de conformación estudiadas, presentan una resistencia a la flexión que duplica el valor de la resistencia obtenida con las matrices conformadas con el material comercial.

Las fotomicrografías de los materiales analizados (Figura 5) muestran que a medida que disminuye la presión de conformación, mayor es la presencia de poros en los dos materiales en estudio, debido al menor empaquetamiento de partículas. Respecto a la matriz con alúmina comercial conformada a 27,59 MPa (Fig. 5 a) y las probetas con alúmina sintetizada a ambas presiones (Fig. 5 c y d) se observa que presentan grietas que cambian de dirección, lo cual puede explicar la mayor resistencia a la flexión que ellas presentan. En el caso de las matrices conformadas con alúmina comercial se observa que la porosidad medida fue menor a menor presión de compactación, mientras que en las probetas con alúmina sintetizada se observa una mayor resistencia a la flexión a menor porosidad (ver tabla 3).

Tabla 3. Valores de porosidad y resistencia a la flexión equibiaxial

Tratamiento	*Alúmina Comercial*		*Alúmina Sintetizada*	
Presión de conformado, MPa	*27,59*	*34,48*	*27,59*	*34,48*
Resistencia a la flexión, MPa	5,27 ± 0,82	4,84 ± 1,07	11,40 ± 1,72	11,98 ± 2,73
Porosidad, %	45,50 ± 0,84	56,99 ± 1,42	58,60 ± 0,82	55,54 ± 1,31

En la figura 6 se observa que los tamaños de poro de las probetas fabricadas presentan un tamaño menor de 5 micras, pero las diferencias radican en la unión causada por la sinterización del material a 1200°C, ya que en las muestras sintetizadas se observa una mayor proporción de grandes granos formados con partículas en forma de agujas sinterizadas, mientras que en el material comercial se observa la sinterización de granos de varios tamaños de mayor dimensión que las partículas sintetizadas, razón por la que es evidente un efecto provocado por las diferencias entre el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula y conglomerados, el factor de empaquetamiento, el área superficial, además de otros fenómenos que dependen de estas variables y que afectan la resistencia a la flexión de las matrices sinterizadas.

La distribución de Weibull ha sido ampliamente empleada en la caracterización mecánica de materiales frágiles como los cerámicos, asumiendo que la resistencia depende de la presencia de defectos en el material [36]. La figura 7a muestra un módulo de Weibull de 7,4545 para las probetas realizadas con partículas de óxido de aluminio comercial frente a un módulo de 7,1391 en las probetas elaboradas con material sintetizado, aunque

©2015 Universidad Simón Bolívar

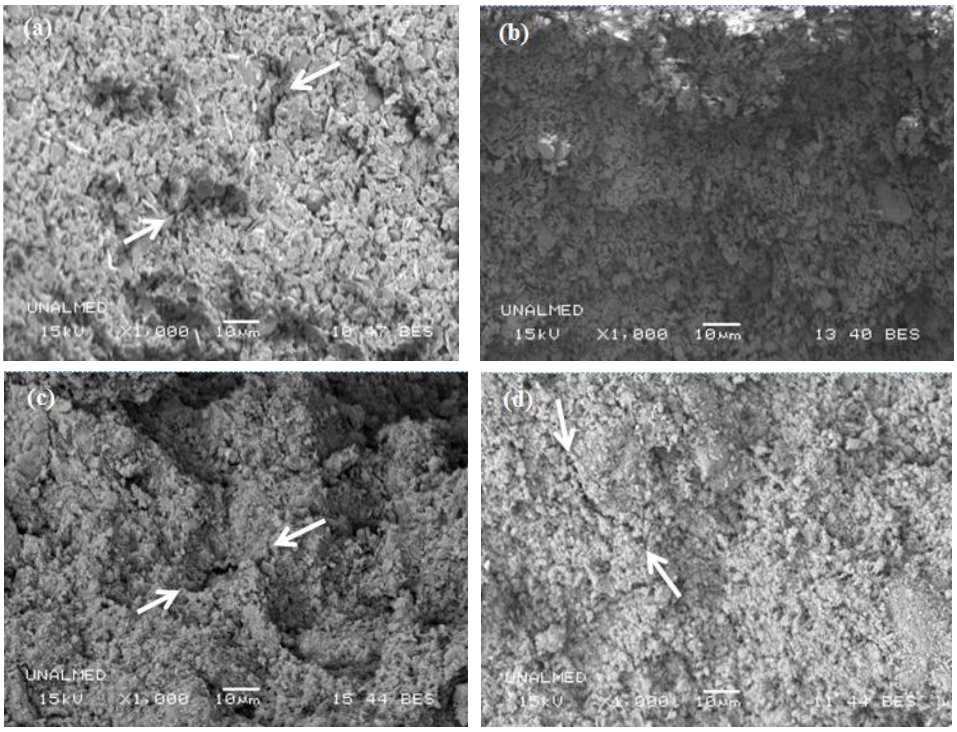


Figura 5. Sección transversal de matrices porosas: (a) Al_2O_3 comercial conformadas a 27,59 MPa, (b) Al_2O_3 comercial conformadas a 34,48 MPa, (c) Al_2O_3 sintetizada conformadas a 27,59 MPa, (d) Al_2O_3 sintetizada conformadas a 34,48 MPa.

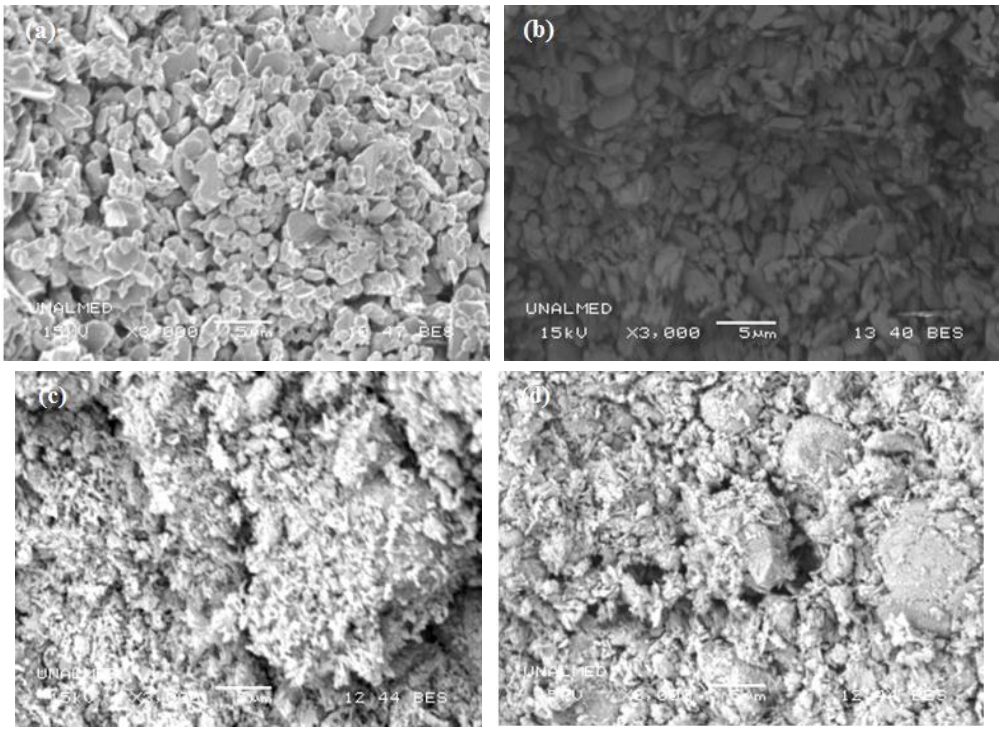


Figura 6. Tamaños de poro de matrices: (a) Al_2O_3 comercial conformadas a 27,59 MPa, (b) Al_2O_3 comercial conformadas a 34,48 MPa, (c) Al_2O_3 sintetizada conformadas a 27,59 MPa, (d) Al_2O_3 sintetizada conformadas a 34,48 MPa.

©2015 Universidad Simón Bolívar

son valores muy cercanos para este indicador, se plantea una dispersión de fallas en las probetas fabricadas con el material comercial comparables en confiabilidad con la resistencia a la flexión de las muestras sintetizadas y conformadas a presiones de compactación de 27,59 MPa (Figura 7a). Un caso similar se encuentra para la presión de conformación de 34.48 MPa, aunque con una diferencia mucho menor entre los módulos de Weibull.

El esfuerzo característico (σ_c), para el cual se tiene una probabilidad de falla del 62,3%, es 2,17 veces superior para las matrices fabricadas con alúmina sintetizada frente a las realizadas con la alúmina comercial en las muestras conformadas a una presión de 27,59 MPa. En el caso de las probetas conformadas a 34,48 MPa de presión uniaxial (Figura 7b), el esfuerzo característico en las muestras nanométricas fue 2,48 veces superior que las obtenidas con el material comercial.

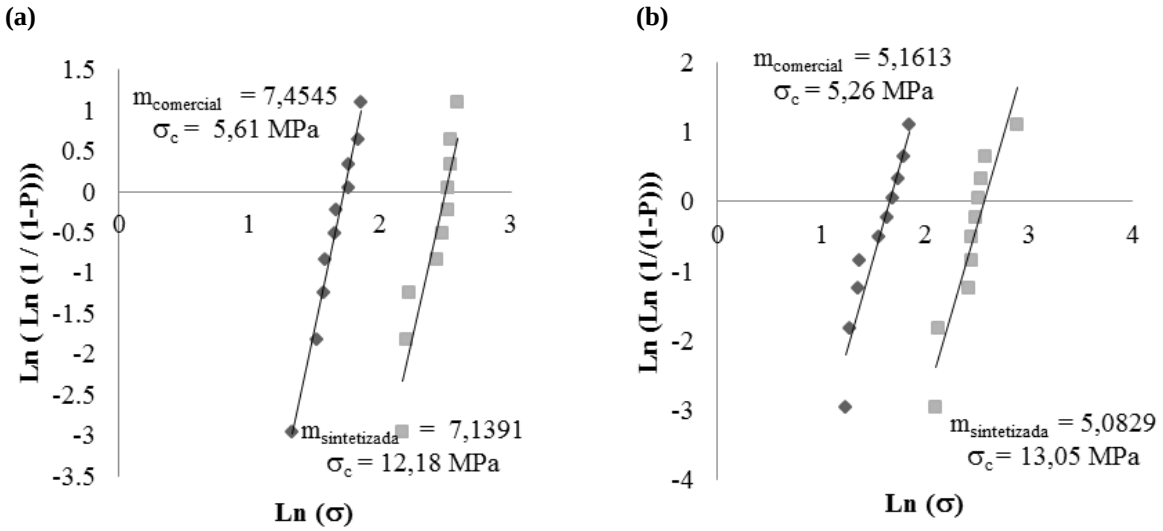


Figura 7. Efecto del tamaño de partícula en la resistencia a la flexión. (a) Conformadas a 27,59 MPa y (b) Conformadas a 34,48 MPa.

4. CONCLUSIONES

La implementación de las técnicas de citotoxicidad y genotoxicidad para la evaluación de la biocompatibilidad debe constituir la primera fase en el desarrollo y aplicación de materiales de uso biomédico. En estos procesos es necesario que se consideren diferentes aspectos que incluyan el estudio del metabolismo, división y regulación celular, entre otros. Es en este punto, el uso de cultivos con células mononucleares se convierte en una buena herramienta para estimar los posibles efectos citotóxicos y genotóxicos del material [37, 38, 39], ya que participan en diferentes procesos inmunológicos constituyendo una primera barrera, además, su obtención es viable cuando no se cuenta con líneas celulares establecidas. No obstante, el modelo podría presentar limitaciones o restricciones al momento de extrapolar los resultados con los diversos tejidos y sistemas biológicos, y en particular la cercanía o no del tipo celular seleccionado para el estudio.

El óxido de aluminio fase cristalina alfa de tamaño nanométrico (menor de 100 nm y conglomerados de 250 nm) y tamaños micrométricos (superiores a 5 µm) bajo las condiciones de estudio y con las técnicas aplicadas, no presentó efectos citotóxicos. Respecto a la genotoxicidad se observó que los resultados obtenidos por medio del test cometa manifiestan efectos sobre el ADN en la muestra comercial, sin embargo la evaluación con micronúcleos revela que no existe un daño genético agudo para el tipo de células evaluadas, lo cual, sugiere la necesidad de realizar un estudio más detallado en este aspecto. La evaluación de la resistencia a la flexión equibiaxial de las muestras estudiadas evidencia el efecto de variables como: el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula y conglomerados, el factor de

©2015 Universidad Simón Bolívar

empaquetamiento, el área superficial, el mecanismo de agrietamiento, entre otros, las cuales dieron como resultado el incremento de 2,45 veces la resistencia de las probetas al emplearse el material sintetizado. Por el valor obtenido en la resistencia a la flexión con el óxido de aluminio sintetizado (11,40±1,72MPa y 58,60 ± 0,82% de porosidad) se podría comenzar el estudio para su implementación en la reparación de hueso trabecular, el cual se caracteriza por una resistencia a la flexión de 10-20 MPa [13].

La evaluación de la biocompatibilidad *in vitro* y la resistencia a la flexión de probetas conformadas con óxido de aluminio nanométrico constituye la primera etapa para su caracterización como biomaterial y se considera un ensayo preliminar con limitaciones. El estudio no descarta citotoxicidad del material como tal, solo permitió evaluar si de acuerdo a las proporciones usadas con la solución de cultivo no se liberan sustancias químicas solubles en el medio de cultivo y no proporciona información sobre sus capacidades para soportar funcionalmente el crecimiento celular característica primordial en la valoración del potencial para uso en aplicaciones de ingeniería tisular y que será evaluada en próximos estudios.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con la financiación proporcionada por el proyecto Nº 09237 "Evaluación de un biocerámico para la generación de matrices tridimensionales para regeneración osteogénica: Etapa 1." del Instituto Tecnológico Metropolitano y con el apoyo del laboratorio de cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

6. REFERENCIAS

[1]. Pareja A, García C, Abad P, Marquéz M. Iatreia Revista médica Universidad de Antioquia. 2007; 20,(1): 12-20.

[2]. Pelaéz A, Pareja A, García C, Marquéz M, Toro A. Key Engineering Materials. 2005; 1: 593-596.

[3]. Galliano P. Cuad de Cerám y vit. 1999; 8: 32-35.

[4]. Prasad GL. "Biomedical Applications of Nanoparticles". En: Safety of Nanoparticles Nanostructure Science and Technology. New York (EE.UU.): Springer, 2009, p. 89-109.

[5]. Lichte P, Pufec T, Kobbe P, Fischer H. Injury, Int. J. Care Injured. 2011;42: 569-573

[6]. Jones FH. Surface Science Reports. 2001; 42: 75-205.

[7]. Hongjian Z, Jaebeom L. Acta Biomaterialia. 2011; 7, 2769–2781.

[8]. Estrada C, Paz A, López L. Revista EIA, 2006; 5: 93-100.

[9]. Fu Q, Saiz E, Mohamed N, Rahaman C, Antoni, P. Materials Science and Engineering: C. 2011; 31(7): 1245-1256.

[10]. Negroiu G, Piticescu R, Chitanu M, Mih G. J Mater Sci: Mater Med. 2008;19:1537–1544.

[11]. Palumbo B, Xavier R. Estudio in vitro del comportamiento de cementos basados en fosfato de calcio para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos, Tesis Ph.D. Cataluña (España): Universidad Politécnica de Cataluña, 2004.

[12]. Garima T, Basu B. Ceramics International.2012; 38: 341–349.

[13]. Hench LL, Wilson J. "Chapter 1. Introduction"En: An introduction to bioceramics. London (Inglaterra): World Scientific Publishing, 1993, p. 1-25.

[14]. Jun YK, Kim WH, Kweon O, Hong S. Biomaterials. 2003; 24: 3731–3739.

[15]. Kailasanathan C, Selvakumar, N. Ceramics International. 2012; 38: 3569–3582.

[16]. Rezwan K, Chen QZ, Blaker JJ, Boccaccini ,AR. Biomaterials. 2006; 27: 3413–3431.

[17]. Vallet-Regí M. C. R. Chimie. 2010; 13: 174–185.

[18]. Evis Z, Doremus R. Materials Science and Engineering C. 2007; 27: 421–425.

[19]. Mohamma S, Zamanian, A. Ceramics International. 2013; 39: 9835–9844.

[20]. Webster T, Ergun C, Doremus RH, Siegel RW, Bizios R. Biomaterials. 2000; 21:1803-1810.

[21]. Webster T, Ergun J, Doremus R, Siegel R, Bizios R. Fourth International Conference on Nanostructured Materials. 1999; 12: 983-986.

[22]. Bose S, Darsell J, Hosick H, Yang L, Sarkar D, Bandyopadhyay A. Journal of Materials Sacience: Materials in Medicine. 2002; 13: 23-28.

[23]. Eckert KL, Rok SU, Mathey M, Mayer J, Wintermantel E. Biomaterials. 2000; 21: 63-69.

[24]. Eckert KL, Rösler U, Mathey M, Mayer J, Wintermantel E, Hofmann H. Biomaterials. 1993; 6: 251-255.

[25]. Rambo CR, Müller FA, Müller L, Sieber H, Hofmann I, Greil P. Materials Science and Engineering C, 2006; 26: 92 – 99.

[26]. Takaoka T, Okumura M, Ohgushi H, Inoue K, Takakura Y, Tamai S. Biomaterials. 1996; 17: 1499-1505.

©2015 Universidad Simón Bolívar

[27]. Villegas P, Paucar C, García C. Boletín de ciencias de la tierra. 2010; 28: 51-60.

[28]. Mossman T. Journal Immunol Methods. 1983; 65: 55-63.

[29]. Snigh N, McCoy M, Tice RS, Schneider E. Experimental Cell Research. 1988; 175,(1):184-191.

[30]. Schmid W. Mutat. Res.1975; 31: 9-15.

[31]. Fenech M. Mutation Research. 2006; 600: 58-66.

[32]. Zalacaín M, Sierrasesúmaga L, Patiño A. An. Sist. Sanit. Navar. 2005; 28, (2): 227-236.

[33]. Fenech M, et al. Mutantion Research. 2003; 534: 65-75.

[34]. Castillo E, Guevara-Fujita ML, Fujita R. Rev. Perú. Biol. 2011; 18, (2): 261 – 263.

[35]. Norma ASTM C1499-09, Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, Filadelfia (EE.UU.): American Society for testing and Materials, 2009.

[36]. Sarkar S, Das P. Materials Chemistry and Physics. 2012; 137: 511-518.

[37]. Wilson S, Lelah M, Cooper S. "Biocompatibility". En: Blood- Materials interactions: Assessment of in vitro test methods. Boca Ratón (EE.UU.): CRC Press Inc. 1986, p. 151-154.

[38]. Weichert H, Blechschmidt I, Schroder S, Ambrosius H. Allergie and Immunology.1991; 37, (3-4):139-144.

[39]. Ciapetti G, Cenni E, Pratelli L, Pizzoferrato A. Biomaterials.1993;14,(5): 359–364.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

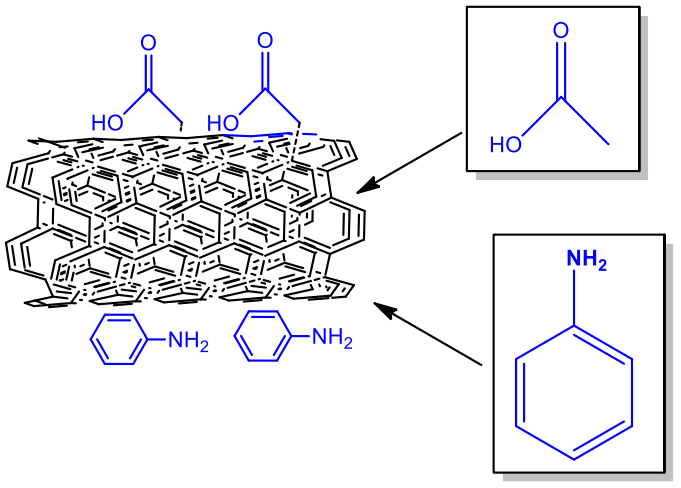
MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (MWNTC´S) USANDO ÁCIDO ACÉTICO Y ANILINA MEDIANTE RADIACIÓN ULTRASÓNICA

Christian J. Cabello[1], Aidé Sáenz[1], Catalina Pérez[1*], Lluvia López[1*], Leticia Barajas[1*], Liliana Cantú Sifuentes[1*], Carlos Ávila[2]*

1: Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Orgánica. Blvd. V. Carranza s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila México, C.P.25280.

2: Centro de Investigación en Química Aplicada, Depto. de Materiales Avanzados,Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140, Saltillo, Coahuila México. C.P.25250.

**e-mail: christian_cabello@uadec.edu.mx*



RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la modificación superficial de MWNTC´s (nanotubos de carbono de pared múltiple) usando ácido acético y anilina, asistido por ultrasonido. Los MWNTC´s modificados se caracterizaron por espectroscopia FT-IR (ATR), donde apreciamos las señales características de los ácidos carboxílicos y de las aminas. Otra caracterización que se llevó a cabo fue la medición del ángulo de contacto de MWNTC´s sin modificar y modificados. Se midió la turbidez de las diversas soluciones de los MWNTC´s modificados en diferentes solventes, demostrando así la modificación superficial de los MWNTC´s con ácido acético y anilina. Y por ultimo se obtuvieron imágenes de SEM de las modificaciones llevadas a cabo.

Palabras Claves: MWNTC´s, Ultrasonido, Dispersión, Modificación.

MODIFICATION OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWNTC'S) USING ACETIC ACID AND ANILINE BY ULTRASONIC RADIATION

ABSTRACT

This work shows the study of surface modification of MWNTC's (multipled-walled carbon nanotubes) using acetic acid and aniline, assisted by ultrasound. The MWNTC's modified were characterized by FT-IR(ATR) spectroscopy, where we see the characteristic signs of carboxylic acids and amines. Another characterization was carried out measuring of the contact angle of unmodified and modified MWNTC´s. We measured the turbidity of various solutions of MWNTC's modified in diverse solvents. Demonstrating the surface modification of the MWNTC's with acetic acid and aniline. And finally SEM images of the modifications made were obtained.

Keywords: MWNTC's, Ultrasound, Dispersion, Modification

Recibido: 13-09-2013 ; **Revisado:** 30-12-2013

Aceptado: 10-01-2014 ; **Publicado:** 18-02-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 27-33

1. INTRODUCCIÓN

Los NTC´s (nanotubos de carbono) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar al NTC´s a mostrar distinto diámetro y geometría interna [1]. Desde el descubrimiento de los NTC´s, estos han despertado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas como el modulo elástico comparable al del diamante, alta resistencia y excelentes propiedades térmicas y electrónicas [2]. Existen dos diferentes tipos de NTC´s de pared sencilla (SWNTC´s) y los de pared múltiple (MWNTC´s), sin embargo el mayor problema que presenta este tipo de materiales a base de carbono es la pobre dispersión y solubilidad de los mismos. Gracias a la modificación superficial de los NTC´s, se puede lograr cambiar propiedades físicas de la superficie esta nanopartícula, como lo son: la solubilidad y la dispersión entre otras [3].

La química verde, también conocida como química ambientalmente benigna que involucra rutas sintéticas alternativas para la prevención de contaminación o bien química limpia, es una excelente alternativa para hacer frente al problema de contaminación ambiental generada por la industria química en general [4]. La química verde está basada en doce principios donde se involucran diferentes conceptos interesantes, el principio número seis aborda el tema de uso de energías alternas, el ultrasonido es una energía de este tipo la cual reduce los tiempos de reacción, disminuye el uso de reactivos, etc., [5]. El ultrasonido es considerado un excelente método para la dispersión de los MWNTC´s y se utiliza también como energía de activación en la modificación superficial de MWNTC´s [6].

Se han modificado químicamente MWNTC´s empleando diferentes mezclas de ácidos orgánicos como H_2SO_4/HNO_3 [6] entre otras rutas de funcionalización y/o modificación. Así también se han desarrollado diferentes metodologías para la alteración química de la superficie de los MWNTC´s [7]. En la actualidad existen diversos reportes donde se han estudiados diversas modificaciones superficiales de NTC´s empleando distintos ácidos como oxidantes: mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico utilizando ultrasonido y trabajando a elevadas temperaturas para desarrollar pruebas de dispersión [8-11], además se cuenta con información donde se han utilizado diferentes tipos de oxidantes como ácido esteárico [12], mezclas ácidas como del H_2SO_4 y $KMnO_4$ asistido por ultrasonido; [13,14] también se ha utilizado mezcla de $KMnO_4$-ácido acético [15] y modificaciones de MWNTC´s utilizando algunos peróxidos [16], entre otras modificaciones. Recientemente, se ha propuesto el empleo de métodos menos severos para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de MWNTC´s, donde uno de los métodos más prometedores es la sonoquímica [17-19]. Para una buena dispersión de las partículas nanométricas se recurre a la sonoquímica, según lo reportado por numerosos autores, donde destacan que mediante ultrasonido la dispersión de los MWNTC´s es uniforme, [20-22] aunándole que además de lograr una buena dispersión, ayuda a activar los enlaces químicos para promover una modificación superficial [23].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la modificación superficial de los MWNTC´s, se emplearon matraces bola de fondo redondo, donde se realizaron dos diferentes mezclas, la primera empleando 0.05 g de MWNTC´s y 25 ml de ácido acético, mientras que para la segunda 25 ml de anilina, se utilizó la misma cantidad de MWNTC´s. Una vez realizadas estas mezclas fueron llevadas a un baño de ultrasonido marca branson modelo 5510 con una frecuencia de 20-50 kHz y de intensidades comprendidas en el rango de 10-60 Kw/m^2, trabajando a una temperatura de 60°C por 8 horas. Transcurrido este tiempo las mezclas de MWNTC´s-ácido acético y MWNTC´s-anilina fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta pH de 7, para después ser secados en estufa de vacío a una temperatura de 40°C por 48 horas.

2.1 Caracterización espectroscópica

La caracterización se realizó mediante espectroscopia infrarroja en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer GX00, empleando un dispositivo de ATR (Reflectancia total Atenuada), con punta de diamante. Las muestras se corrieron con un rango de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1}.

©2015 Universidad Simón Bolívar

2.2 Medición del ángulo de contacto.

Los MWNTC´s fueron compactados en forma de pastilla con una prensa y así formar una superficie compacta de MWNTC´s, luego se les añadió una gota de agua destilada gota de 100 µL, y por medio de una escala con la que cuenta el aparato se midió el ángulo entre la pastilla de MWNTC´s y la gota. Para estas pruebas se utilizó un medidor óptico de ángulo de contacto maca Dataphysics, modelo Oca-15.

2.3 Ensayo de turbidez.

Las pruebas de turbidez se llevaron a cabo empleando solventes polares agua, metanol, etanol, acetona, no polares cloroformo, cloruro de metileno y hexano; dichos solventes se seleccionaron en base a su polaridad para poder comprobar la funcionalización de los MWCNT lo cual debería modificar la polaridad de los mismos. Para llevar a cabo este tipo de caracterización se pesaron 0.001 g de MWCNT´s modificados en 4 ml de solvente, se empleó un turbidimetro marca Hachmodel 2100P.

2.4 Microscopía electrónica.

Las imágenes de la microscopia electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio de alta resolución Titan, marca FEI, rango de 80 a 300 kv utilizando dispersiones de los MWNTC's.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

Para comprobar la existencia de la interacción entre los MWNTC´s- y los diferentes grupos funcionales se obtuvieron los espectros de FT-IR (ATR) de los MWNTC´s sin modificar y así como los MWNTC´s modificados, en la figura 1 se muestra el espectro FT-IR (ATR) de los MWNTC´s sin modificar donde no se aprecia ninguna señal característica de grupos funcionales en los MWNTC´s, debido a que no hay ninguna modificación en los MWNTC´s con algún grupo funcional y la estructura de los MWNTC´s es muy compacta.

Se llevó a cabo la modificación empleando ácido acético, el cual es un ácido orgánico renovable, éste es considerado uno de los ácidos orgánicos más débiles [24]. Al emplear reactivos de esta naturaleza contribuimos de manera directa con el principio cuatro de la química verde**,** donde, se especifica el uso de materiales renovables. En la caracterización espectroscopia de FT-IR (ATR), figura 2 se observan las bandas correspondientes.

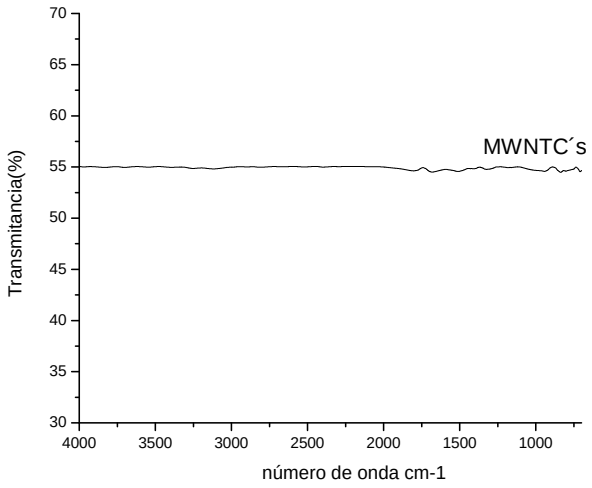


Figura 1. Espectro de FT-IR (ATR) de MWNTC´s sin modificar.

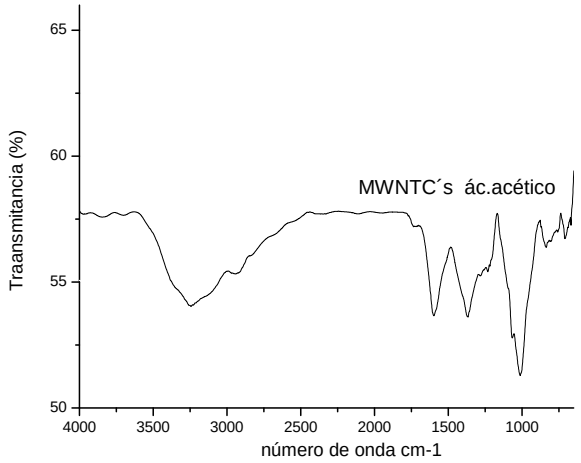


Figura 2. Espectro de FT-IR (ATR) MWNTC´s con ácido acetico asistido por ultrasonido.

De los resultados de FT-IR(ATR) podemos observar que las señales que se obtuvieron corresponden a las señales características de los ácidos carboxílicos a 2900 cm^{-1} una señal O-H, En 1750cm^{-1} la señal correspondiente al grupo carbonilo, el enlace O-C-H aparece en 1390 cm^{-1} y por último en 1200cm^{-1} aparece el enlace C-O, con esto se puede suponer que se tiene presencia de grupos COOH, en los MWNTC´s. Hasta el momento no se tienen reporte en la literatura de la modificación de MWNTC´s con ácido acético mediante ultrasonido, lo que abre una vertiente importante por explorar. Resultados similares han sido reportados en la literatura al modificar MWNTC´s mediante ácido nítrico a

©2015 Universidad Simón Bolívar

reflujo por 4 horas pero debido a la gran agresividad de este tipo de ácidos son dañinos para la salud de los seres vivos, Vesali et al. [25]. Otra de las modificaciones que se llevó a cabo fue empleando anilina, su caracterización por FT-IR(ATR) se muestra en la figura 3, donde se observan las bandas correspondientes al grupo amino.

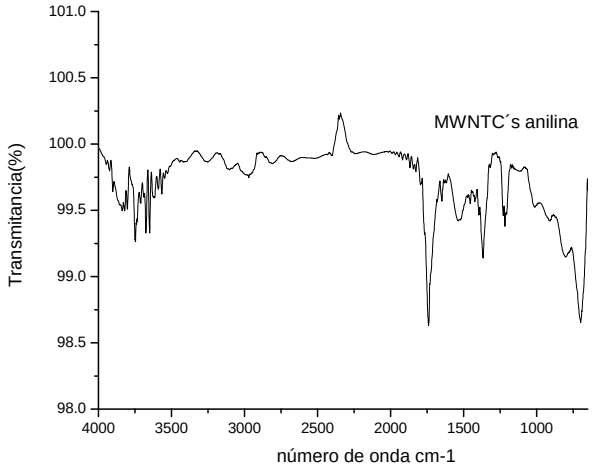


Figura 3. Espectro de FT-IR(ATR) de MWNTC´s-anilina, asistido por ultrasonido.

En el espectro de FT-IR, figura 3 aparecen las señales características de las aminas como lo son: 3350 cm^{-1} correspondiente a un N-H, en 2780 cm^{-1} un C-H**,** 1200 y 1400 cm^{-1} señales de C-N, también pudiéramos decir que en 1650cm^{-1} hay una señal C=C, si comparamos esta figura con el espectro de MWNTC´s sin modificar, el cual no muestra señales, aquí aparecen señales que corroboran un grupo amino. Resultados similares se han reportado funcionalizando MWNTC´s mediante una reacción a reflujo destacando señales en FT-IR de los enlaces N-H y C-N Sreejarani et al. [26].

3.1 Comportamiento de MWNTC´s-Ácido Acético y MWNTC´s-Anilina, frente a diferentes solventes.

En la figura 4 se muestra la gráfica donde se exponen el comportamiento que presentan los MWNTC´s-ácido acético modificados por ultrasonido. Estas indican que en agua no hay medida de turbidez para los MWNTC´s-ácido acético y al estar en presencia de solventes polares y no polares como: acetona, cloroformo, cloruro de metileno, metanol y etanol la medida de turbidez aumenta dando entre 140 a 180 NTU. Existen muy pocos reportes de pruebas de turbidez, solo se encontró un reporte de turbidez de funcionalización de MWNTC´s pero modificándolos con ácido sulfúrico Chang y Cheong [27], siendo este ácido muy agresivo al medio ambiente debido a esto nosotros propusimos la prueba de turbidez para el ácido acético que es un acido débil y para la anilina una amina primaria.

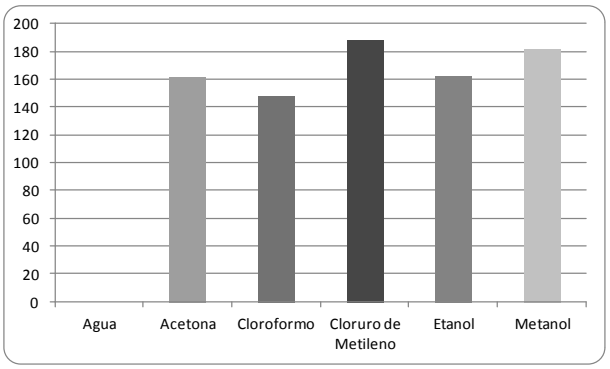


Figura 4. Gráfica de resultados de mediciones de pruebas de turbidez a los MWNTC´s- ácido acético tratados por ultrasonido.

Analizando los resultados de las pruebas de turbidez de los MWNTC´s-anilina los cuales se muestran en la figura 5, se observa el siguiente comportamiento, en la mayoría de los solventes no se pudo medir la turbidez de la mezcla debido a que los MWNTC´s-anilina tienen una dispersión elevada. En algunos solventes como cloroformo, hexano, agua y cloruro de metileno, solo se pudieron medir valores de turbidez. No existen reportes sobre medidas de turbidez a MWNTC´s- anilina solamente al modificar SWNTC`s con politirosina se ha determinado la dispersión mediante turbidez en agua Kojima et al. [28]. Por lo tanto esta medición indica que los MWNTC´s modificados con anilina tienen una excelente dispersión debido a los enlaces de puente de hidrógeno que se pueden dar entre los nitrógenos de la estructura del grupo amino y los diferentes solventes.

3.2 Caracterización Mediante ángulo de Contacto, de los MWNTC´s Modificados con ácido acético y anilina

Otra técnica de caracterización importante que se llevo a cabo fue la medición de ángulo de contacto la cual fue realizada a los MWNTC´s modificados con acido acético y anilina mediante ultrasonido, también se llevó a cabo la medición empleando MWNTC´s sin modificar, ésto con el fin de poder

©2015 Universidad Simón Bolívar

realizar una comparación.

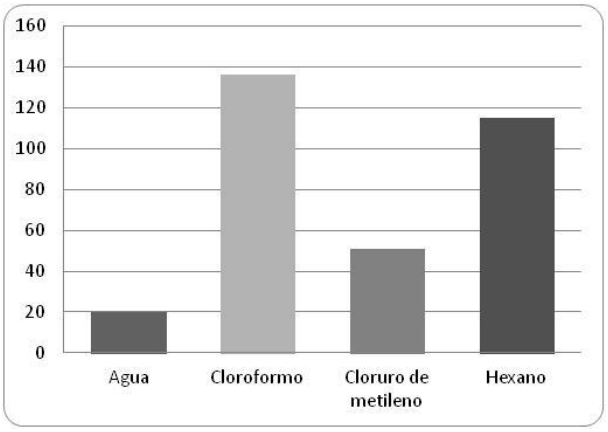


Figura 5. Grafica de resultados de mediciones de pruebas de turbidez de MWNTC´s- anilina tratados por ultrasonido.

En los resultados obtenidos de los MWNTC´s sin modificar, se puede apreciar en la figura 6, que la gota de agua casi no se adsorbe en la superficie dando un ángulo de contacto de 136°, esto quiere decir que no hay interacción de los MWNTC´s y la imagen muestra la gota casi completa en la superficie, esto indica que estos MWNTC´s no están modificados y no son hidrofilícos esto conjunto con las pruebas de dispersión y con los resultados de FT-IR(ATR) revelan que no hay modificación alguna.

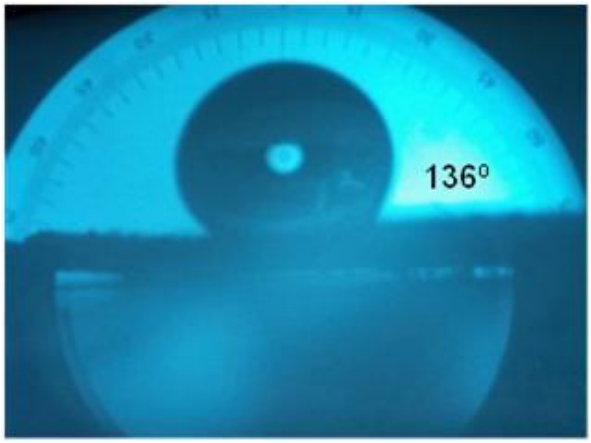


Figura 6. Imagen de la prueba de ángulo de contacto de los MWNTC´s sin modificar.

Los MWNTC´s-ácido acético se pueden observar en la figura 7, los cuales dieron como medida del ángulo de contacto 128°, medida menor que los MWNTC´s sin modificación, esto nos puede dar una evidencia de el cambio en la superficie de los MWNTC´s tratados con ácido acético mediante ultrasonido.

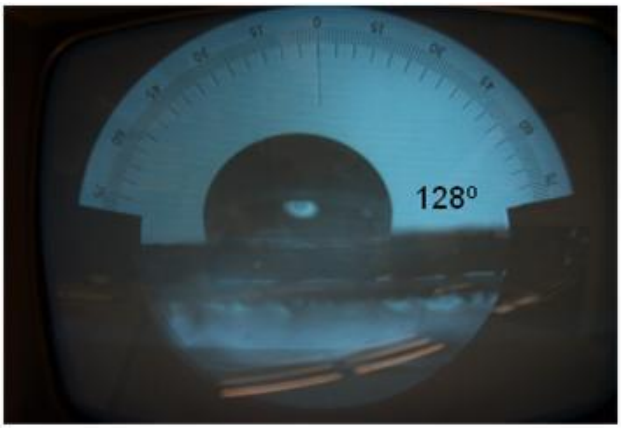


Figura 7. Imagen de la prueba de ángulo de contacto de los MWNTC´s- ácido acético tratados por ultrasonido.

En seguida se muestran los resultados de ángulo de contacto de MWNTC´s- anilina, figura 8 los cuales fueron satisfactorios ya que la gota se adsorbió por completo en la superficie de los MWNTC´s-anilina dando una medida de 0°, esto nos indica son hidrofilìcos debido a que las fuerzas adhesivas son mayores a las fuerzas cohesivas físicamente. Se ha reportado la absorción de la anilina en MWNTC´s en solución acuosa, encontrando que la gran área superficial de los MWNTC´s ayuda a la adsorción de la anilina en solución dependiendo de diferentes factores como la temperatura, tiempo de contacto, concentración de la anilina y pH de la solución, ocurriendo la adsorción por un lento proceso de difusión entre las moléculas de la anilina a los MWNTC´s y demostrando con varios parámetros termodinámicos que esta reacción se lleva a cabo espontáneamente debido a que la reacción es exotérmica Hind et al. [29].

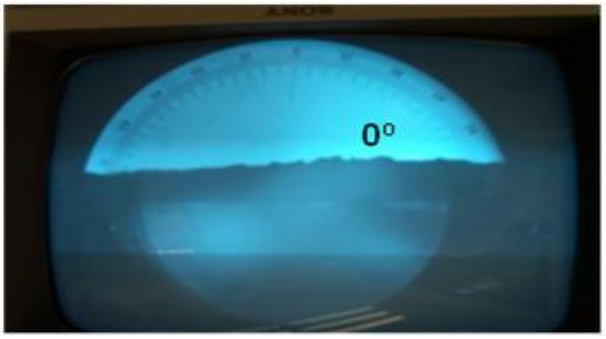


Figura 8. Imagen de la prueba de ángulo de contacto de los MWNTC´s- anilina tratados por ultrasonido.

©2015 Universidad Simón Bolívar

3.3 Caracterización mediante SEM a los MWNTC´s modificados.

Se logró obtener imágenes de SEM a los MWNTC´s sin modificar y a los modificados con-ácido acético, las cuales se muestran en la figura 9 y 10, donde se puede apreciar que los MWNTC´s modificados tienen un recubrimiento de los grupos ácido, comparándolos con los MWNTC´s sin tratamiento observamos que éstos últimos están muy aglomerados y sin recubrimiento. Por lo tanto se puede decir que la modificación ayuda a disminuir la aglomeración y aumenta la dispersión, este tipo de recubrimiento se ha reportado mediante microondas con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico Talemi y Cervinir [30].

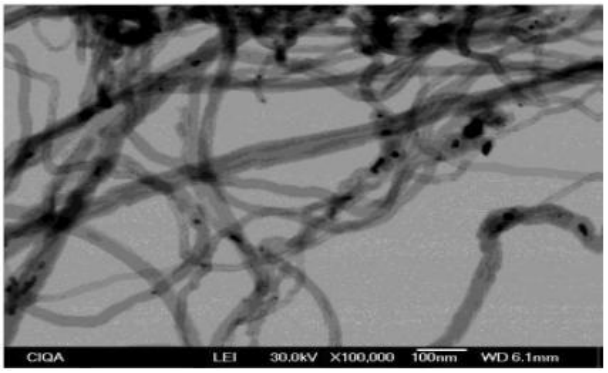


Figura 9. Microscopia por SEM de los MWNTC´s tomada a 100 nm.

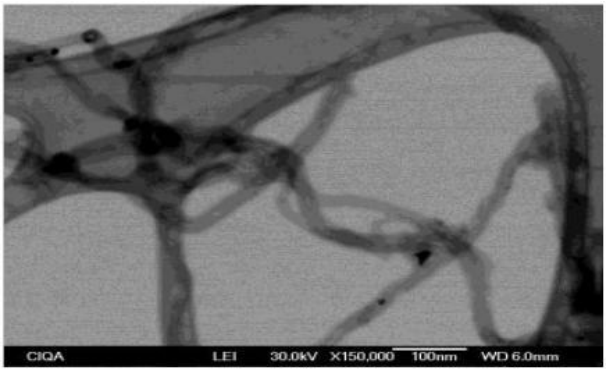


Figura 10. Microscopia por SEM de los MWNTC´s-ácido acético, tomada a 100 nm.

En seguida en la figura 11, se muestran las imágenes de SEM de los MWNTC`s modificados con anilina, en la cual se puede observar que existe un recubrimiento, lo cual nos indica que con esta amina y con la energía de ultrasonido tenemos un buen resultado en cuanto a la modificación superficial de los mismos, lo que concuerda con los resultados obtenidos por las técnicas de ángulo de contacto, FT-IR y dispersión. Se han reportado resultados similares sintetizando SWNTC`s mediante depositación de vapor química (CVD) utilizando mezclas de ferroceno y anilina donde se observan varias capas recubriendo los SWNTC`s Nxumalo et al. [31].

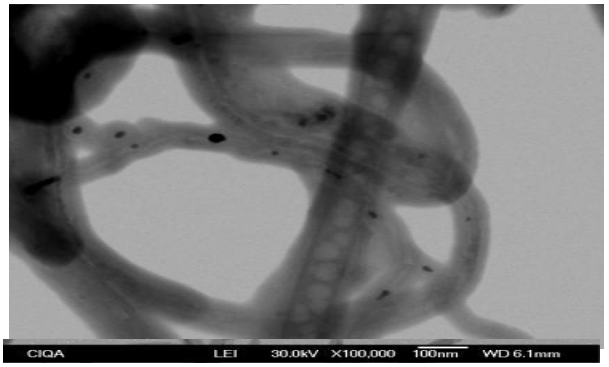


Figura 11. Microscopia por SEM de los MWNTC´s-anilina, tomada a 100 nm.

4. CONCLUSIONES

Con el presente trabajo de investigación podemos concluir que se logró la modificación de los MWNTC´s, ésto lo evidencia el análisis de FT-IR (ATR), los MWNTC´S sin modificar no muestran señales características, los MWNTC´s-ácido acético y los MWNTC´s-anilina, muestran señales de ácidos carboxílicos y de la amina**.**

Para las pruebas de dispersión se encontró que los MWNTC´s no se dispersan en ninguno de los solventes que se usaron, en cambio los MWNTC´s modificados con ácido acético se dispersaron en cloroformo y etanol, por otro lado los MWNTC´s modificados con anilina tienden a dispersar en solventes como lo son cloroformo, hexano y cloruro de metileno, los cuales son solventes polares y tienden a formar enlaces de puentes de hidrogeno y así ayuda a la dispersión y los solventes no polares tienen un elemento halógeno el cual tiene una alta electronegatividad y esto ayuda a tener una interacción con la modificación superficial de los MWNTC´s modificados.

Los resultados de turbidez nos indican que los MWNTC´s no se dispersan en los solventes utilizados, en cambio los MWNTC´s tratados se dispersan en algunos solventes.

Del estudio de ángulo se concluyó que: los MWNTC´s sin modificar tuvieron un ángulo de

©2015 Universidad Simón Bolívar

contacto mayor que los MWNTC´s-ácido acético y los MWNTC´s-anilina dieron un ángulo de 0° esto nos indica que son hidrofílicos habiendo una marcada modificación.

Se obtuvieron imágenes por SEM de los MWNTC´s sin modificar que se encuentran aglomerados y sin ningún recubrimiento y los MWNTC´s modificados por ultrasonido y tratados con ácido acético y anilina los cuales presentan una mayor dispersión con respecto a los MWNTC`s y en la superficie de estas nanopartículas se aprecia un recubrimiento lo cual indica que existe una modificación superficial.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, así como el Programa de Ciencia y Tecnología de Materiales y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado otorgada No.29095.

6. REFERENCIAS

[1]. Iijima, Nature. 1991; 354:56-58.

[2]. Bokobza L, Polymer. 2007;48: 4907-4920

[3]. Wang C, Zhang J, Koungmin R, Badmaev A, Gomez De Arco L. Nano Lett. 2009;12(9):4285-4291.

[4]. Harutyunyan A.R. Pradhan B.K. Sumanasekera G.U. Korobko Y. E. Kuznetsov A.A. Eur Cells Mater. 2002; 2(3):84-87.

[5]. Kidwai M. R. Mohan R. Found Chem. 2005; 7:269-287.

[6]. Li Q, Puma G, Bono A, Krishnaiah D. Ultrason Sonochem. 2009;16:752–757.

[7]. Cabello, C. J., Sáenz Galindo, A., López López, Ll., Ávila Orta, C. Afinidad LXVIII. 2011;555:370-374.

[8]. Fajara A, Tahar L, Mamdouh A, Muataz A. Arab J Sci Eng. 2010; 38(35):1C,37-48.

[9]. Aziahbuang N, Fadil F, Abdul Majid Z, Shahir S. Dig J Nanomater Bios. 2012;7(1):33 – 39.

[10]. Friddle R.W. Lemieux M.C. Cicero G. Artyukhin A.B. Tsukruk V.V. Grossman J.C. Galli G. Noy, A. Nat Nanotechnol. 2007; 2: 692 –697.

[11]. Koval A. A. Shchegolikhin A. N. Shevchenko V. G. Nedorezova P. M. Klyamkina A. N. Aladyshev A. M. Macromolecules. 2008;41:7536-7542.

[12]. Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M, Chem. Rev. 2006; 106: 1105-1136.

[13]. Chang W. H. Cheong I. W. Macromol Res. 2006; 14(5):545-551.

[14]. Zhongqing J, Zhong-Jie J. Langmuir. 2005; 21:4185-4190.

[15]. Liu Y, Sun J, Wang Y. J Ceram Process Res. 2010; 11(1):120-122.

[16]. Kim T, Kim H,. J Rheol. 2010;22(3): 205-210.

[17]. Halimeh R, Daneshgar P, Tazikeh E, Zafar R. J Chem. 2012; 9(4):2540-2549.

[18]. Okada A, Kawasum M. Polym Chem. 2005; 28:447-448.

[19]. Ran Shin Y, Jeon I. Y. Baek J. B. Carbon 2012;50:1465–1476.

[20]. Wang Z, Kulkarni A, Deshpande S, Nakamura T. J Solid State Electrochem. 2012;13:371–376.

[21]. Yan Huang Y, Terentjev E. M. Polymers. 2012; 275-295.

[22]. Roll Frømy T, Knut Hansen F, Olsen T. J Nanotechnol. 2012;10:1-14.

[23]. Piret J. P. Detriche S, Vigneron R, Vankoningsloo S, Rolin S, Mejia Mendoza J. H. Masereel B, Lucas S, Delhalle J, Luizi, F. J Nanopart Res. 201012:75–82.

[24]. Yoneda N, Kusano S, Yasui M, Pujado P, Wilcher, S. Appl Catal. 2001; 4:253-265.

[25]. Vesali M, Khodadadi A. A. Mortazavi Y, Alizadeh Sahraei O, Pourfayaz F, Mosadegh Sedghi S. WASET.2009;27:567-569.

[26]. Sreejarani K, Mathur S, Suprakas S.R. Sujanto W, Dileep S. Am Ceram Soc. 2011;1-16.

[27]. Chang W. H. Cheong I. W. Macromol Res. 2006;14:545-551.

[28]. Kojima M, Tomoka C, Junichiro N, Toshiaki H, Takahiro F, Yoshikata N, Shunji K, Tatsuro H, Koji I, Toru M, Akira I. Nanoscal Res Lett. 20116:128.

[29]. Hind A, Abdel Salam M. J Colloid Interf Sci. 2011;360:760–767

[30]. Talemi P. H. Simon G. P. J Nanopart Res. 2010;12:393–403.

[31]. Nxumalo E. N. Vincent O. N. Neil J. J Organomet Chem. 2008; 693:2942–2948.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

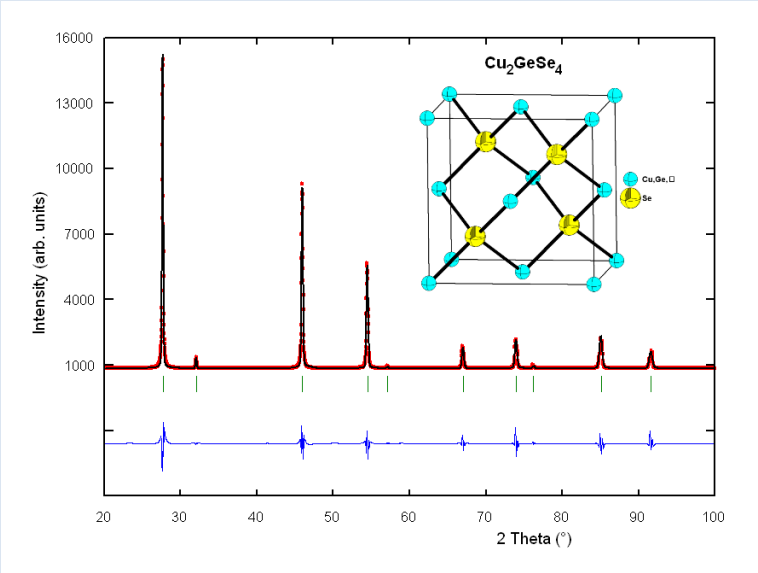
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO Cu_2GeSe_4

Gerzon E. Delgado[1], Jines E. Contreras[1], Gustavo Marcano[2], Carlos Rincón[2], Luis Nieves[2]*

1: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

2: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

**e-mail: gerzon@ula.ve*



RESUMEN

El compuesto semiconductor ternario Cu_2GeSe_4 ha sido caracterizado mediante difracción de rayos-X en muestras policristalinas y refinado por el método Rietveld. Este compuesto cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial $F\bar{4}3m$ (N°216), Z = 1, con parámetros de celda unidad a = 5.5815(3) Å y V = 173.88 (3) $Å^3$. El refinamiento de 10 parámetros instrumentales y estructurales convergió a las figuras de mérito R_p= 4.4%, R_{wp}= 6.8%, R_{exp}= 5.5%, R_B= 6.0% y S= 1.2 para 4001 intensidades y 28 reflexiones independientes. La estructura del Cu_2GeSe_4 pude ser descrita como derivada de la blenda de zinc donde los átomos de Zn están reemplazados por átomos de Cu y Ge, y por vacancias catiónicas.

Palabras Claves: Semiconductor, Estructura cristalina, Refinamiento Rietveld.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY SEMICONDUCTOR Cu_2GeSe_4

ABSTRACT

The ternary semiconductor compound Cu_2GeSe_4 has been characterized by means of X-ray powder diffraction and refined by the Rietveld method. This compound crystallizes in the cubic system, space group $F\bar{4}3m$ (Nº 216), Z = 1, with unit cell parameters a = 5.5815(3) Å and V = 173.88 (3) $Å^3$. The refinement of 10 instrumental and structural parameters converged to the figures of merit R_p= 4.4%, R_{wp}= 6.8%, R_{exp}= 5.5%, R_B= 6.0% and S= 1.2 for 4001 step intensities and 28 independent reflections. The Cu_2GeSe_4 structure can be described as derivative of the zincblende where Zn atoms are replaced by Cu and Ge atoms, and cationic vacancies.

Keywords: Semiconductor, Crystal structure, Rietveld refinement

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los compuestos semiconductores cristalizan en estructuras tetraédricas [1], en donde cada átomo tiene como primeros vecinos otros cuatro átomos enlazados por orbitales híbridos sp^3 colocados en los vértices de un tetraedro. Para la formación de estos enlaces se hace necesario un número promedio de cuatro electrones de valencia por átomo. Sin embargo, algunas estructuras derivadas conllevan la omisión ordenada de átomos dando lugar a las llamadas estructuras tetraédricas de vacancia o de defecto. En este tipo de estructuras algún átomo tiene menos de cuatro vecinos, debido a la presencia de vacancias en los sitios catiónicos. A este tipo de estructuras pertenecen los materiales semiconductores de las familias I_2-IV-VI_3 y II_2-IV-□-VI_4, respectivamente, en donde □ indica la vacancia catiónica la cual se incluye para mantener el mismo número de cationes y aniones en la estructura [2]. Estas dos familias de semiconductores se encuentran relacionadas por el hecho que la segunda resulta de un exceso del anión de la primera.

En particular, los compuestos ternarios de la familia Cu_2-IV-VI_3 (IV= Ge Sn; VI= S, Se, Te) han sido ampliamente estudiados debido principalmente a que presentan aplicaciones potenciales como dispositivos fotovoltaicos y acusto-ópticos en el infrarrojo cercano [3]. Desde el punto de vista estructural, estos materiales cristalizan en estructuras monoclínicas con grupo espacial *Cc* (N°9), u ortorrómbicas con grupo espacial *Imm2* (N°44) [4-9].

Por otra parte, hasta el momento hay muy poca información sobre la familia de compuestos de la familia II_2-IV-□-VI_4. Para el ternario Cu_2SnSe_4 han sido reportadas su estructura cristalina y sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, resultando ser un semiconductor cúbico tipo-p [10]. Más recientemente, se ha reportado que el ternario Cu_2GeSe_4 posee un gran coeficiente de absorción de $\sim 10^5$ cm^{-1} y una pequeña brecha de energía ~1eV, que lo convierten en un compuesto de interés para una nueva generación de celdas solares utilizando películas delgadas [11]. Para desarrollar el material Cu_2GeSe_4 en dispositivos de alto rendimiento, es necesaria una mejor comprensión de su estructura cristalina. Por esta razón, en este trabajo se presenta la caracterización estructural de este ternario semiconductor utilizando difracción de rayos-X en muestras policristalinas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto ternario Cu_2GeSe_4 se preparó por fusión directa utilizando la técnica de Bridgman-Stockbarger. Se obtuvo un lingote uniforme al calentar los elementos Cu, Ge y Se, en proporciones estequiométricas, dentro de una cápsula de cuarzo sellada al vacío. Esta cápsula se sometió previamente a pirólisis para evitar que los componentes puros reaccionaran con el cuarzo y se colocó en un horno vertical de zona múltiple. En la primera etapa, el proceso de fusión se llevó a cabo calentado a razón de 60°C/h, desde temperatura ambiente hasta 1150°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura por 24 horas con agitación periódica cada 3 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar a razón de 10°C/h hasta los 800°C, hasta los 650°C a razón de 1°C/h y hasta los 500°C a razón de 5°C/h. Se mantuvo a esta temperatura durante 120 horas hasta apagar el horno y dejar enfriar a temperatura ambiente.

El lingote obtenido mostró excelentes propiedades mecánicas y se logró cortar en láminas muy delgadas. La homogeneidad del lingote se corroboró mediante análisis químico con EDX realizado por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-2500 equipado con un accesorio Kevex EDX, en tres regiones del lingote. El error en el análisis sin estándar fue de alrededor de 5%.

Para el análisis por difracción de rayos-X, una pequeña porción del lingote se maceró mecánicamente en un mortero de ágata. El polvo fino resultante se tamizó a 106 micras, para obtener un tamaño de grano homogéneo, y se colocó en un porta-muestra de silicio que no emite radiación de fondo. Los datos de difracción de muestras policristalinas se obtuvieron, a temperatura ambiente de 298(1) K, en un difractómetro Philips PW-1250, utilizándose radiación de CuK_α (λ=1.54059 Å) con el tubo de rayos-X a 30 kV y 15 mA. Los datos se colectaron en el rango de 2θ 20-100°, con un intervalo de pasos de 0.02° y un tiempo de conteo de 20 segundos por paso. Se utilizó una muestra comercial de silicio como estándar externo.

©2015 Universidad Simón Bolívar

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

3.1 Análisis químico

Los porcentajes atómicos promedio obtenidos mediante el estudio EDX fueron Cu (28.7%), Ge (14.3%) y Se (57.0%), los cuales concuerdan bien con la relación estequiométrica esperada 2:1:4.

3.2 Difracción de rayos-X

El patrón de difracción de rayos-X del ternario semiconductor Cu_2GeSe_4 muestra una sola fase (Figura 1). Las 10 reflexiones medidas se indexaron completamente en una celda cúbica. Para ello se utilizó el programa Dicvol06 [12]. El análisis de las ausencias sistemáticas indica que no existen condiciones de simetría, revelando una red primitiva tipo P. Un examen detallado del patrón de difracción establece que este material es isoestructural con el compuesto semiconductor Cu_2SnSe_4 [10], el cual cristaliza en una celda cúbica con grupo espacial $F\bar{4}3m$ (Nº 216). Utilizando el programa de refinamiento por mínimos cuadrados NBS'AIDS [13] se obtuvieron parámetros de celda mejorados. Los datos de difracción de rayos-X en muestra policristalina para el compuesto Cu_2GeSe_4 se muestran en la Tabla 1. Allí se indican los parámetros de celda refinados junto con las figuras de mérito del ajuste de Wolf M_N [14] y Smith-Snyder F_N [15].

Tabla 1. Datos de difracción de rayos-X en muestras policristalinas del Cu_2GeSe_4.

Grupo espacial $F\bar{4}3m$ (T^2_d, N° 216), Z = 1
a = 5.5815(3) Å , V = 173.88(3) $Å^3$

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	$(I/I_o)_{obs}$	h	k	l	$2\theta_{cal}$ (°)	d_{cal} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
27.651	3.2233	100.0	1	1	1	27.658	3.2225	0.007
32.054	2.7898	34.8	2	0	0	32.043	2.7907	-0.011
45.942	1.9737	16.5	2	2	0	45.949	1.9734	0.007
54.470	1.6831	16.5	3	1	1	54.477	1.6829	0.007
57.135	1.6107	4.9	2	2	2	57.116	1.6112	-0.019
67.019	1.3952	5.1	4	0	0	67.009	1.3954	-0.010
73.950	1.2806	4.9	3	3	1	73.959	1.2805	0.009
76.211	1.2482	3.3	4	2	0	76.218	1.2481	0.007
85.061	1.1395	2.9	4	2	2	85.074	1.1395	0.013
91.639	1.0740	3.3	5	1	1	91.627	1.0742	-0.012

M_{10} = 345.6 [13]; F_{10} = 98.1 (0.0102, 10) [14]; $\Delta 2\theta$ (°) = (0.00)

El renfinamiento por el método Rietveld [16] de la estructura del ternario Cu_2GeSe_4 se realizó utilizando el programa Fullprof [17]. Las posiciones atómicas iniciales se tomaron del compuesto isoestructural Cu_2SnSe_4 [9], mientras que los parámetros de celda utilizados fueron aquellos obtenidos del refinamiento por mínimos cuadrados mostrados en la Tabla 1. El refinamiento final involucró los siguientes parámetros: ajuste del cero del instrumento, factor de escala, parámetro de asimetría, dos parámetros de forma del perfil V, W y un parámetro mezclado de la función de forma pseudo-Voight del perfil, un parámetro de celda unidad y tres factores de temperatura isotrópicos. Las figuras de mérito finales son: R_p= 4.4%, R_{wp}= 6.8%, R_{exp}= 5.5%, R_B= 6.0% y S = 1.2, para 4001 pasos de intensidad y 28 reflexiones independientes. Detalles del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 2. La Figura 1 muestra los perfiles observado, calculado y la diferencia para el ciclo final del refinamiento. La Figura 2 muestra la celda unidad del ternario Cu_2GeSe_4, y en la Tabla 3 se muestran las posiciones atómicas y los factores de temperatura isotrópicos.

El compuesto Cu_2GeSe_4 posee una estructura derivada de la esfalerita cuyo prototipo es el compuesto Cu_2SnSe_4 [9]. La estructura consiste de un arreglo sin distorsión de tetraedros $CuSe_4$ y $GeSe_4$, con distancias Cu-Se y Ge-Se similares de 2.42(1) Å, conectados por esquinas comunes (ver

©2015 Universidad Simón Bolívar

Figura 2). Cada anión está coordinado tetraédricamente lo cual es característico de los llamados compuestos con estructura adiamantada [18]. Esta estructura puede ser descrita como derivada de la blenda de zinc (ZnS) donde los átomos de Zn han sido reemplazados por átomos de Cu y Ge, y una vacancia catiónica.

Tabla 2. Resultados del refinamiento Rietveld del ternario Cu_2GeSe_4.

Fórmula molecular	Cu_2GeSe_4	Rango 2θ (°)	20-100
Peso molecular (g/mol)	742.57	Tamaño de paso 2θ (°)	0.02
a (Å)	5.5815(3)	Tiempo de conteo (s)	20
V (Å^3)	173.88(3)	N° intensidades	4001
Z	1	N° refl. independientes	28
Sistema cristalino	Cúbico	R_p (%)	4.4
Grupo espacial	$F\bar{4}3m$ (N° 216)	R_{wp} (%)	6.8
D_{calc} (g/cm^{-3})	7.09	R_{exp} (%)	5.5
Longitud de onda (CuK_α)	1.54056 Å	R_B (%)	6.0
Forma de perfil	Pseudo-Voigt	S	1.2
Temperatura (K)	298(1)		

$R_p = 100\ \Sigma|y_{obs} - y_{calc}| / \Sigma|y_{obs}|$ $\quad R_B = 100\ \Sigma_k|I_k - Ic_k| / \Sigma_k |I_k|$

$R_{wp} = 100\ [\Sigma_w|y_{obs} - y_{calc}|^2 / \Sigma_w|y_{obs}|^2]^{1/2}$ $\quad S = [R_{wp} / R_{exp}]$

$R_{exp} = 100\ [(N-P+C) / \Sigma_w(y_{obs}^2)]^{1/2}$ $\quad$ N-P+C número de grados de libertad

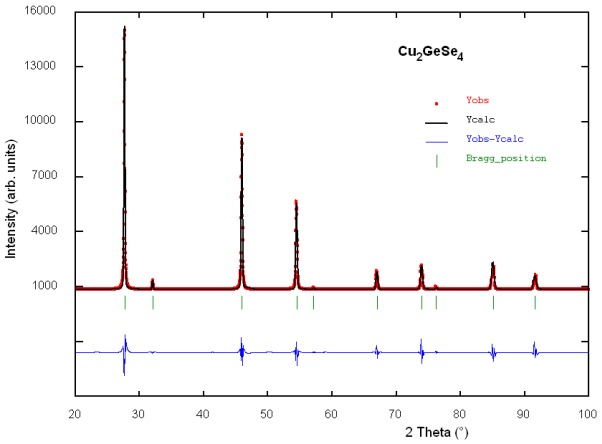


Figura 1. Gráfica del refinamiento Rietveld del ternario semiconductor Cu_2GeSe_4.

Tabla 3. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópicos del compuesto Cu_2GeSe_4.

átomo	*Sitio*	*x*	*y*	*z*	*Foc*	*B(Å^2)*
Cu	4a	0	0	0	0.5	0.3(3)
Ge	4a	0	0	0	0.25	0.4(3)
□	4a	0	0	0	0.25	
Se	4c	¼	¼	¼	1.0	0.8(4)

□ = vacancia

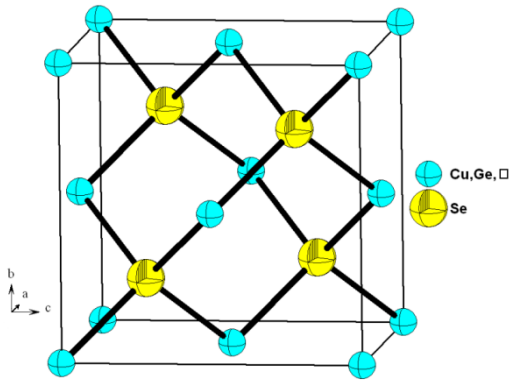


Figura 2. Diagrama de la celda unidad del Cu_2GeSe_4.

4. CONCLUSIONES

El compuesto ternario Cu_2GeSe_4 ha sido caracterizado estructuralmente utilizando difracción de rayos-X en muestras policristalinas. Este compuesto cristaliza con estructura cúbica y representa un nuevo material semiconductor de la familia II_2-IV-□-VI_4.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al CDCHTA-ULA y al FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

©2015 Universidad Simón Bolívar

6. REFERENCIAS

[1]. Parthé E, en: Westbrook JH, Fleischer RL (Eds.), Intermetallic Compounds, Principles and Applications, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1995, 14, 343-362.

[2]. Delgado JM. Inst. Phys. Conf. Series 1998; 152, 45-50.

[3]. Samanta LK. phys stat. sol. (a) 1987; 100, K93-K97.

[4]. Parthé E, Garín J. Monastsh. Chem. 1971; 102, 1197-1208.

[5]. Chalbaud LM, Díaz de Delgado G, Delgado JM, Mora AE, Sagredo V. Mater. Res. Bull. 1997; 32, 1371-1376.

[6]. Onoda M, Chen XA, Sato A, Wada H. Mat. Res. Bull. 2000; 35, 1563-1570.

[7]. Delgado GE, Mora AJ, Marcano G, Rincón C. Mat. Res. Bull. 2003; 38, 1949-1955.

[8]. Delgado GE, Mora AJ, Pirela M, Villarreal M, Velásquez A, Fernández B. phys. stat. sol.(a) 2004; 201, 2900-2904.

[9]. Delgado GE, Mora AJ, Marcano G, Rincón C. Cryst. Res. Technol. 2008; 43, 433-437.

[10]. Marcano G, Rincón C, Marín G, Tovar R, Delgado GE. J. Appl. Phys. 2002; 92, 1811-1815.

[11]. Choi SG, Donohue AL, Marcano G, Rincón C, Gedvilas, LM, Li J, Delgado GE. J. Appl. Phys. 2013; 114, 033531.

[12]. Boultif, A, Louër D, J. Appl. Cryst. 2004; 37, 724-731.

[13]. Mighell AD, Hubbard CR, Stalick JK. National Bureau of Standards, USA, 1981, Tech. Note 1141.

[14]. de Wolff PM. J. Appl. Cryst. 1968; 1, 108-113.

[15]. Smith GS, Snyder RL. J. Appl. Cryst. 1979; 12, 60-65.

[16]. Rietveld HM. J. Appl. Cryst. 1968; 2, 65-71.

[17]. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof (version April 2013), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

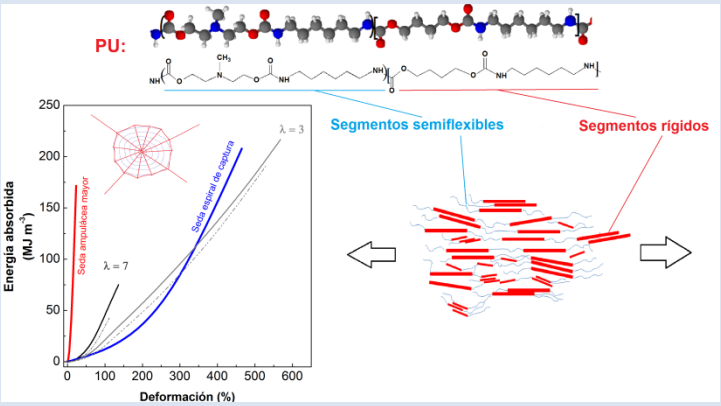
www.rlmm.org

HACIA LA MÍMESIS DE LA SEDA DE ARAÑA A PARTIR DE POLIURETANOS CON SEGMENTOS CORTOS DE UNIDADES RÍGIDAS Y SEMIFLEXIBLES

Borja Fernández-d'Arlas[*], *Iker González*, *Arantxa Eceiza*[#]

Grupo "Materiales+Tecnologías" (GMT), Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Europa 1, 20016, Donostia-San Sebastián, España.

*e-mail: [*]bortx_bidegain@hotmail.com; borja.fernandezdarlas@ehu.es; [#]arantxa.eceiza@ehu.es



RESUMEN

La capacidad de absorber energía mecánica por un material viene determinada por el concepto de tenacidad. Materiales con alta tenacidad, tales como la seda de araña, pueden ser empleados en numerosas aplicaciones que van desde la ingeniería civil a la biomedicina, además de seguridad vial o defensa. Los poliuretanos elastoméricos son materiales de gran versatilidad en cuanto a composición y propiedades, resultando atractivos para tratar de mimetizar la seda de araña de manera sintética, debido a ciertas similitudes en cuanto a propiedades y morfología. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de una nueva familia de poliuretanos segmentados, formados por segmentos cortos, tanto de cadenas semiflexibles como de cadenas rígidas o cristalinas. El uso de segmentos cortos semiflexibles, es la innovación principal de este trabajo, ya que usualmente los poliuretanos elastoméricos se preparan con dioles de masas moleculares entre 2000-4000 g mol^{-1}. La introducción de segmentos semiflexibles de baja masa molecular pretende dotar a estos materiales de una mayor capacidad de asociación intermolecular por puente de hidrógeno, manteniendo las propiedades elastoméricas. Los materiales han sido caracterizados mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía de fuerzas atómicas (AFM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ensayos mecánicos de tracción.

Palabras Claves: Poliuretano, seda, propiedades mecánicas

TOWARDS SPIDER SILK MIMICRY USING POLYURETHANES WITH SHORT SEGMENTS OF RIGID AND SEMIFLEXIBLE UNITS

ABSTRACT

The capacity to absorb mechanical energy is determined through the concept of toughness. Materials with high toughness such as spider silk, could be used in numerous fields like civil engineering, biomedicine, vial-security or defense. Elastomeric polyurethanes are attractive to try to mimic spider silk through a synthetic pathway due to the materials similitudes in terms of properties and morphology. This work presents results on the synthesis and characterization of a new family of segmented polyurethanes formed by short units of semiflexible and stiff or crystalline segments. The use of semiflexible short units is the principal innovation of this work, since usually the semiflexible segments are composed of diols of molecular weights in the range 2000-4000 g mol^{-1}. The introduction of short length semiflexible segments aims to endow the material a higher capacity of interchain hydrogen bonding at the same time it retains the elastomeric behavior. The materials were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing.

Keywords: Polyurethanes, silk, mechanical properties

Recibido: 18-09-2013 ; **Revisado:** 29-10-2014

Aceptado: 16-01-2014 ; **Publicado:** 19-02-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 39-48

1. INTRODUCCIÓN

Las sedas, y en particular algunas sedas de araña, son un paradigma dentro de los materiales tenaces [1,2]. Esto se debe a que combinan alta rigidez (3-7 GPa), elevada extensibilidad (20-30%) y resistencia mecánica (1.1-1.5 GPa) [3,4], comparable a la de algunos aceros [5]. Los valores de tenacidad de diversas sedas de araña están comprendidos en el rango 100-300 $MJ \cdot m^{-3}$ [6], muy superiores a los de materiales como el acero (6 $MJ \cdot m^{-3}$), la fibra de carbono (25 $MJ \cdot m^{-3}$), el Kevlar 49 (50 $MJ \cdot m^{-3}$) o el Nailon 6,6 (80 $MJ \cdot m^{-3}$) [7]. Estas propiedades han motivado numerosos estudios con el fin de establecer la relación estructura-propiedades subyacente a tales valores de tenacidad [8-10]. Estos materiales de elevada tenacidad podrían ser empleados en diversas aplicaciones, tales como cables para la sustentación de diversas infraestructuras, suturas biomédicas, sustitutivos de tendones o cartílagos o incluso como constituyentes de elementos de protección vial, protección personal o militar. Muchos autores afirman que las excepcionales propiedades de las sedas resultan de la estructura molecular de las cadenas polipeptídicas de las fibroinas de la seda, que se componen de segmentos rígidos cristalinos ricos en alanina, alternadas con segmentos amorfos formados por unidades ricas en glicina [11,12]. A su vez, las fibroinas tienen un alto grado de orientación molecular que favorece la distribución de la carga aplicada en esa dirección.

Los poliuretanos (PU) elastoméricos segmentados, al igual que las sedas, también están formados por cadenas poliméricas de unidades rígidas o cristalinas alternadas con unidades flexibles [13]. Se consideran una familia de materiales sintéticos de elevada tenacidad [14], pero a diferencia de las sedas, esta es debida a la elevada extensibilidad en muchos casos superior al 500%, combinada con una rigidez moderada (1-50 MPa) y resistencias en el rango de 5-50 MPa. Recientemente, mediante orientación molecular, se han obtenido valores de rigidez de 100-500 MPa, y resistencias reales y extensibilidades de en torno a 800 MPa y 400%, respectivamente. Esta combinación de rigidez, resistencia y extensibilidad resulta en una tenacidad del orden de 400 $MJ \cdot m^{-3}$ [14]. Esta elevada tenacidad está suscitando el interés de estos materiales para absorción de energía mecánica en infraestructuras o protección civil o personal. Actualmente existen algunos proyectos de investigación que analizan el comportamiento de películas de distintos elastómeros [15], inclusive películas de PU, sometidas a altas frecuencias de solicitación mecánica para su empleo como agentes de protección de equipos de defensa o infraestructuras, de forma que disminuyan la penetrabilidad balística y dispersión de fragmentos [16,17].

En trabajos anteriores [14] se ha visto que los segmentos formados por unidades de 1,6-diisocianato de hexametileno y N-metil dietanolamina presentan carácter semiflexible, temperatura de transición vítrea sub-ambiente (~ -20 ºC) y elevada temperatura de fusión (> 200 ºC), y capacidad de experimentar elevada asociación molecular, muy interesante para el desarrollo de nuevos elastómeros. En este trabajo se ha sintetizado y caracterizado una nueva familia de PU elastoméricos constituidos por segmentos semiflexibles de baja masa molecular con el fin de aumentar la densidad de asociaciones por puentes de hidrógeno con respecto a otros sistemas con dioles de alta masa molecular. Se ha estudiado la influencia de la relación segmento semiflexible/segmento rígido en la morfología y propiedades mecánicas. Asimismo, los poliuretanos que han mostrado conducta plástica, han sido sometidos a diferentes deformaciones con el fin de desarrollar una estructura molecular orientada análoga a la de la seda de araña, y se ha analizado su conducta mecánica en función de la composición y deformación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El diisocianato empleado en la síntesis de los poliuretanos ha sido el 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI, Bayer). Se ha elegido este diisocianato debido a que los segmentos rígidos que forma, en comparación con otros diisocianatos como el diisocianato de difenilmetano (MDI), presentan elevada capacidad de cristalizar [18]. Como extensores de cadena, se han empleado 1,4-butanodiol (BD, Sigma-Aldrich) en segmentos rígidos o cristalinos, y N-metil dietanolamina (MDEA, Sigma-Aldrich) en segmentos semiflexibles. Tanto el BD como el MDEA han sido secados a 80 ºC a vacío durante 90 min.

©2015 Universidad Simón Bolívar

2.2 Síntesis de los poliuretanos

La síntesis de los poliuretanos, variando la proporción entre segmentos rígidos y semiflexibles, se llevó a cabo en un reactor de fondo redondo provisto de agitación mecánica y en atmósfera inerte de nitrógeno gas. En primer lugar, una vez pesados tanto el HDI como el BD en el reactor, éste se sumergió en un baño de hielo. En estas condiciones, el BD cristaliza (T_m = 18-19 ºC). A continuación, se añadió el MDEA, momento en el que comienza la reacción entre el HDI y el MDEA. La exotermicidad de la reacción provoca un aumento de temperatura y la fusión de los cristales de BD, tras lo cual el reactor se retiró del baño de hielo. La temperatura en el reactor aumento alcanzando 90 ºC en los sistemas con mayor proporción de BD. La reacción se prolongó durante 40 minutos y la mezcla viscosa obtenida se depositó en un molde recubierto de poli(tetrafluoretileno) de 2 mm de espesor y se prensó a 100 ºC y ~100 bar durante 10 h. Variando la estequiometría, se obtuvieron poliuretanos con distinta proporción de segmentos (HDI-MDEA) y (HDI-BD). La síntesis de segmentos puros se llevó a cabo de manera similar, obteniéndose una masa sólida que fue sometida a un envejecimiento térmico a 100 ºC durante 10 h, análogo al prensado. Para la caracterización morfológica, térmica y mecánica de los materiales preparados, se prepararon películas delgadas (~100 μm) mediante compresión a 180 ºC y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. En la Figura 1 se muestra la estructura química de los bloques (HDI-MDEA) y (HDI-BD) y un esquema de la microestructura de sintetizados. Los poliuretanos se han nombrado en función de la relación molar entre segmentos (HDI-MDEA) y (HDI-BD). Por ejemplo, el poliuretano con 1 mol de (HDI-MDEA) por cada 3 moles de (HDI-BD) ha sido nombrado $PU_{[1/3]}$ o simplemente [1/3]. Los PU con segmentos puros de (HDI-MDEA) o (HDI-BD) se designan como $PU_{[HDI\text{-}MDEA]}$ o $PU_{[HDI\text{-}BD]}$, respectivamente.

2.3 Caracterización de los poliuretanos

2.3.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los PUs se caracterizaron mediante FTIR utilizando un dispositivo de reflectancia atenuada (ATR, *Golden Gate*), promediando un total de 20 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en el rango del infrarrojo medio desde 4000 a 400 cm^{-1}.

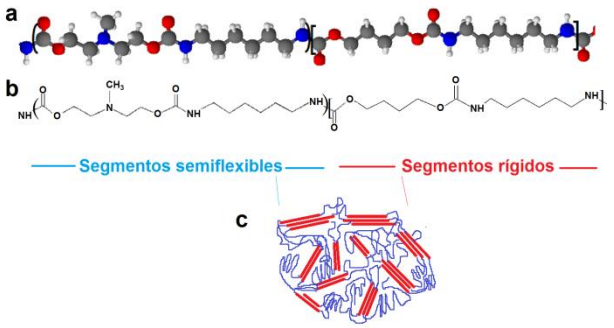


Figura 1. Estructura general de los poliuretanos sintetizados. a) Esquema de la estructura de bolas de los poliuretanos preparados. b) Estructura química de cada uno de los segmentos de los poliuretanos sintetizados. c) Microestructura de los poliuretanos compuesta de dominios rígidos (rojo) y dominios flexibles (azul).

2.3.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La morfología de los poliuretanos ha sido analizada mediante microscopía de fuerzas atómicas (Nanoscope IIIa) en modo de no-contacto en atmosfera de aire y temperatura ambiente. La preparación de las muestras se ha realizado depositando una pequeña cantidad de la película delgada sobre un porta de vidrio y sometiéndola a un tratamiento térmico a 180 ºC durante 10 min con posterior enfriamiento lento en una estufa.

2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las películas delgadas han sido caracterizadas térmicamente. Para ello, se han llevado a cabo barridos dinámicos de temperatura utilizando un calorímetro Mettler Toledo 822^e en nitrógeno gas como atmósfera inerte. Los barridos de calentamiento se han realizado a una velocidad de 20 ºC·min^{-1}, mientras que los barridos de enfriamiento se han realizado a 5 ºC·min^{-1}.

2.3.4 Ensayos mecánicos

Las muestras empleadas para ensayos mecánicos se han preparado troquelando probetas rectangulares de ~2.5 mm de anchura a partir de las películas delgadas obtenidas mediante compresión. La distancia entre mordazas fue en todos los casos de 8 ± 0.5 mm. Se ensayaron un mínimo de tres probetas por muestra estudiada en modo tracción en un equipo de tracción MTS-*Insight*. La velocidad de cruceta utilizada fue de 100 mm min^{-1}. Las muestras han sido pre-estiradas a diferentes relaciones de pre-estirado, λ, siendo $\lambda = L/L_o$, donde L y L_o son las elongaciones final e inicial, respectivamente. El espesor y la anchura de las muestras pre-estiradas

fueron determinados previamente a la realización de cada ensayo. La tensión verdadera, $\sigma_{verd.}$ se ha calculado considerando que el volumen de la muestra entre las mordazas es constante, y se puede expresar en función de la tensión nominal, σ, mediante $\sigma_{verd} = \sigma(1+\varepsilon)$, donde $\varepsilon = \lambda - 1$ [19]. La energía absorbida por los materiales durante su deformación se ha calculado integrando las curvas tensión-deformación.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

Los PUs sintetizados han sido caracterizados mediante FTIR. La ausencia de la banda de vibración característica del grupo –N=C=O a 2270 cm^{-1}, indicó que la reacción se completó satisfactoriamente. Esta técnica se ha empleado también en el estudio de la microestructura de los PU sintetizados [18, 20-22]. Como se observa en la Figura 2, todos los PUs presentan bandas de absorción similares aunque con algunas pequeñas variaciones. En lo que respecta a la banda de vibración del grupo carbonilo (C=O) de uretano en la región de 1650-1750 cm^{-1}, con máximo de absorción a 1680 cm^{-1}, el aumento de la proporción del segmento (HDI-MDEA) favorece la presencia de un hombro (I) a mayores números de onda. La Figura 2b, muestra una ampliación de la región de carbonilo y su deconvolución en cuatro bandas correspondientes a los carbonilos: (I) carbonilo libre (1710-1720 cm^{-1}), (II) carbonilo en fase amorfa asociados por puentes de hidrogeno (~1705 cm^{-1}), (III) carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas (~1680 cm^{-1}), tales como las láminas-β formadas por asociaciones entre cadenas anti-paralelas y (IV) carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas altamente empaquetadas (~1655 cm^{-1}), tales como las láminas-β formadas por cadenas paralelas. Como se observa en la Figura 2b, la intensidad de la banda (I) aumenta al aumentar la proporción de MDEA. La Figura 3 muestra la relación de áreas de las bandas (I), (III) y (IV) respecto al área total de la banda de carbonilo, frente a la fracción molar de segmentos (HDI-MDEA) en el poliuretano, $X_{(HDI\text{-}MDEA)}$. Como se puede observar, al aumentar $X_{(HDI\text{-}MDEA)}$, la relación de áreas correspondientes a las bandas (III) y (IV) disminuye. Esto puede atribuirse a una disminución de estructuras altamente empaquetadas mediante enlaces por puente de hidrógeno. A su vez la relación de áreas correspondiente a la banda (I) aumenta al aumentar $X_{(HDI\text{-}MDEA)}$, indicando que el MDEA favorece la existencia de carbonilos libres. Este fenómeno puede deberse al mayor carácter amorfo de los segmentos semiflexibles, con menor capacidad que los segmentos (HDI-BD) de asociarse por puentes de hidrógeno [23]. Esta característica puede deberse al volumen libre generado por el grupo metilo unido al nitrógeno de las unidades de MDEA que impide la asociación entre cadenas. Esta observación estructural puede estar relacionada con el carácter semiflexible de las unidades (HDI-MDEA) observado en trabajos anteriores [14] y en el presente estudio.

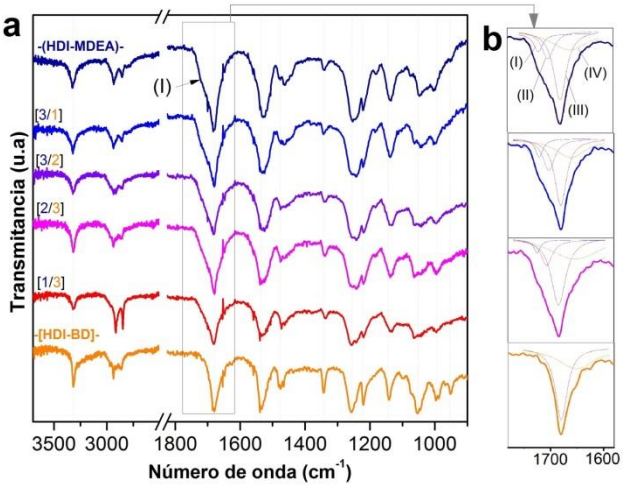


Figura 2. a) Espectros FTIR de los poliuretanos estudiados indicando el hombro de la banda de carbonilo (I). b) Región de carbonilo ampliada mostrando la deconvolución de algunos PUs.

La Figura 4 muestra los barridos en temperatura de los PUs sintetizados. El segmento puro (HDI-MDEA) presenta en el barrido de enfriamiento, a elevada temperatura, un pico de cristalización, Figura 4b, que se asocia con los picos de observados fusión a elevadas temperaturas en los barridos de calentamiento, Figura 4a y c. Las elevadas temperaturas de fusión y cristalización observadas, se atribuyen a la existencia de un número par de enlaces entre los grupos participantes en los enlaces de hidrógeno (N-H y C=O), característica que favorece la alta estabilidad térmica de los cristales formados, tal y como han observado Fernández y colaboradores [24]. Este hecho, y el impedimento estérico de los grupos metilo enlazados al nitrógeno del MDEA puede contribuir a estabilizar las estructuras formadas. La Tabla 1 muestra las temperaturas de las transiciones y entalpías de fusión de los poliuretanos y segmentos puros

©2015 Universidad Simón Bolívar

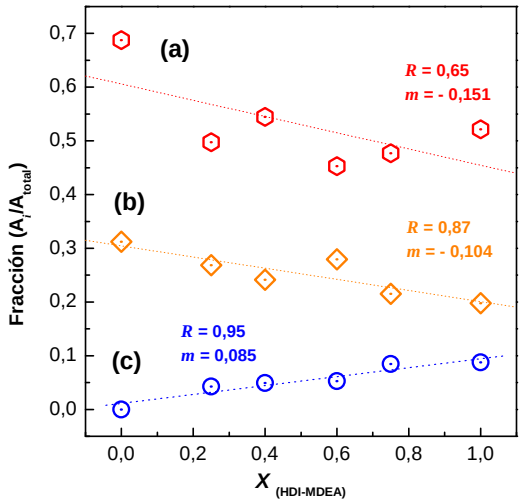


Figura 3. Evolución de la relación de áreas de los carbonilos (I), (III) y (IV) respecto al área total, con la fracción molar de segmentos (HDI-MDEA). a) Fracción de carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas (banda III), b) fracción de carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas altamente empaquetadas (banda IV) y c) fracción de carbonilos libres (banda I). Las líneas de puntos corresponden a los ajustes de regresión lineal, indicándose los valores del coeficiente de regresión, *R* y de pendiente *m*, correspondientes.

sintetizados. Al aumentar la fracción de segmentos (HDI-MDEA), la temperatura del pico de fusión, $T_{f.,rig}$ disminuye. La intercalación de unidades semiflexibles de (HDI-MDEA) entre unidades y segmentos cristalinos de (HDI-BD) impide la segmentación, contribuyendo a la formación de estructuras cristalinas con lamelas de menor tamaño y de menor temperatura de fusión, $T_{f\ rig}$. El pico de fusión se ensancha y aparecen hombros a menores temperaturas, atribuidos a las distintas estructuras lamelares inducidas por la presencia de unidades de (HDI-MDEA). Además, al aumentar la fracción de segmentos (HDI-MDEA), la entalpía de fusión disminuye. Respecto a las temperaturas de cristalización, Figura 4b y Tabla 1, se observan tanto las del segmento semiflexible como rígido, $T_{c,flex}$ y $T_{c,rig}$, las cuales se ven afectadas por la presencia del otro segmento. Por otra parte, la endoterma observada a 50 ºC en el segmento puro (HDI-MDEA), Figura 4a, se atribuye a la fusión de segmentos cristalinos de lamelas imperfectas. En lo que respecta a las temperaturas de transición vítrea de los segmentos semiflexibles y rígidos, $T_{g,flex}$ y $T_{g,rig}$, Figura 4a, éstas aumentan al aumentar el contenido del segmento (HDI-BD), posiblemente debido a la mayor cristalinidad y menor volumen libre de sus unidades. En el segundo barrido se observa que los poliuretanos $PU_{[HDI\text{-}MDEA]}$, $PU_{[3/1]}$, $PU_{[3/2]}$ y $PU_{[2/3]}$ presentan endotermas de fusión por encima de 200 ºC asociadas a las estructuras cristalinas de las unidades HDI-MDEA. Los PUs con mayor proporción de (HDI-BD) presentan endotermas asociadas con unidades HDI-BD entre 125-160 ºC.

Tabla 1. Características térmicas de los poliuretanos estudiadas en función de su composición.

Poliuretano	$*X_{flex}$	$T_{g,\ flex}$ (ºC)	$T_{g,\ rig}$ (ºC)	$T_{f,\ rig}$ (ºC)	ΔH_f ($J \cdot g^{-1}$)	$T_{c,\ rig}$ (ºC)	$T_{c,\ fles}$ (ºC)
-(HDI-MDEA)-	1	-14	-	60	55,8	-	223
$PU_{[3/1]}$	0,75	-8	46	108	56,8	-	208
$PU_{[3/2]}$	0,6	-2	49	125	70,3	-	194
$PU_{[2/3]}$	0,4	-1	49	147	89,6	107	166
$PU_{[1/3]}$	0,25	8	50	164	94,5	120	-
-(HDI-BD)-	0	-	51	180	104,1	113	-

***X_{flex}:** Fracción molar de segmentos (HDI-MDEA)

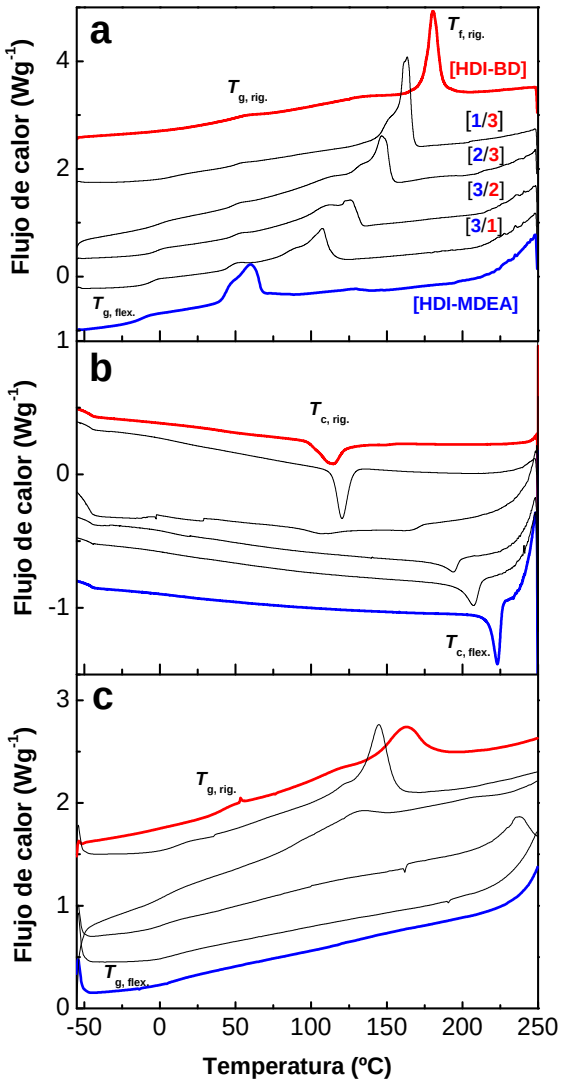


Figura 4. Calorimetría diferencial de barrido de los poliuretanos estudiados. a) 1er Barrido de calentamiento, b) barrido de enfriamiento y c) 2do barrido de calentamiento.

Por otra parte, dada la proximidad de la temperatura de fusión del segmento semiflexible con la temperatura de degradación típica de poliuretanos, se ha analizado la pérdida de masa obtenida tras el tratamiento térmico en el calorímetro con temperaturas de hasta 250 ºC. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5, donde se puede observar que la fracción de poliuretano degradado es proporcional a la cantidad de MDEA del poliuretano, por lo que los barridos de enfriamiento y calentamiento posteriores al primer barrido de calentamiento, aunque resultan útiles para establecer diferencias y tendencias, hay que analizarlos con precaución.

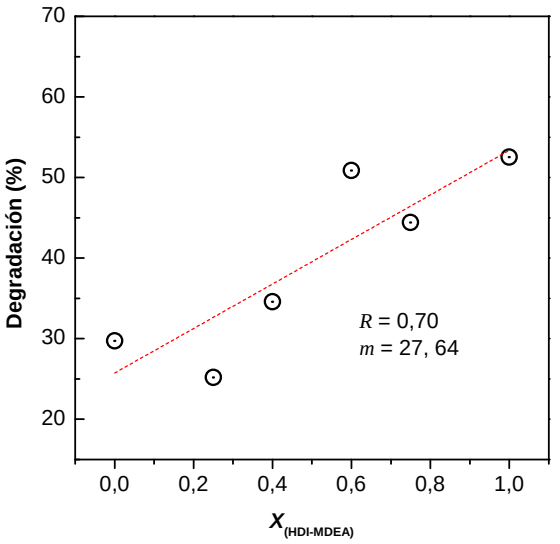


Figura 5. Fracción de poliuretano degradado en función de la fracción molar de segmentos (HDI-MDEA). La línea de puntos corresponde al ajuste de regresión lineal, indicándose el valor del coeficiente de regresión, R y pendiente m correspondiente.

La morfología se caracterizó mediante microscopía de fuerzas atómicas. En la Figura 6 se muestran imágenes de 30 µm x 30 µm y de 5 µm x 5 µm de $PU_{[1/3]}$,$PU_{[3/2]}$ y $PU_{[3/1]}$. En las imágenes 6a-e, se observa que los PUs presentan una morfología que evoluciona de globular o esferulítica con el aumento de la proporción de unidades (HDI-MDEA). Como se puede observar en las imágenes 6b-f, el aumento de la proporción de unidades de (HDI-MDEA) se manifiesta en la formación de estructuras menos globulares, más fibrilares y más pequeñas, que a su vez favorecen la organización esferulítica. El tamaño de los glóbulos o de las unidades cristalinas fibrilares, puede relacionarse con el mayor o menor espesor lamelar que a su vez se manifiesta en una mayor o menor temperatura de fusión, respectivamente.

En la Figura 7a se muestran las curvas representativas de tensión-deformación de los materiales sintetizados. Los valores de módulo elástico, E, tensión de fluencia, σ_f, deformación de fluencia, ε_f, resiliencia, R, resistencia, σ_{max}, deformación máxima, ε_{max}, y tenacidad, T, se recogen en la Tabla 2. Como se puede observar, el aumento de la proporción de segmentos (HDI-BD) se manifiesta en un mayor módulo elástico, mayor tensión de fluencia, mayor resistencia, menor deformación de fluencia, y en general menor

©2015 Universidad Simón Bolívar

extenibilidad. Esta tendencia pone de manifiesto el carácter elastomérico o cauchoso de los segmentos (HDI-MDEA), contribuyendo a que los poliuretanos presenten valores de resistencia o deformabilidad similares a los poliuretanos elastoméricos preparados con dioles de masa molecular comprendida entre 2000-4000 $g.mol^{-1}$, pero valores de módulo elástico muy superiores, incluso con alto contenido de segmentos (HDI-MDEA). La mayoría de PUs elastoméricos convencionales muestran valores de {E, σ_f, ε_f} comprendidos entre {5-50 Pa, 2-10 MPa, 50-100%}, respectivamente [23, 25]. Los PUs con mayor contenido de (HDI-MDEA) sintetizados en este trabajo presentan elevada resiliencia, ya que combinan altos módulos elásticos y tensiones de fluencia con elevadas deformaciones de fluencia. La elevada resiliencia se asocia a la cohesión promovida por la asociación intermolecular mediante puentes de hidrógeno. Esta característica resulta interesante para desarrollar materiales elásticos pero resistentes, análogos a las sedas. No obstante, sedas como la de araña, presentan una estructura anisotrópica debido a la orientación molecular de sus cadenas polipeptídicas, que proporciona una mayor rigidez y resistencia [12, 26].

Tabla 2. Resumen de propiedades mecánicas de los materiales analizados.

Poliuretano	*E (MPa)*	σ_f *(MPa)*	ε_f *(%)*	*R* $(MJ \cdot m^{-3})$	σ_{max} *(MPa)*	ε_{max} *(%)*	*T* $(MJ \cdot m^{-3})$
$PU_{[3/1]}$	94 ± 12	17 ± 1	55 ± 9	7 ± 1	28 ± 5	762 ± 171	150 ± 49
$PU_{[3/2]}$	139 ± 8	23 ± 1	72 ± 6	12 ± 1	33 ± 5	684 ± 175	175 ± 62
$PU_{[2/3]}$	262 ± 35	32 ± 4	28 ± 17	2 ± 2	33 ± 4	28 ± 17	7 ± 6
$PU_{[1/3]}$	421 ± 43	45 ± 8	19 ± 6	5 ± 2	57 ± 4	49 ± 10	25 ± 8

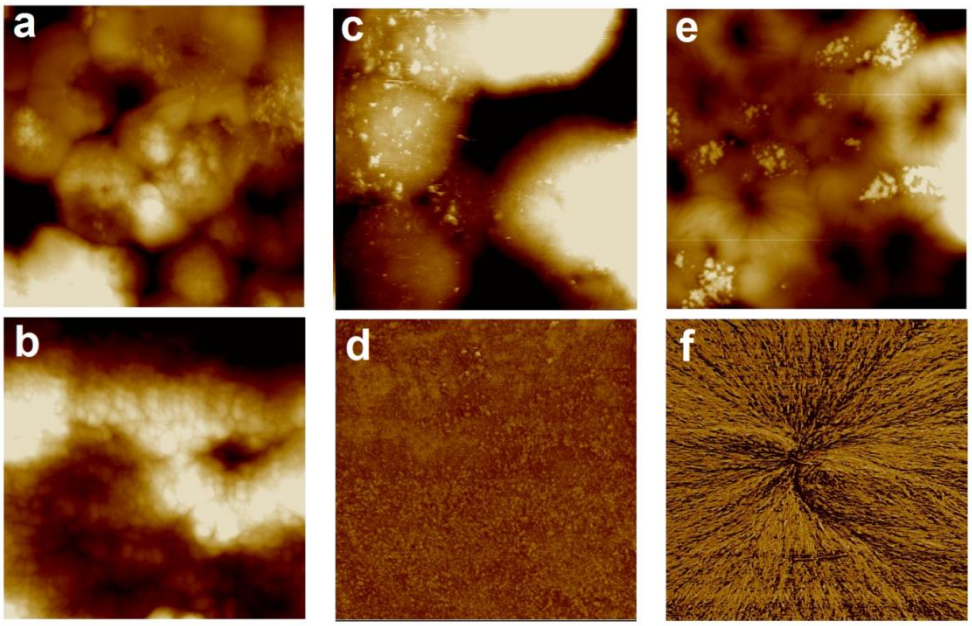


Figura 6. Caracterización morfológica mediante AFM. a) y b) $PU_{[1/3]}$. c) y d) $PU_{[3/2]}$. e) y f) $PU_{[3/1]}$. Las imágenes superiores son imágenes de alturas de 30 μm. Las imágenes inferiores son de 5 μm (la imagen (b) es una imagen de alturas mientras que las imágenes (d) y (f) son imágenes de fase).

©2015 Universidad Simón Bolívar

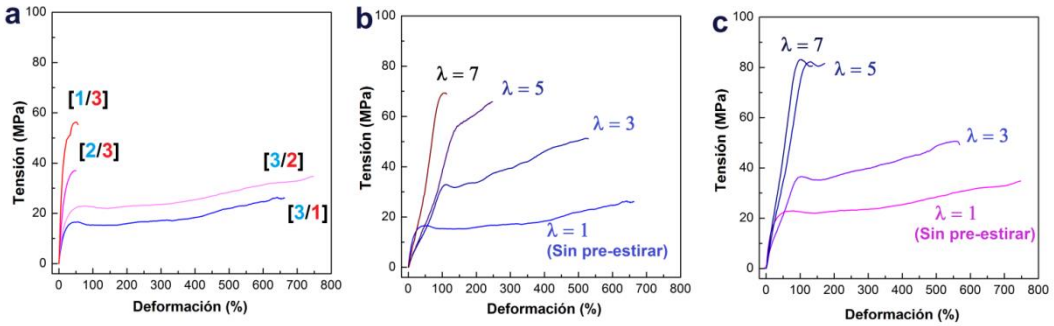


Figura 7. Curvas tensión-deformación de los poliuretanos estudiados. a) Curvas de tensión-deformación de las películas originales. b) Curvas de tensión-deformación del poliuretano $PU_{[3/1]}$ sin pre-estirar y pre-estirado a λ = 3, 5 y 7. c) Curvas de tensión-deformación del poliuretano $PU_{[3/2]}$ sin pre-estirar y pre-estirado a λ = 3, 5 y 7.

Con el fin de orientar las cadenas moleculares y favorecer una estructura similar a la de la seda de araña, los PUs que han mostrado comportamiento plástico han sido pre-estirados a distintas relaciones de pre-estirado, λ. Estos poliuretanos pre-estirados han sido ensayados mecánicamente para estudiar el efecto de la orientación molecular en la dirección de carga. En las Figuras 7b y c se presentan las curvas representativas de los poliuretanos $PU_{[3/1]}$ y $PU_{[3/2]}$ pre-estirados hasta distintos valores de λ. Como se puede observar, el módulo elástico de las muestras pre-estiradas disminuye. Este fenómeno ya ha sido observado con anterioridad en algunos sistemas de PU [14], y se atribuye a la destrucción de las estructuras formadas durante el enfriamiento lento o de pseudo-equilibrio. No obstante, como se aprecia en los valores recogidos en la Tabla 3, el módulo elástico de las muestras pre-estiradas aumenta al aumentar λ. Con el pre-estirado, también aumentan la resistencia y deformación de fluencia, teniendo por lo tanto un impacto enorme en el aumento de la resiliencia. Se observa además, que el comportamiento plástico pierde relevancia con el pre-estirado, para ambas composiciones estudiadas, y que en consecuencia la tenacidad disminuye a valores elevados de λ. El poliuretano $PU_{[3/2]}$ presenta valores de módulo, tensión de fluencia y resistencia mayores que el $PU_{[3/1]}$, y se atribuye al mayor carácter cristalino de las unidades (HDI-BD), que favorecen la asociación intermolecular y la transferencia de carga entre las cadenas poliméricas.

Por último, se ha comparado el comportamiento mecánico de estos materiales con el de las sedas ampulácea mayor (AM) y espiral de captura (EC) de la araña *Argiope argentata* [27]. En la Figura 8a se representa la tensión real de estas sedas junto con la tensión real de $PU_{[3/2]}$ pre-estirado a λ = 7. Como se puede observar, estos materiales están aún lejos de asemejarse a la seda ampulácea mayor en cuanto a rigidez y resistencia, pero sí que presentan propiedades comparables o incluso superiores a la seda espiral de captura en cuanto a rigidez y resiliencia. En la Figura 8b se representa la energía absorbida frente a la deformación de los $PU_{[3/1]}$ y $PU_{[3/2]}$, pre-estirados a λ = 3 y λ = 7, y la de las sedas AM y EC. Mientras que la seda AM absorbe mucha energía a bajas deformaciones, la seda EC lo hace en un rango mayor de deformación. Los PU pre-estirados a λ = 3, absorben mayor energía que la seda EC a deformaciones comprendidas entre 50 y 300 %, aproximadamente, y energías totales (tenacidad) similares. Los materiales pre-estirados a λ = 7, absorben más energía que la seda EC, a deformaciones hasta el 100 %. La diferencia en las propiedades del $PU_{[3/2]}$ con la seda AM, puede deberse a la diferencia en el grado de orientación molecular (alcanzado con el pre-estirado) y a la diferente capacidad de asociación intermolecular. Cabe mencionar, que la seda de araña AM está formada principalmente por aminoácidos tales como glicina o alanina, con una elevada densidad de grupos amida, potenciales de asociación intermolecular, y una segmentación regular, aspecto estructural a considerar en futuros trabajos de bio-mímesis. Además, la seda de araña presenta masas moleculares elevadas, 300 KDa [28, 29] o incluso 700 KDa [29], determinante en sus propiedades mecánicas.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Tabla 3. Resumen de propiedades mecánicas de los materiales analizados tras el tratamiento de pre-estirado.

Poliuretano	*E (MPa)*	σ_f *(MPa)*	ε_f *(%)*	*R* ($MJ \cdot m^{-3}$)	σ_{max} *(MPa)*	ε_{max} *(%)*	*T* ($MJ \cdot m^{-3}$)
$PU_{[3/1]}$	94 ± 12	17 ± 1	55 ± 9	7 ± 1	28 ± 5	762 ± 171	150 ± 49
$\lambda = 3$	55 ± 32	40 ± 12	98 ± 35	19 ± 3	53 ± 6	350 ± 248	121 ± 79
$\lambda = 5$	31 ± 8	48 ± 6	157 ± 18	34 ± 2	61 ± 4	315 ± 60	120 ± 19
$\lambda = 7$	59 ± 7	69 ± 9	107 ± 13	29 ± 6	72 ± 9	142 ± 33	61 ± 21
$PU_{[3/2]}$	139 ± 8	23 ± 1	72 ± 6	12 ± 1	33 ± 5	684 ± 175	175 ± 62
$\lambda = 3$	59 ± 15	41 ± 8	113 ± 12	27 ± 5	57 ± 8	597 ± 133	252 ± 37
$\lambda = 5$	73 ± 7	82 ± 8	133 ± 10	60 ± 8	84 ± 6	181 ± 60	111 ± 26
$\lambda = 7$	103 ± 9	83 ± 5	109 ± 7	50 ± 6	84 ± 6	153 ± 35	100 ± 20

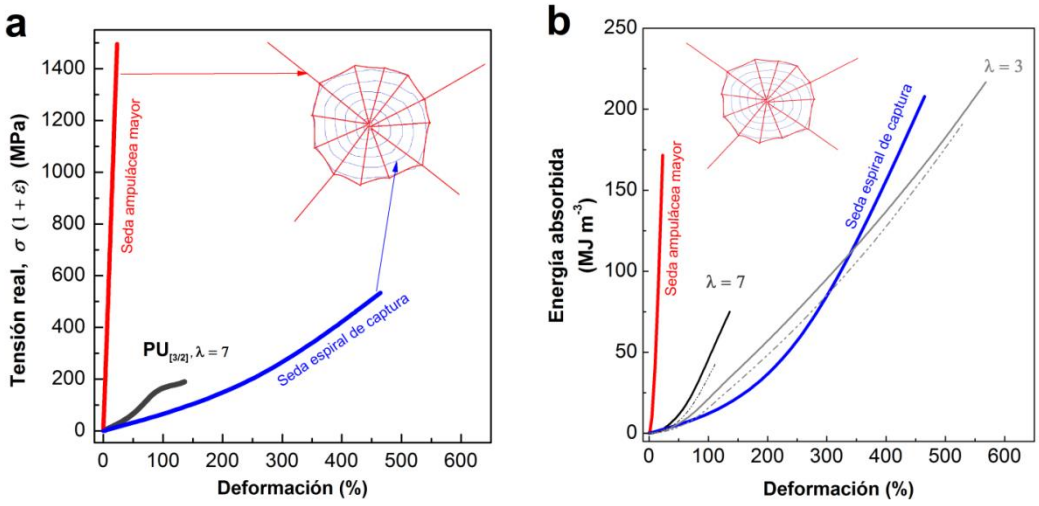


Figura 8. a) Curva representativa de tensión real-deformación del poliuretano $PU_{[3/2]}$ pre-estirado a λ = 7 (gris), comparada con las curvas representativas de las sedas Ampulácea mayor (rojo) y espiral de captura (azul), de la araña *Argiope argentata*. b) Energía almacenada durante la deformación de los poliuretanos $PU_{[3/1]}$ (curvas discontinuas) y $PU_{[3/2]}$ (curvas sólidas) pre-estirados a λ = 3 (gris) y λ = 7 (negro) junto con la energía almacenada de la seda Ampulácea mayor (rojo) y espiral de captura (azul), de la araña *Argiope argentata*.

4. CONCLUSIONES

Se ha sintetizado una nueva familia de poliuretanos formada a partir de segmentos rígidos y cristalinos de unidades (HDI-BD) y unidades semiflexibles de (HDI-MDEA). El aumento de la proporción de unidades (HDI-MDEA) se manifiesta en una reducción de la cristalinidad, impuesta por la intercalación de segmentos cristalinos con segmentos semiflexibles, que reducen la capacidad de asociación por puentes de hidrógeno entre segmentos rígidos (HDI-BD). Los segmentos (HDI-BD) aportan rigidez y resistencia mecánica, mientras que las unidades de (HDI-MDEA) aportan ductilidad. El pre-estirado leve de los materiales se manifiesta en una reducción del módulo y un aumento notable de la resiliencia. No obstante, al aumentar la relación de pre-estirado, el módulo elástico y la resistencia a fluencia aumentan. Por otra parte, los poliuretanos que contienen mayor proporción de (HDI-BD), presentan mayor rigidez y resistencia tras el pre-estirado. Estos poliuretanos resultan interesantes para el diseño de materiales con rigidez, resiliencia, resistencia y tenacidad a

©2015 Universidad Simón Bolívar

medida, e incluso materiales con propiedades análogas a algunas sedas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por la ayuda posdoctoral "Beca de Especialización de Doctores" y al Gobierno Vasco en el marco del Grupo Consolidado IT-776-13. También agradecen a la unidad SGIker "Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología" de la UPV/EHU.

6. REFERENCIAS

[1]. Vollrath F. Invest. Cien. 1992; 188: 52-59.

[2]. Calafat ME. Las arañas y sus telas un paradigma multidisciplinar. Entrada en la Real Academia de Doctores de España, Discurso de ingreso, Madrid (España), 2009.

[3]. Denny M. J. Exp. Biol. 1976; 65: 483-506.

[4]. Pérez-Rigueiro J, Elices M, Antón J, Guinea GV. Anal. Mecan. Fract. 2003; 20: 421-425.

[5]. Monsalve A, Guzmán A, Cabello D, Artigas A, Barra F, Houbaeri Y, Colás R, Schulz B. Rev, LatinAm. Metal. Mat. 2013; 33: 254-264.

[6]. Blackledge TA, Hayashi CY. J. Exp. Biol. 2006; 209: 3131-3140.

[7]. Gosline JM, Guerette PA, Ortlepp CS, Savage KN. J. Exp. Biol. 1999; 202: 3295-3303.

[8]. Gosline JM, Demont ME, Denny MW. Endeavour 1986; 10: 37-43.

[9]. Aparicio GM, Bonilla-Hurtad VA, Vargas RA. Rev. Colomb. Fis. 2010; 42: 176-180.

[10]. Guinea GV, Elices M, Pérez-Rigueiro J, Plaza GR. J. Exp. Biol. 2005; 208: 25-30.

[11]. Simmons AH, Michael CA, Jelinski LW. Science 1996; 271: 84-87.

[12]. Elices M, Guinea GV, Plaza GR, Karatzas C, Riekel C, Agulló-Rueda F, Daza R, Pérez-Rigueiro J. Macromolecules 2011; 44: 1166-1176.

[13]. Cooper SL, Tobolsky AV. J. Appl. Polym. Sci. 1966; 10: 1837-1844.

[14]. Fernández-d'Arlas B, Ramos JA, Saralegi A, Corcuera M, Mondragon I, Eceiza A. Macromolecules 2012; 45: 3436-3443.

[15]. Ramírez AF, Muñoz LE. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; 34: 39-44.

[16]. Fragiadakis D, Gamache R, Bogoslovov RB, Roland CM. Polymer 2010; 51: 178-184.

[17]. Roland CM, Fragiadakis D, Gamache RM, Casalini R. Philos. Magaz. 2013; 93: 468-477.

[18]. Fernández-d´Arlas B, Rueda L, de la Caba K, Mondragon I, Eceiza A. Polym. Eng. Sci. 2008; 48: 519-529.

[19]. Nuñez C, Roca A, Jorba, J. Comportamiento mecánico de los materiales. Vol.2 Ensayos mecánicos no destructivos. Barcelona (España): Ediciones de la Universitat de Barcelona, 2004, p. 25.

[20]. Lin SB, Hwang KS, Tsay SY, Cooper SL. Coll. Polym. Sci. 1985; 263: 128-140.

[21]. Yilgör E, Yilgör I, Yurtsever E. Polymer 2002; 43: 6551-6559.

[22]. Valdés BS, Guerra M, Mieres G, Alba L, Brown A, Rangel-Vázquez A, Sosa M, de la Hoz Y. Rev. Ibero. Polim. 2008; 9: 377-388.

[23]. Fernández-d'Arlas B, Rueda L, Fernández R, Khan U, Coleman JN, Mondragon I, Eceiza A. Soft Materi. 2011; 9: 79-93.

[24]. Fernández CE, Bermúdez M, Muñoz-Guerra S, León S, Versteegen RM, Meijer EW. Macromolecules 2010; 43: 4161-4171.

[25]. Lee DK, Tsai HB. J. App.Polym. Sci. 2000; 75: 167–174.

[26]. Elice M, Plaza GR, Pérez-Rigueiro J, Guinea GV. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2011; 5: 658-669.

[27]. Blackledge TA, Hayashi CY. J. Exp. Biol. 2006; 209: 2452-2461.

[28]. Xu M, Lewis RV. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1990; 18: 7120-7124.

[29]. Jackson C, O'Brien JP. Macromolecules 1995; 28: 5975–5977

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

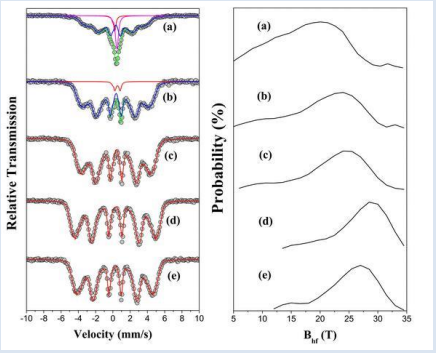
www.rlmm.org

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE SYSTEM $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING

Juan S. Trujillo Hernandez[*], *Jesus A. Tabares*, *German A. Pérez Alcázar*

Departamento de Física, Universidad del Valle, Meléndez, A. A. 25360, Cali, Colombia.

**e-mail:* [*] *trujillohernandezjuansebastian@gmail.com*



ABSTRACT

The study of the $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ system prepared by Mechanical Alloying (MA), using elementary powders, at milling times of 12, 24, 48, 72, and 96 hours, named MA0 samples, showed that the alloy is consolidated at 48 hours. Samples that were consolidated at this time were heat treated. This procedure consisted in heating the encapsulated specimens in quartz tubes under inert atmosphere conditions (Ar gas) at 700 ºC for 9 days in a furnace. After this time, the samples were mechanically alloyed for times ranging from 1 to 48 hours. These samples, named MA1, were studied using Mössbauer Spectrometry (MS) and (X-Ray Diffraction) XRD aiming to obtain information on their magnetic and structural properties. XRD results of MA0 samples allow us to prove that they are nanostructured with a single FeAl BCC disordered phase with an approximately constant lattice parameter of 2.900 Å, and crystallite size which decreases with the increase of milling time. For the MA1 samples XRD results show that they exhibit some degree of ordering. The X-ray diffraction spectra allow to identify the FeAl, Fe_3Al, FeO and α-Fe phases. All the phases tend to disappear except the FeAl phase. The MS results of the MA0 samples prove that the FeAl phase is ferromagnetic. An increase of the mean hyperfine field (MHF) was found due the increase of the structural disorder induced by the MA process. From MS of MA1 samples it was found that for times of 0, 1, 4, 8, and 12 hours, there is a disordered tendency and it was necessary to add a doublet, associated to paramagnetic sites of the FeAl phase, in order to obtain a better fit. Likewise for milling times of 24 and 48 hours, the doublet was changed by another which is associated with the FeO phase (wüstite), maybe due to an oxidation promoted by a leak in the seal of the jars.

Palabras Claves: Mössbauer spectroscopy, X ray diffraction, Mechanicals alloying, Nanostructure material

EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS Y ESTRUCTURALES DEL SISTEMA $FE_{56.25}AL_{43.75}$ PREPARADO POR ALEAMIENTO MECANICO

RESUMEN

El estudio del sistema $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ preparado por aleamiento mecánico (AM), utilizando polvos elementales, a tiempos de molienda de 12, 24, 48, 72 y 96 horas, llamadas muestras MA0, mostro que la aleación se consolida a 48 horas. Las muestras que fueron consolidadas a este tiempo fueron tratadas térmicamente. Este procedimiento consistió en calentar los especimenes encapsulados en tubos de cuarzo en atmósfera inerte (gas Ar) a 700 ºC durante 9 días en un horno. Después de este tiempo, las muestras fueron mecánicamente aleadas para tiempos entre 1 y 48 horas. Estas muestras, llamadas MA1, fueron estudiadas por Espectrometría Mössbauer (EM) y Difracción de Rayos-X (DRX) con el objetivo de obtener información de sus propiedades magnéticas y estructurales. Los resultados de DRX de las muestras MA0 nos permiten probar que ellas son nanoestructuradas con solo la fase FeAl BCC desordenada, con un parámetro de red aproximadamente constante de 2.900 Å, y un tamaño de cristalito que decrece con el incremento del tiempo de molienda. Para las muestras MA1 los resultados DRX muestran que ellas exiben un cierto grado de orden. Los espectros de DRX permiten identificar las fases FeAl, Fe_3Al, FeO y α-Fe. Todas las fases tienden a desaparecer excepto la FeAl. Los resultados de EM de las muestras MA0 prueban que la fase FeAl es ferromagnética. Se encontró un aumento del campo hiperfino medio (CHM) debido al aumento del desorden estructural inducido por el proceso de AM. Por EM de las muestras MA1 se encontró que para tiempos de 0, 1, 4, 8, y 12 horas, existe una tendencia al desorden y fue necesario agregar un doblete, asociado a los sitios paramagnéticos de la fase FeAl, con el fin de obtener el mejor ajuste. Sin embargo para tiempos de molienda de 24 y 48 horas, el doblete fue cambiado por otro que fue asociado con la fase FeO (wüstite), tal vez debido a la oxidación promovida por fallas en la sellada de las jarras.

Keywords: Espectroscopia Mössbauer, Difracción de rayos X, Aleamiento mecánico, Material nanoestructurado.

Recibido: 26-07-2013 ; **Revisado:** 15-01-2014

Aceptado: 25-01-2014 ; **Publicado:** 19-02-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 49-54

1. INTRODUCTION

The Fe-Al binary alloy had been studied during many years due to its wide range of magnetic and structural properties and its potential industrial applications. Magnetic properties are mainly related to their structural ordering; i.e. some alloys prepared by mechanical alloying (MA) show an increment in the ferromagnetic behavior associated to the induced disorder [1-4]. Ordered samples with concentrations higher than 33 at. % Al, normally exhibits a paramagnetic behavior, however they behave as ferromagnetic when they are disordered by MA [1-4]. An increment in the lattice parameter had been found too, attributed to the higher size of the Al atom against the Fe atom size [5]. Commonly, a reduction of the crystallite sizes and an increment of the internal strain are found too, when milling time increases [5, 6]. Moreover, the crystallite size increases and the internal strain reduce when a heat treatment is performed [5, 6]. As the FeAl alloy is thermaly treated a change in the structure of the alloy and a paramagnetic site associated with the increase in thermally induced order are found [7].

In this work, we present a study of the $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ system prepared by mechanical alloying, using elementary powders, at different times (12, 24, 48, 72 and 96 hours), named MA0 samples. It was found that the alloy is consolidated at 48 hours. Taking the sample for this time, a structural and magnetic study was conducted using Mössbauer spectrometry (MS) and X-ray diffraction (XRD). The consolidated sample of 48 h was synthesized by a thermal treatment at 700°C and mechanically alloyed again during alloying times of 1, 4, 8, 12, 24 and 48 h (MA1 samples) and XRD and MS experiments were performed. We selected this composition because it corresponds to the B32 super lattice structure and their magnetic properties are easy simulated by the Monte Carlo method.

2. EXPERIMENTAL METHOD

$Fe_{56.25}Al_{43.75}$ powdered sample was mixed using highly pure fine powders (≥99.90%) of Fe and Al. From this sample it was selected different powders which were MA at milling times of 12, 24, 48, 72 and 96 hours, respectively. The milling took place in a high energy planetary mill Fritsch - Pulverisette 5. The grinding was performed in jars with stainless chrome steel with balls of the same material inside, an jars were evacuated until $5.7x10^{-2}$ mbar, and the ratio of balls to powder mass was 20:1. The MA was performed with a sequence of 1 hour milling and 1 hour pause. The sample milled during 48 h was selected for further heat treatment, considering that for this grinding time the alloy is homogeneous and the welding and fracturing process has reached its equilibrium state. Taking the sample for this time it was compacted at 1 ton, encapsulated in a filled with Ar quartz tube. Later heat treatment was performed at 700 °C for 9 days and then mechanically alloyed (1, 4, 8, 12, 24 and 48 hours). All the prepared samples were characterized with Mössbauer spectrometry and XRD measurements. Mössbauer measurements were performed in a constant acceleration spectrometer at room temperature with transmission geometry using a ^{57}Co(Rh) source of 25 mCi. All spectra were fitted with the Mosfit program and the isomeric deviation values were referred to α-Fe. The X-ray measurements were obtained using Cu-Kα radiation and the patterns were described using the Maud program, which is based in the Rietveld method combined with Fourier analysis to describe the broadening of the lines. This yielded the average values of the lattice parameter, crystallite size and the structural phase.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 X-ray diffraction results

XRD analysis shows, for all MA0 samples, a Fe-Al solid solution corresponding to a BCC structural phase with lattice parameter near 2.900 Å (Table 1). The XRD diffraction spectra of all samples are very similar, as it could be seen in Figure 1. XRD refinement by Rietveld method allowed us to get the crystallite sizes for the different products in according to the alloying time. The values for the crystallite sizes are included in Table 1. The values range from minimum of 133 Å for the sample milled during 96 h, up to the highest of 164 Å for the sample milled during 24 h, which corresponds to the second alloying time. It is clear that alloying time has an important role in this parameter.

In Figure 2 we show the XRD diffraction spectra for the synthesized MA1samples. It is included the as-produced one (0 h of heat treatment or 48 h of milling) for comparison.

©2015 Universidad Simón Bolívar

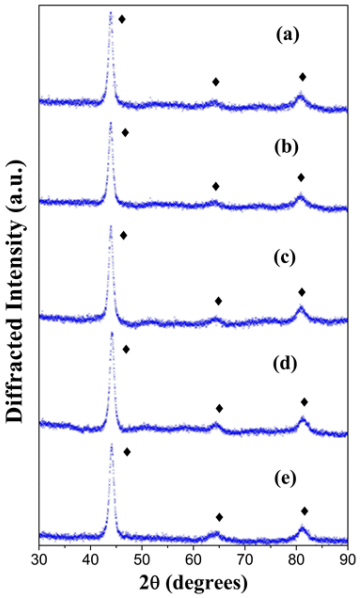


Figure 1. XRD diffraction spectra of $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ MA0 samples, showing the FeAl (BCC) (♦) peaks milled for: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h; and (e) 96 h.

Table 1. Structural parameters: lattice parameter (a) and crystallite size of MA0 samples.

Structural Parameter		
Time [h]	*a ± 0.005 [Å]*	*Crystallite Size (± 0.5) [nm]*
12	2.910	16.1
24	2.898	16.4
48	2.910	15.1
72	2.903	15.7
96	2.899	13.3

It is evident, that for samples until 12 h the XRD diffraction spectra are very similar and the XRD analysis allows us to identify the simple cubic (SC) FeAl, Fe_3Al, FeO and α-Fe phases. Also, some additional diffraction peaks are present that could not be associated to a known crystallographic reported phase, but we tentatively associate them to the ε phase which appears in the Fe-Al metallurgical binary diagram [8], because this phase is within the range of composition of the sample and is stable at high temperatures and the heat treatment was conducted at this range of temperatures. From the XRD diffraction spectra corresponding to 24 h it is apparent that some peaks vanish and for 48 h the α-Fe BCC phase is the only one remaining. It is attributed to the disorder induced by the milling time increase, very similar to the result obtained when sample was mechanically alloyed using elemental powders only (MA0 samples).

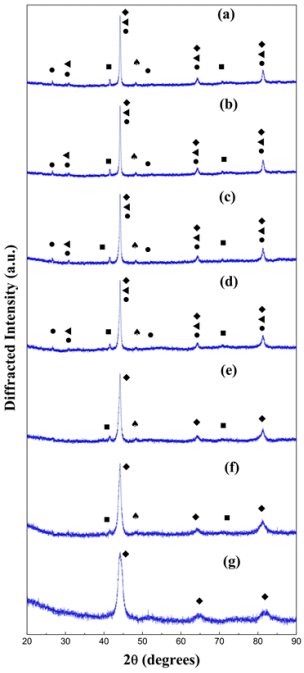


Figure 2. XRD diffraction spectra of $Fe_{56.25}Al_{43.75}$ MA1 samples, showing the Fe_3Al (●), α-Fe (♦), FeO (■), FeAl (▲), ε Phase (♠), peaks: (a) heated to 700^0C; (b) milled for 1h and heated to 700^0C; (c) milled for 4h and heated to 700^0C; (d) milled for 8h and heated to 700^0C; (e) milled for 12h and heated to 700^0C; (f) milled for 24h and heated to 700^0C; (g) milled for 48h and heated to 700^0C.

3.2 Mössbauer results

Figure 3 shows the Mössbauer spectra of the alloyed MA0 samples using elemental powders. It is evident that they exhibit a ferromagnetic behavior with broad lines, showing their disordered character, in according with the results of Gialanella et al. [1]. All the MS spectra were fitted with a hyperfine magnetic field distribution (HMFD), and for those of the 12 and 24 h it was necessary to add a paramagnetic line (a doublet and a singlet for 12 h and a doublet for 24 h) attributed to Fe sites rich in Al of the FeAl phase. For 48, 72, and 96 h the spectra are ferromagnetic with and increasing MHF, which is due to the increase of the structural disorder induced by the MA favoring the ferro-ferro interactions confirming results previously pointed [1-3].

Table 2 shows the Mossbauer parameters obtained

©2015 Universidad Simón Bolívar

for the MA0 samples and it can be noted a decrease of the isomer shift and an increase of the mean hyperfine field with the milling time, respectively, associated with the disorder generated by the MA. These results are in accordance to that of Zamora et al. [9] and Kobeissi [10]. This disorder contributes to the homogenization of the sample increasing in this way the mean number of Fe atoms around the Fe site and the microscopic consequence is the increase of the mean number of *s* electron in the Fe nucleus. The increase of the ferromagnetic character is noted in the mean hyperfine field values which change from 22 to 28 T. The presence of the paramagnetic sites for samples milled during 12 and 24 h was reported by Bohorquez et al. [11] in Fe-Al disordered samples obtained by melting. The doublet parameters, $\Delta = 0.14$ mm s^{-1} and $\Gamma_{exp} = 0.32$ mm s^{-1} are very similar to those reported by them.

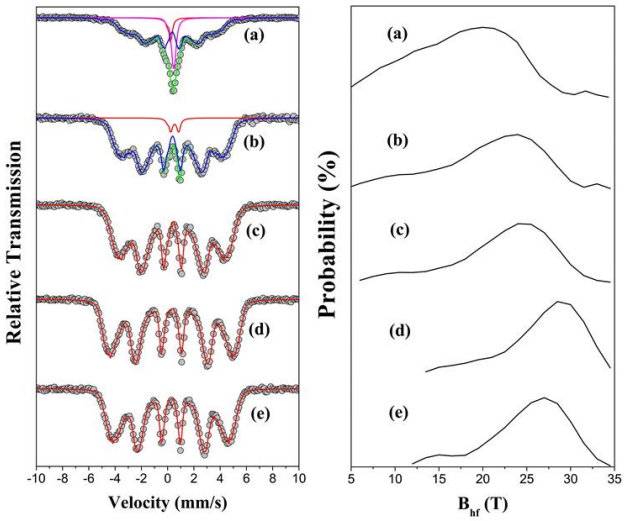


Figure 3. Mössbauer spectra (*left*) and corresponding hyperfine field distribution (*right*) for the same samples as in Figure 1.

Table 2. Hyperfine parameters: isomer shift (IS), mean hyperfine field $<B_{hf}>$, quadrupole splitting (QS) of the Mössbauer spectra of Figure 3.

Hyperfine Parameter				
Time [h]	*Component*	$<B_{hf}> \pm 0.2$ *[T]*	*IS ± 0.05 [mm/s]*	*QS ± 0.05 [mm/s]*
12	Singlet	---	0.01	0.14
	Doublet	---	0.26	
	Distribution	16.9	0.13	
24	Doublet	---	0.27	0.57
	Distribution	20.2	0.12	
48	Distribution	22.2	0.11	
72	Distribution	26.7	0.08	
96	Distribution	25.1	0.09	

Figure 4 presents the Mössbauer spectra for the MA1 samples. For the 0 h an ordering is evident because the lines are narrower. After 1 h of milling it seems that some degree of disorder is induced. The spectra fitting was performed with a doublet and a HMFD.

In Table 3 are shown the obtained Mössbauer parameters for MA1 samples. It can be noted that the mean hyperfine field increase with the milling time, and this is again associated to the disorder generated by MA. It was necessary to add a paramagnetic site to fit the spectra for 0, 1, 4, 8, and

©2015 Universidad Simón Bolívar

12 h. This is a doublet with $\Delta = 0.48$ mm s^{-1} and Γ_{exp} = 0.50 mm s^{-1}, and for the spectra of 24 and 48 the doublet presents $\Delta = 0.95$ mm s^{-1} and $\Gamma_{exp} = 0.30$ mm s^{-1}. The doublet obtained for samples milled up to 12 h is associated to the ordered FeAl single phase, detected by XRD. This phase is induced by the thermal treatment as was also discussed by Zamora et al. [7]. The doublet which appears at 24 y 48 h is associated to the FeO phase (wüstite). The Mean Hyperfine Field ranges from 16 T corresponding to the pure synthesized sample up to 23 T. These values are smaller than that obtained for the MA0 samples.

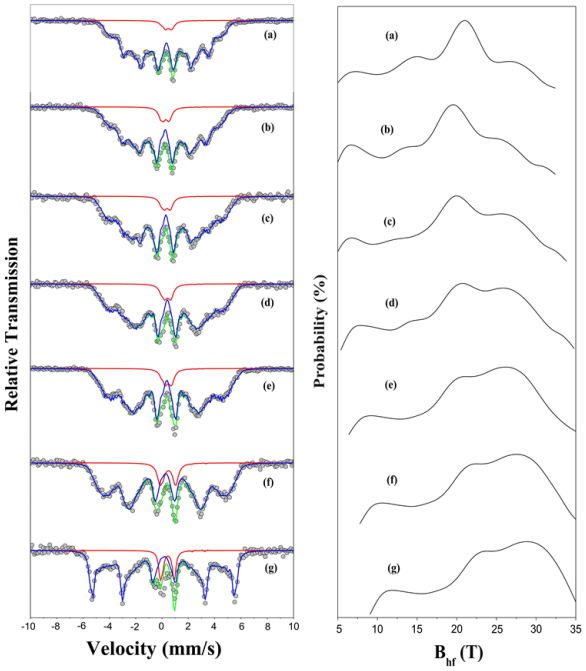


Figure 4. Mössbauer spectra (*left*) and corresponding hyperfine field distribution (*right*) for the same samples as in Figure 2.

Table 3. Hyperfine parameters: isomer shift (IS), mean hyperfine field <B_{hf}>, quadrupole splitting (QS) of the Mössbauer spectra of Figure 4.

Hyperfine Parameter				
Time [h]	*Component*	*<B_{hf}> ± 0.2 [T]*	*IS ± 0.05 [mm/s]*	*QS ± 0.05 [mm/s]*
0	Doublet	---	0.33	0.48
	Distribution	17.5	0.19	
1	Doublet	---	0.23	0.48
	Distribution	18.0	0.17	
4	Doublet	---	0.27	0.48
	Distribution	19.5	0.21	
8	Doublet	---	0.15	0.48
	Distribution	20.9	0.13	
12	Doublet	---	0.26	0.48
	Distribution	22.0	0.17	
24	Doublet	---	0.28	0.95
	Distribution	25.3	0.08	
48	Doublet	---	0.28	0.95
	Distribution	27.6	0.21	

©2015 Universidad Simón Bolívar

4. CONCLUSIONES

XRD results of all MA0 samples show a Fe-Al solid solution corresponding to a BCC structural phase, with lattice parameter close to 2.900 Å. Additionally, their XRD analysis showed a decrease in crystallite size associated with the increase of the milling time. For the MA1 samples the results show that until 12 h the thermal treatment induce a change in structure and phases: the simple cubic (SC) FeAl, the Fe_3Al, the FeO, Fe-Al BCC and the ε phases are now present. For the sample corresponding to 24 h it is apparent that some peaks vanish and for 48 h the Fe-Al BCC phase is the only one which appears, and this is attributed to the disorder induced by the increase of the milling time, very similar to the result obtained when sample was mechanically alloyed using elemental powders only. Mossbauer spectrometry study of the MA0 samples showed a decrease of the isomer shift and an increase in the mean hyperfine field with the milling time associated with the disorder generated by the MA. This disorder contributes to the disappearing of the two paramagnetic sites obtained after the heat treatment and to the increase of the mean hyperfine field with the increase of the milling time. For 24 h and 48 h milling time a doublet with $\Delta = 0.95$ mm s^{-1} and $\Gamma_{exp} = 0.30$ mm s^{-1} associated to the appearing of a Fe oxide of the FeO type.

5. REFERENCIAS

[1]. S. Gialanella, X. Amils, M. D. Baroá , P. Delcroix, G. Le Caër, L. Lutterotti and S. Surinäach. Acta Mater. 1998; 46, 3305-3316.

[2]. Arrott A.and Sato H. Phys. Rev. 1959; 114, 1420.

[3]. Huffman G. P. and Fisher R. M., J. Appl. Phys. 38, 735, (1967)

[4]. D. A. Eelman, J. R. Dahn, G. R: MacKay and R. A. Dunlap. Journal of Alloys and Compounds. 1998; 266, 234- 240.

[5]. Elzbieta Jartych, Jan Krzystof Zurawicz, Dariusz Oleszak and Marek Pekata. J. Phys.: Condens. Matter 10, 1998; 4929-4936.

[6]. X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró and J. S. Muñoz. IEEE TRANSACTION ON MAGNETICS. 1998; 34.

[7]. Ligia E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, G. Y. Vélez, J. D. Betancur, J. F. Marco, J. J. Romero, A. Martínez, F. J. Palomares, and J. M. González. Phys. Rev. B. 2009; 79, 1.

[8]. U. R. Kattner.: Binary phase diagram of Al-Fe related literature [On-Line]. Illinois Institute of Tehcnology. http://tptc.iit.edu/index.php?option=com_content&view=article&id=222&Itemid =1 19. (2010). [cited 8 september 2010].

[9]. Ligia E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, J. A. Tabares, A. Bohorquez, J. F. Marco and J. M. Gonzalez. J. Phys.: Condens. Matter 12, 2010; 611-621.

[10]. Kobeissi M. A. J. Phys.: Condens. Matter 3, 1991; 4983.

[11]. Bohorquez A, Tabares J. A, Perez Alcazar G. A, and Gancedo J. R. Hyperfine Interact. 1994; 83, 311-14.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

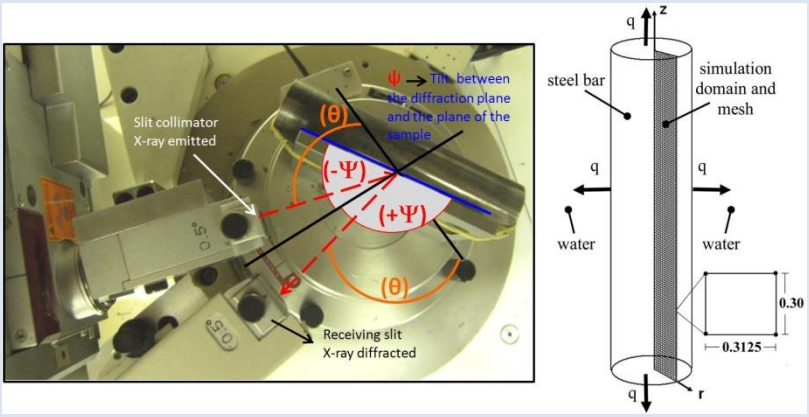
www.rlmm.org

ESFUERZOS RESIDUALES GENERADOS EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE TEMPLE PARA UN CILINDRO DE ACERO DE MEDIO CARBONO, SIMULACIÓN POR ELEMENTOS FINITOS Y VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL

Edwan A. Ariza[*], *Marcelo A. Martorano*, *André P. Tschiptschin*

Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de São Paulo, Av. Professor Melo Morais, 2463, Cidade Universitária, 05508-030 - São Paulo, Brasil.

**e-mail: andersonariza@usp.br*



RESUMEN

El objetivo de este trabajo es analizar la distribución de los esfuerzos residuales que surgen tanto de las variaciones volumétricas asociadas a las transformaciones de fase como de los gradientes térmicos producidos durante el enfriamiento, en un tratamiento térmico de temple de un cilindro de acero AISI/SAE 4340. El modelo matemático desarrollado con este objetivo, utiliza el programa AC3 para tratamientos térmicos, el cual prevé curvas de transformación, curvas de enfriamiento, microestructura y dureza del material en 20 posiciones entre la superficie y el centro del cilindro, para alimentar un modelo no lineal elasto-plástico de acoplamiento termo-mecánico desarrollado a través del método de elementos finitos. Los valores de las propiedades físicas y mecánicas requeridos en el modelo, fueron incluidos teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura y las fases presentes, en función del tiempo de tratamiento. La verificación experimental del modelo numérico se efectuó por medio de difracción de rayos X utilizando el método de $sen^2\psi$. Los resultados del modelo numérico y experimental tuvieron compatibilidad significativa y mostraron campos de esfuerzos residuales de compresión en la superficie con valores superiores en la dirección tangencial.

Palabras Claves: Temple, Método de elementos finitos, Esfuerzos residuales

RESIDUAL STRESSES GENERATED DURING HARDENING OF MEDIUM CARBON STEEL BAR, FINITE ELEMENT SIMULATION AND EXPERIMENTAL VERIFICATION

ABSTRACT

The aim of this work is to analyze the distribution of residual stresses resulting from combination of volumetric changes due to heat gradients and phase changes occurring during the quenching process of 4340 steel cylinder. The mathematical model used for this objective uses the AC3 program for modeling thermal treatments which provides transformation curves, cooling curves, microstructure and material hardness in 20 positions between the surface and the center of the cylinder, whose results were fed into a finite element model, considering thermal-mechanical coupling and non-linear elastic-plastic behavior. The values of the physical and mechanical properties required in the model, were included taking into account the temperature dependence and the phases present, depending on the treatment time. The results of the modeling have been compared to experimental measurements of the residual stresses at the surface, through X-Ray diffraction techniques and using the $\sin^2\psi$ method. The results obtained from the numerical model showed a significant correspondence in comparison with the experimental results and indicates that the most significant stresses are tangential.

Keywords: Quenching, Finite Element Method, Residual Stresses

Recibido: 31-08-2013 ; **Revisado:** 02-02-2014

Aceptado: 24-02-2014 ; **Publicado:** 17-03-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 55-64

1. INTRODUCCIÓN

Los tratamientos térmicos de los aceros son procesos de fabricación que proporcionan a los componentes mecánicos propiedades diferentes a las obtenidas después de los procesos de fundición, laminación y maquinado. En muchos casos estos permiten obtener propiedades específicas sin afectar significativamente las dimensiones de los componentes. Entre los diversos tipos de tratamientos térmicos utilizados en aceros para construcción mecánica, el temple es el proceso más común, siendo este caracterizado por el calentamiento de la pieza hasta una temperatura ligeramente superior (~50°C) a la temperatura crítica (austenitización), permanencia en esta temperatura por cierto tiempo y después enfriamiento a una velocidad suficientemente alta para garantizar transformación martensítica en la superficie del material y en muchos casos en su interior. En este proceso es necesario controlar la velocidad de enfriamiento con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del componente y además evitar la formación de grietas y distorsiones resultantes tanto de las tensiones térmicas que se desarrollan debido a los gradientes de temperatura, como de las tensiones de transformación originadas por las variaciones volumétricas generadas en la descomposición de la austenita en agregados de ferrita y carburos, o en martensita.

El tratamiento térmico de temple es por lo tanto un problema complejo que envuelve el acoplamiento entre fenómenos térmicos, de transformación de fase y mecánicos, en el cual existe una gran dificultad de controlar la microestructura para obtener las propiedades mecánicas deseadas y al mismo tiempo condicionar los esfuerzos residuales y limitar las distorsiones sufridas por el material durante y después del proceso. Según Suraj [1] tradicionalmente, en las operaciones de tratamiento térmico industrial, los ciclos de tratamiento evolucionan empíricamente y una vez que las propiedades deseadas son alcanzadas, los ciclos raramente son modificados. Este abordaje empírico resulta, muchas veces, en condiciones alejadas de la ideal y están asociadas a la baja productividad y al alto consumo de energía. De hecho, los investigadores Hardin y Beckermann [2] afirman que es posible obtener un ahorro superior a los 1,51 PJ/año (equivalente a aproximadamente US$ 7 millones), si fuesen tomadas acciones para la optimización de los tratamientos térmicos en fundiciones norteamericanas.

En este contexto, se vuelve importante la elaboración de modelos y simulaciones numéricas capaces de describir y prever los procesos que ocurren en un componente durante el temple, las deformaciones originadas en el enfriamiento, la evolución de la temperatura y de la microestructura, y la forma con que las tensiones residuales se distribuyen durante y después del tratamiento. El conocimiento de estas variables y de sus interacciones permite analizar y optimizar las operaciones de tratamiento térmico, la microestructura del material y las propiedades mecánicas asociadas. Como afirman Prabhu y Fernandez [3] la simulación basada en los procesos de temple le permiten al tratador térmico escoger cuidadosamente el medio de enfriamiento y preparar adecuadamente la parte tratada térmicamente para una aplicación específica.

En este trabajo, son modeladas las tensiones que surgen durante temple en agua con agitación de un cilindro de acero AISI/SAE 4340, utilizando el método de los elementos finitos. Con este objetivo se adoptó una combinación entre el programa AC3 dedicado al modelado del proceso de temple y revenido y el software de elementos finitos ABAQUS/Standard. El programa AC3 prevé las curvas de transformación, la evolución de la temperatura, las curvas de enfriamiento, la dureza y la microestructura del material en cada posición entre la superficie y el centro del cilindro. El coeficiente de transferencia de calor entre la superficie del cilindro y el medio de enfriamiento fue calculado por la solución inversa de la ecuación de conducción de calor, utilizando las curvas de enfriamiento, medidas a través de termocuplas tipo K localizadas en dos posiciones diferentes del cilindro. Los porcentajes transformados de cada una de las fases, obtenidos utilizando el programa AC3, fueron considerados para determinar las propiedades mecánicas introducidas en el modelo de elementos finitos. Para la previsión de la evolución de las tensiones residuales y de las deformaciones son consideradas no solamente las tensiones puramente térmicas sino también las de transformación. Se presenta una implementación del acoplado termo-elasto-plástico, donde los valores de las propiedades físicas y mecánicas requeridas para el cálculo de la evolución y estado final de las tensiones residuales

©2015 Universidad Simón Bolívar

fueron consideradas teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura y las fases presentes en función del tiempo de tratamiento. La verificación y calibración del modelo numérico computacional fueron efectuadas a través de la medición de las tensiones residuales tanto en el sentido axial como tangencial, utilizando la técnica de difracción de rayos X.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un cilindro de 100 mm de longitud y 25,4 mm de diámetro, de un acero con un contenido medio de carbono (0,4%) AISI/SAE 4340, que posee alta templabilidad y buena resistencia a torsión y a fatiga. Los análisis de composición química (ver Tabla 1) se realizaron mediante espectroscopía de plasma y método de combustión (C, S), siendo los resultados comparados con la norma SAE J404/09.

Tabla 1. Composición química del acero AISI/SAE 4340

Composición (% peso)							
C	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	S	P
0,41	0,77	1,74	0,82	0,23	0,19	0,004	0,010

El modelo elaborado determina las tensiones residuales originadas por el ciclo térmico asociado al temple en agua con agitación, para esto, el cilindro fue colocado en un recipiente cubierto con carbón, para evitar el fenómeno de descarbonatación, austenitizado a 840ºC por 50 minutos y posteriormente enfriado rápidamente en agua.

El análisis metalográfico se hizo siguiendo el procedimiento metalográfico convencional de corte, embutido, desbaste (hasta una malla 1000) y pulido final con alúmina de granulometría 1 y 0,3 µm. Para el ataque químico de la microestructura se utilizó el reactivo LePera modificado [4] constituido por una parte de 1% metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$) diluido en agua y dos partes de 4% de ácido pícrico ($C_6H_3N_3O_7$) diluido en alcohol etílico. Después del ataque químico las muestras fueron limpiadas con agua fría y después con alcohol, siendo posteriormente secadas con aire caliente forzado y sometidas al examen en un microscopio óptico Olympus BX-60.

Para calcular la cantidad de austenita transformada durante la transformación de austenita en martensita, se empleó la ecuación de Koinstinen y Marburger [5] (Ec. (1)).

$$V_\gamma = exp[-\alpha(M_s - T)] \quad (1)$$

donde α es un parámetro que, para la mayoría de los aceros estudiados por los autores, se consideró igual a $1{,}10 \times 10^{-2} K^{-1}$, siendo que:

$$M_s > T > -80^o C \quad (2)$$

Y por complementariedad, se puede obtener la fracción volumétrica para la martensita (Ec. 3):

$$V_M = 1 - exp[-0{,}011(M_s - T)] \quad (3)$$

La Ec. (3) se usa para calcular las fracciones transformadas, teniendo en cuenta la austenita disponible y la dependencia de la temperatura con el porcentaje. De esta manera, el programa AC3, desarrollado en el lenguaje de programación C de alto nivel con una sintaxis bastante estructurada y flexible, creado por la empresa Marathon Monitors, Ltd [6] calcula matemáticamente la evolución de la microestructura en cualquier punto de la muestra, a través del tiempo, por la sobreposición de la curva de enfriamiento en el diagrama de enfriamiento continuo. Las curvas de enfriamiento son calculadas usando la conductividad térmica, capacidad calorífica, temperatura del medio de enfriamiento y el coeficiente de transferencia de calor entre la pieza y el medio de enfriamiento. El programa AC3, divide la curva de enfriamiento en 54 intervalos iguales y evalúa el estado de transformación para cada punto, determinando si el punto está en una región de transformación y en caso positivo, evaluando cuantitativamente cuanto de cada fase hay en el interior del material.

El modelado no lineal por elementos finitos realizado en la previsión de los campos de tensiones fue desarrollado en el software ABAQUS 6.9, considerando las propiedades elasto-plásticas del material en función de la temperatura y de la fracción parcial de cada constituyente. Una vez que la geometría analizada es cilíndrica, se utilizó una representación axisimétrica en la generación de la malla de elementos finitos, con 13320 elementos de orden geométrico cuadrática *CAX4T*.

El análisis termo-mecánico acoplado se inicia considerando que todo el cilindro está a una

©2015 Universidad Simón Bolívar

temperatura uniforme de 840ºC. El enfriamiento del material es definido por la imposición de una condición de contorno de variación de temperatura en los nodos de la superficie del cilindro.

Para facilitar el análisis de los resultados entregados por el programa AC3 y el acoplamiento entre AC3 y el programa de elementos finitos, se desarrolló un programa convertidor escrito en lenguaje Java [7]. Este programa utiliza la biblioteca de interfases gráficas SWT [8] y exhibe una caja de texto en la cual se lee la salida de AC3 generando una tabla con la fracción de cada constituyente en cada anillo.

Así el modelo matemático elaborado, utiliza la información del programa AC3 en veinte posiciones entre la superficie y el centro del cilindro para alimentar un modelo no lineal elasto-plástico de acoplamiento termo-mecánico desarrollado a través del método de elementos finitos, para prever los esfuerzos residuales del cilindro templado.

El modelado numérico de las tensiones residuales que surgen durante el temple de aceros está fuertemente influenciado por la correcta selección de las propiedades físicas y mecánicas del material y de la consideración de éstas, en función de la temperatura y de las fases presentes durante el enfriamiento. Las Tablas 2 a 4 presentan las propiedades térmicas y mecánicas necesarias para el análisis del desarrollo de las tensiones residuales de temple [9]. Estas ecuaciones fueron obtenidas a partir de la interpolación de los resultados obtenidos por Schröder [10] y Pietzsch [11] dando como resultado diversos polinomios para temperaturas que varían entre 0 y 900 °C. Los valores para el cálculo de las expansiones térmicas de la austenita y la martensita fueron de $2{,}1\times10^{-5}$ C^{-1} y $1{,}3\times10^{-5}$ C^{-1} [12], respectivamente.

Tabla 2. Módulo de elasticidad y relación de Poisson

Constituyente	*Módulo de elasticidad (GPa)*	*Relación de Poisson*
Austenita	$6\times10^{-9}\,T^3 + 6\times10^{-6}\,T^2 - 0{,}084\,T + 200$	$8\times10^{-11}\,T^3 - 7\times10^{-8}\,T^2 + 7\times10^{-5}\,T + 0{,}29$
Martensita	$-6\times10^{-5}\,T^2 - 0{,}033\,T + 200$	$8\times10^{-11}\,T^3 - 9\times10^{-8}\,T^2 + 7\times10^{-5}\,T + 0{,}28$

Tabla 3. Conductividad térmica y Calor específico

Constituyente	*Conductividad térmica (W/m °C)*	*Calor específico (J/kg °C)*
Austenita	$-6\times10^{-9}\,T^3 + 9\times10^{-6}\,T^2 + 8\times10^{-3}\,T + 15$	$-4\times10^{-8}\,T^3 + 4\times10^{-5}\,T^2 + 9\times10^{-2}\,T + 532$
Martensita	$-1\times10^{-6}\,T^2 - 2\times10^{-2}\,T + 43$	$6\times10^{-8}\,T^3 - 8\times10^{-5}\,T^2 + 0{,}3\,T + 484$

Tabla 4. Límite de fluencia, expansión volumétrica y calor latente

Constituyente	*Límite de fluencia (MPa)*		*Austenita → Martensita*
Austenita	$31\times10^{-8}\,T^3 - 43\times10^{-5}\,T^2 - 0{,}04\,T + 298$	Expansión volumétrica (%)	4,428
Martensita	$-0{,}001\,T^2 - 0{,}1\,T + 1000$	Calor latente (J/m^3)	$6{,}4\times10^{8}$

Se hizo el análisis térmico durante el proceso de temple con el fin de determinar el coeficiente de transferencia de calor entre la superficie del cilindro y el medio de enfriamiento. Este coeficiente de transferencia de calor es necesario para simular la variación de los campos de temperatura durante el temple, requerido en las simulaciones de la evolución microestructural y en la formación de las tensiones residuales. Para obtener el coeficiente de transferencia de calor, las curvas de enfriamiento se midieron por la inserción de dos termocuplas tipo K (cromel-alumel) con alambres aislados por cerámica compactada y revestidos por un tubo de acero inoxidable de 1,5 mm de diámetro. Las termocuplas fueron dispuestas en dos puntos diferentes de la muestra, como se muestra en la Figura 1 y se conectaron a un computador, que a través de un sistema de adquisición de datos programado en lenguaje gráfica LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Electronic Workbench*) registran las señales en tiempo real a una velocidad de 10 Hz y convierte estas señales en datos de tiempo y

©2015 Universidad Simón Bolívar

temperatura durante el enfriamiento. El tiempo de respuesta fue de 0,1 s.

Las curvas de enfriamiento medidas se utilizaron para resolver inversamente la ecuación diferencial de Fourier en coordenadas cilíndricas presentada en la Ec. (4). Una vez que la longitud de los cilindros es cuatro veces su diámetro (cilindro semi-infinito), la extracción de calor por las extremidades puede ser despreciada y evaluada únicamente unidimensionalmente en el sentido radial. Esta es una condición comúnmente utilizada en la mayoría de los laboratorios de análisis de curvas de enfriamiento de piezas cilíndricas templadas por inmersión [13].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial t}\left(rk\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \dot{q} \quad (4)$$

La condición de contorno en la superficie del cilindro se determinó de acuerdo a la Ec. (5):

$$-k\frac{\partial T}{\partial t} = h\left(T - T_M\right) \quad (5)$$

Para calcular la pérdida de calor por radiación, se empleó la ley de Stefan-Boltzmann (Ec. (6)):

$$-q_r = \varepsilon_c \sigma\left[\left(T_S - T_Z\right)^4 - \left(T_M - T_Z\right)^4\right] \quad (6)$$

De esta manera las curvas de enfriamiento fueron comparadas con las curvas obtenidas de las ecuaciones (4) y (5) resueltas numéricamente por el método de los elementos finitos usando el software ABAQUS 6.9.

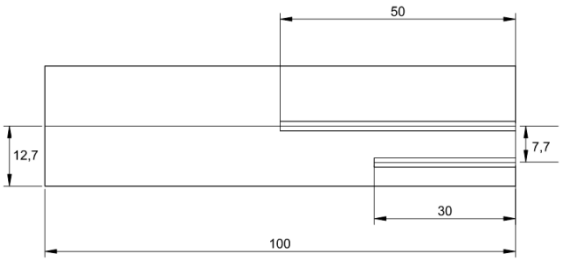


Figura 1. Ubicación de los termopares dentro del cilindro. Todas las dimensiones en mm.

La verificación del modelo computacional se efectuó a través de la medición de las tensiones residuales, utilizando la técnica de difracción de rayos X y el método de $\text{sen}^2\psi$ de acuerdo con la norma ASTM E 1426-98 [14], en un difractómetro Rigaku Rint 2000 con una radiación de cromo (CrKα = 2,29100 Å), una variación de ψ de -50° a 50° con intervalos de 10 s. El ángulo 2θ se varió de 154,1° a 157,7° con un paso de 0,2, referente a los planos (211). Para esto las muestras fueron desbastadas empleando papeles de SiC hasta una malla 1200 antes del tratamiento y después del mismo únicamente un papel de SiC de malla 1200, con el fin de evitar errores en la lectura de la difracción debido a la oxidación o a la rugosidad del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

Las curvas de enfriamiento se obtuvieron para tres repeticiones experimentales de las condiciones de temple. Las mismas mostraron algunos cambios bruscos durante el enfriamiento, lo que puede indicar que hubo liberación de calor latente debido a la transformación de fase de austenita a martensita. Para mostrar este efecto claramente, se derivó una de las curvas de enfriamiento y fue sobrepuesta en el mismo gráfico, con la curva de enfriamiento obtenida experimentalmente, como se muestra en la Figura 2.

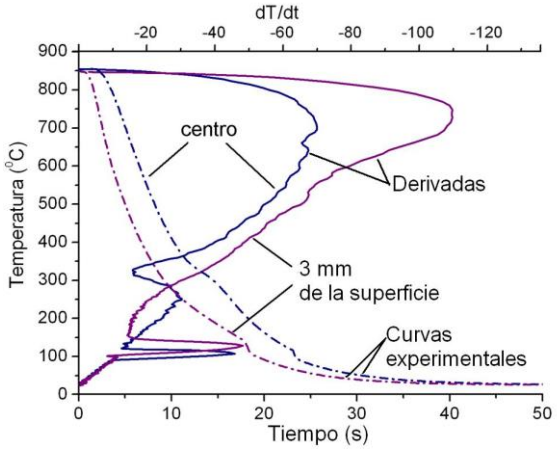


Figura 2. Curva de enfriamiento experimental y su derivada para dos posiciones dentro del cilindro.

La Figura 2, muestra claramente los picos en el centro y cerca de la superficie para una temperatura cercana a los 100ºC, que coinciden con los rangos de temperaturas propuestos en la literatura para el fin de la transformación martensítica del acero AISI 4340. Igualmente las curvas mostraron un pico cercano a los 320ºC, que corresponden a la temperatura de inicio de la transformación para este tipo de acero. Este efecto probablemente se debe a la absorción de calor, que aumenta la velocidad de enfriamiento, durante la transformación endotérmica de austenita a martensita.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Las curvas calculadas por el método de elementos finitos correspondieron a un coeficiente de transferencia de calor igual a 7200 W/ m^2 K, el cual fue adoptado en el modelo.

El diagrama de enfriamiento continuo obtenido a través del programa AC3 se muestra en la Figura 3.

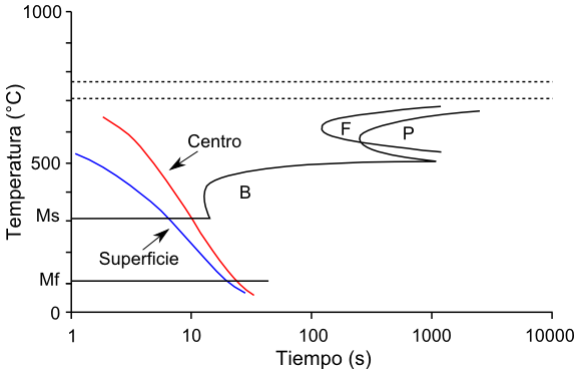
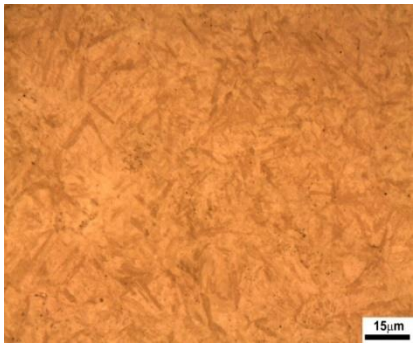


Figura 3. Ilustración de la curva de enfriamiento continuo del acero tratado térmicamente.

Se observa en la Figura 3 que debido al proceso de enfriamiento rápido en agua con agitación (1,613 m/s), se forma una microestructura completamente martensítica a través de toda la sección transversal del cilindro, siendo estos valores compatibles con el análisis de microscopia óptica realizado en la muestra, presentado en la Figura 4, y confirmado por las velocidades de enfriamiento calculadas, así como por las pruebas de microindentación Vickers efectuadas, en las que se obtuvo una dureza de 529 ± 26 Kgf/mm^2 en la sección transversal de las mismas muestras tratadas. En la Figura 4 se observan las micrografías de la superficie y del centro del cilindro, resultantes del temple en agua. En el análisis microestructural a través de toda la sección transversal se observó una estructura 100% martensítica.

(a) 

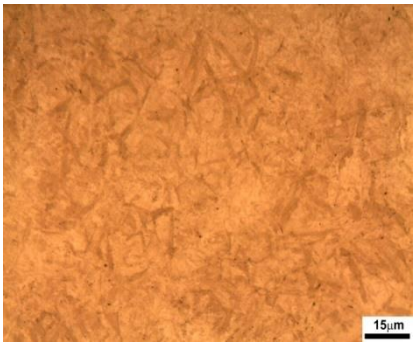
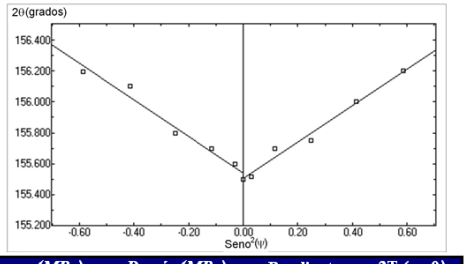
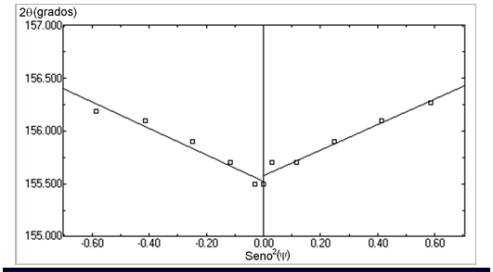
(b) 

Figura 4. Microestructura de la pieza templada en agua, **(a)** en la superficie; **(b)** en el centro. Ataque LePera modificado. Aumento 1000x.

(a) 

	σ (MPa)	Desvío (MPa)	Pendiente	2T (ψ=0)
+	-350.18	25.92	1.18	155.503
-	-350.19	34.01	1.18	155.541

(b) 

	σ	Desvío	Pendiente	2T(ψ=0)
+	-398.81	27.82	1.21	155.580
-	-373.18	43.46	1.26	155.522

Figura 5. Tensión residual para el acero AISI/SAE 4340 templado en agua con agitación. Gráfico generado por el difractómetro de rayos X Rigaku Rint 2000. **(a)** Axial. **(b)** Tangencial.

©2015 Universidad Simón Bolívar

En la Figura 5 se presentan los resultados de tensión residual en los sentidos axial y tangencial, obtenidos por el difractómetro de rayos X, que relaciona el ángulo 2θ (eje vertical) con $\text{sen}^2\psi$ (eje horizontal). En el sentido radial no se tomaron medidas de tensión residual por difractrometría ya que los resultados de las simulaciones previas y la revisión de la literatura presentaban resultados poco significativos en esta dirección.

Se observa a través de estas figuras (ver Figura 5) la distribución de $(+\psi)$ y $(-\psi)$ dispuestas simétricamente, indicando una distribución homogénea de la tensión residual en ambos sentidos, lo que puede ser atribuido a la preparación superficial de la muestra antes y después del tratamiento térmico y además al correcto alineamiento del haz de difracción incidido en la muestra.

La Figura 6 presenta los campos de tensiones residuales resultantes en la dirección axial, tangencial y radial en un cuarto del cilindro, obtenidas a través del modelo de elementos finitos.

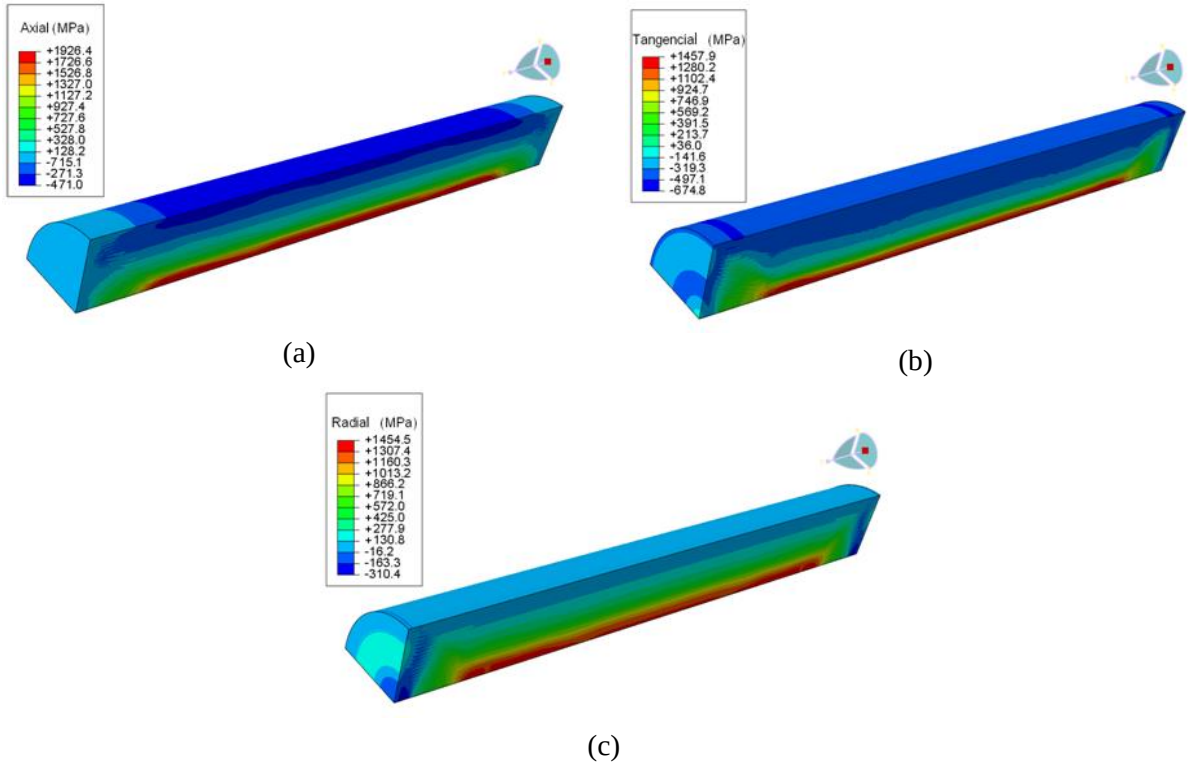
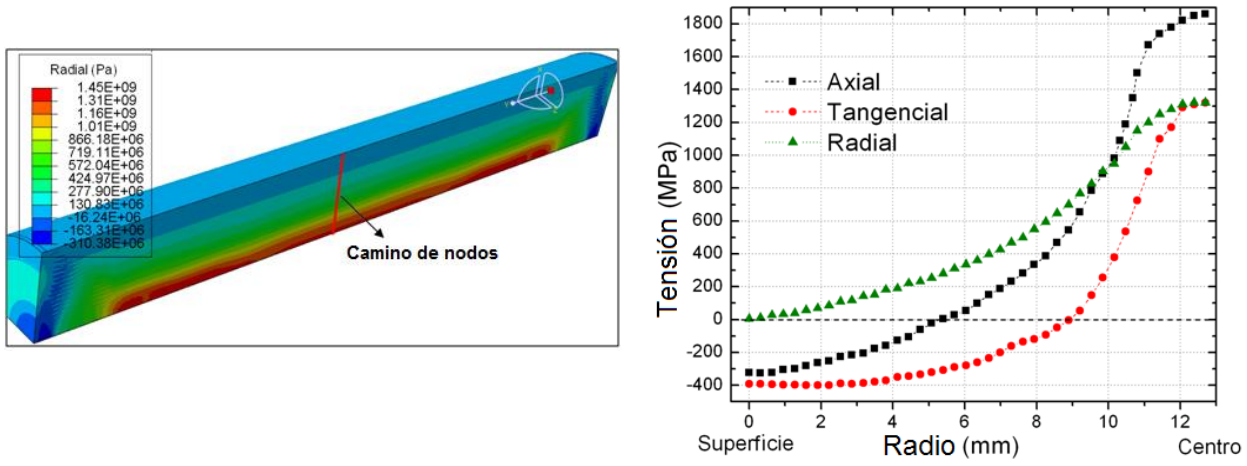


Figura 6. Distribución de las tensiones residuales calculadas por el método de los elementos finitos para el acero AISI/SAE 4340 templado en agua con agitación. **(a)** Axial. **(b)** Tangencial. **(c)** Radial.

Dada la importancia que tienen los campos de tensión a través de la sección transversal del componente, los perfiles de tensión residual se definieron en un camino intermedio (ver Figura 7 (a)). Los resultados de las tensiones axial, tangencial y radial a lo largo de esa trayectoria se muestran en la Figura 7 (b).

La evolución de estos esfuerzos (compresión en la superficie y tracción en el centro) están en concordancia, de forma cualitativa, con lo reportado por varios investigadores [15-18]. Además, los estudios realizados por Mayr [19] y Liscic [20] permiten aclarar cómo se desarrollan este tipo de distribución de esfuerzos residuales. El análisis de estos resultados permitió visualizar cuantitativa y cualitativamente la magnitud de la tensión máxima residual y determinar los valores precisos de las tensiones residuales en la superficie con el fin de poder hacer una comparación con los valores obtenidos por difracción de rayos X, como se presenta en la Tabla 5.

©2015 Universidad Simón Bolívar

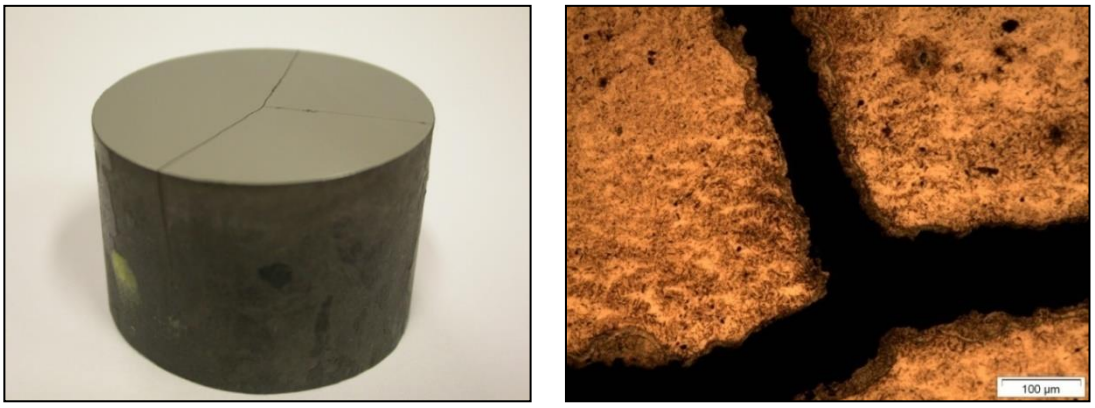


(a) **(b)**

Figura 7. Distribución de las tensiones residuales al final del temple, calculadas por el método de elementos finitos a lo largo de la sección transversal del cilindro de acero AISI/SAE 4340.

Tabla 5. Comparación entre las tensiones tangenciales y axiales numéricas y por difracción de rayos X para el acero AISI/SAE 4340.

	σ Tangencial (MPa)		*σ Axial (MPa)*	
Acero AISI/SAE	*Modelo Matemático*	*DRX*	*Modelo Matemático*	*DRX*
4340	- 391 ± 3	- 386 ± 50	- 323 ± 10	- 350 ± 34



(a) (b)

Figura 8. Grieta de temple nucleada en el parte central del cilindro después del temple en agua. Acero 4340. (a) Macrografía. (b) Micrografía de la grieta. 100x.

Comparando los resultados de tensión residual, se puede afirmar que las tensiones residuales en la superficie fueron siempre compresivas en las direcciones axial y tangencial con valores mayores en la dirección tangencial. Además, se observa que los resultados obtenidos a partir del método de los

©2015 Universidad Simón Bolívar

elementos finitos y los obtenidos a través de difracción de rayos X presentan una correlación aproximada.

Los resultados elevados de los esfuerzos residuales de tracción, obtenidos por medio del modelo numérico, fueron constatados experimentalmente por la formación de grietas en esta región, como se observa en la Figura 8. En la fase inicial del temple la posibilidad de sufrir grandes deformaciones plásticas o agrietamiento es pequeña, ya que el componente está compuesto por austenita, que posee alta ductilidad, sin embargo en la fase posterior al temple, la formación súbita de martensita (coeficiente de expansión por transformación, mucho más alto que el coeficiente de expansión térmica) induce esfuerzos internos que pueden conllevar a grandes deformaciones e inclusive al agrietamiento. Esta ruptura localizada en la forma de grietas de temple ocurre cuando la magnitud del esfuerzo desarrollado excede la tensión de fractura, es decir, estas grietas ocurren cuando la deformación plástica no consigue absorber los esfuerzos generados. De esta manera, dependiendo del estado de esfuerzos residuales y de la naturaleza de la pérdida de ductilidad durante el temple, a elevadas temperaturas, pueden surgir grietas de temple originadas por los esfuerzos residuales.

4. CONCLUSIONES

El modelo no lineal elasto-plástico, propuesto en este trabajo, requiere la inclusión de las propiedades mecánicas y físicas, los porcentajes de cada fase transformada en función de la temperatura, el acoplamiento termo-mecánico y el análisis preciso de las principales interacciones para prever el estado de tensiones residuales que se desarrolla en el tratamiento térmico de temple.

El programa AC3 empleado y el programa convertidor desarrollado para el acoplamiento de los resultados con el modelo de elementos finitos, permitieron utilizar los resultados del modelado microestructural previsto por AC3 como datos de entrada en el Software ABAQUS para el modelado de las tensiones residuales resultantes del tratamiento de temple en agua en el acero AISI/SAE 4340.

Los resultados numéricos obtenidos a través del modelo numérico utilizando el método de los elementos finitos se correlacionan bastante bien con aquellos resultados experimentales calculados por difracción de rayos X.

Los perfiles de esfuerzos residuales en la dirección axial y tangencial tienen distribuciones semejantes en la superficie del cilindro, siendo que los resultados, tanto experimentales como del modelo numérico, fueron en compresión. Estos resultados también mostraron que los esfuerzos tangenciales son superiores, en todos los casos, a los axiales. Además se observó que la distribución de tensiones residuales en la dirección radial es nula en la superficie, sin embargo podría tener una influencia sub-superficial.

Los valores elevados de los esfuerzos residuales obtenidos por el modelo numérico, en la región central del cilindro, fueron corroborados experimentalmente por la formación de grietas de temple en dicha región.

5. REFERENCIAS

[1]. Suraj SS. Modeling of Industrial Heat Treatment Operations. En: C.H. GÜR y J. PAN, Handbook of Thermal Process Modeling of Steels. CRC Press, London. pp. 313 – 339. 2009

[2]. Hardin RA and Beckermann C. Simulation of Heat Treatment Distortion, in *Proceedings of the 59th Technical and Operating Conference*, 2005.

[3]. Prabhu NK and Fernandes P. Effect of Surface Roughness on Metal/ Quenchant Interfacial Transfer and Evolution of Microstructure. Materials and Design, vol. 28, p. 544 – 550, 2007.

[4]. Alves G. Caracterização microestrutural de um aço médio carbono e baixa liga (com estrutura bainítica/martensítica) via microscopia óptica. Maestría en Ingeniería en el área de Proyectos y Materiales. Facultad de Ingeniería de Guaratinguetá São Paulo, 2008.

[5]. Koistinen DP and Marburger RE. A General Equation Prescribing the Extent of the Austenite – Martensite Transformation in Pure Iron – Carbon Alloys and Plain Carbon Steel. Acta Metall, vol 7, p. 59 – 60, 1959.

[6]. AC3 Heat Treatment Software Operating Manual. Marathon Monitors Inc. Ohio, 1994.

[7]. Eckel B. Thinking in Java. 4 ed. Prentice Hall, 2006.

[8]. Northover, S.; wilson, M. SWT: The Standard Widget Toolkit. Addison-Wesley Professional, v. 1, 2004

[9]. Bhadeshia H.K. Material factors. Em: Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel. ASM International, eds Totten G, Howes M and Inoue

©2015 Universidad Simón Bolívar

T. ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.

[10]. Schröder R. Influences on development of thermal and residual stresses in quenched steel cylinders of different dimensions. Materials Science and Technology, vol. 1, pp. 754 – 764, 1985.

[11]. Pietzsch R, Brzoza M, Kaymak Y, Specht E. Simulation of the Distortion of Long Steel Profiles during Cooling. Journal of Applied Mechanics. ASME, vol. 74, p. 427 – 437, 2007.

[12]. Fletcher A.J. Thermal Stress and Strain Generation in Heat Treatment. Elsevier Applied Science. London. 246 p. 1989.

[13]. Babu K and Prasanna TS. Estimation and Analysis of Surface Heat Flux During Quenching in CNT Nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, vol. 133, pp. 106-117, 2011.

[14]. ASTM International. ASTM E 1426-98. Standard test method for determining the effective elastic parameter for X-ray diffraction measurements of residual stress. West Conshohocken, 2009

[15]. Denis, S. et al. Prediction of Residual Stress and Distortion of Ferrous and Non-Ferrous Metals: Current Status and Future Developments. Journal of Materials Engineering and Performance, p. 92 – 102, 2002.

[16]. Fletcher, A. J.; Soomro, A. B. The Effect of Stress Relaxation Rate on the Generation of Thermal Stress during Quenching. Materials Science and Engineering, v. 82, p. 101 – 115, 1986.

[17]. Hernandez, J. B. Heat Transfer and Stress Generation during Forced Convective Quenching of Steel Bars. 1996. 408 p. Tesis de doctorado. University of British Columbia, Vancouver, 1996.

[18]. Li, H.; Zhao, G.; He, L. Finite element method based simulation of stress–strain field in the quenching process. Materials Science and Engineering A, v. 478, p. 276 – 290, 2008.

[19]. Mayr, P. Dimensional alteration of parts due to heat treatment. Residual Stress in Science and Technology, v. 1, Garmisch–Partenkirschen, p. 57 – 77, 1987.

[20]. Liscic, B. Steel Heat Treatment. En: TOTTEN, G. E. Steel Heat Treatment – Metallurgy and Technologies. 2ed. Taylor & Francis Group. U.S, p. 289 – 426, 2007.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

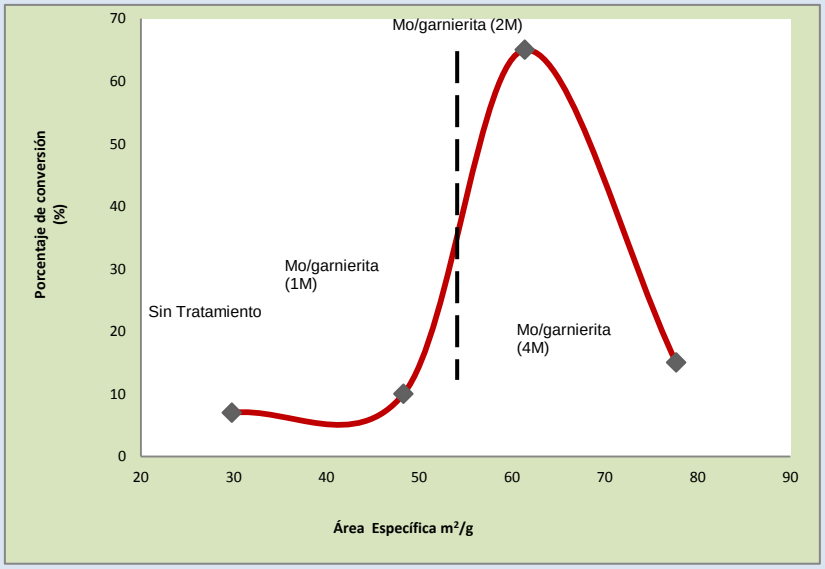
www.rlmm.org

ESTUDIO DE GARNIERITAS VENEZOLANAS TRATADAS CON HIDRÓXIDO DE AMONIO PARA SU USO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN

Carlos F. Linares[1,], Gabriela Acuña[1,2], Freyder Pérez[1,2], Freddy Ocanto[1], Carolina Corao[1], Susana Martínez[3], Paulino Betancourt[4], Joaquín L. Brito[5]*

1: Unidad de Síntesis y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. 2: Escuela de Química, UC, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela. 3: Intevep, Los Teques, Venezuela. 4: Laboratorio de Desarrollo de Procesos, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela. 5: Laboratorio de Fisicoquímica de superficies, Centro de Química, IVIC, Caracas, Venezuela .

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



RESUMEN

La garnierita, un compuesto formado por las fases minerales de talco y serpertina, es rico en Ni. Este compuesto fue tratado con diferentes concentraciones de hidróxido de amonio: 0, 2 y 4 M con fin de aumentar el área específica del sólido. Luego, el mineral tratado con la base fue impregnado con una solución de Mo (15% p/p como MoO_3). Estos sólidos fueron caracterizados por las técnicas fisicoquímicas tales como: DRX, FT-IR, medidas de área específica BET y análisis químico. Los sólidos impregnados con Mo fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno; los resultados encontrados determinaron que existe una relación entre la conversión de la reacción de HDS y el área específica de estos sólidos.

Palabras Claves: Garnierita, Hidróxido de amonio, Tiofeno, HDS, Área Específica

STUDY OF VENEZUELAN GARNIERITES MODIFIED WITH AMMONIUM HYDROXIDE AS SUPPORT OF HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS

ABSTRACT

Garnierite, it is a compound forming for talc and serpentine mineral phases, it is rich in Ni. This compound was treated with different ammonium hydroxide concentrations: 0, 2 and 4M for increasing the specific area of these solids. Then, the base treated mineral was impregnated with a Mo solution (15% w/w as MoO_3). These solids were characterized by physic-chemical technique different such as: X-ray diffraction, FT-IR, BET specific area and chemical analysis. Mo impregnated solids were tested in the thiophene hydrodesulfurization reaction; Results showed a relationship between the HDS reaction and the specific area of these solids.

Keywords: garnierite, Ammonium Hydroxide, Thiophene, HDS, Specific Surface Area

1. INTRODUCCIÓN

Garnierita es el término usado para los yacimientos de Ni proveniente de los más bajos horizontes de los depósitos de lateritas de Ni en el mundo entero. Consiste, principalmente, de una mezcla de granos finos de color verde constituidos de filisilicatos de magnesio que contiene Ni donde se incluyen algunos minerales tales como: serpertina, talco, sepiolitas, esmectitas y cloritas [1-4].

En Venezuela, los yacimientos de garnieritas se encuentran ubicados a 50 Km al sureste de Caracas en la región de Lomas de Níquel en el estado Aragua. La composición de esta garnierita es aproximadamente como sigue: 1,63-3,26 NiO, 38-57 SiO_2, 26-33 MgO % p/p, traza de óxidos de otros elementos tales como: Co, Cu o Cr junto con moléculas de agua [3]. Estructuralmente está compuesta por dos minerales principalmente: serpertina y talco [3].

La presencia de Ni en este sólido, le podría conferir propiedades catalíticas, tal como fue ensayado en la reacción de Fisher-Tropsh [6]; sin embargo, su baja área específica (26 m^2/g) limita sus aplicaciones [3].

La manera usual de aumentar el área específica en minerales como las arcillas, es haciendo uso de tratamientos ácidos [7], pero la remoción del metal de interés durante el tratamiento, es un factor clave que debe tomarse en cuenta.

Recientemente, Yu-chun y col [8], lograron remover Mg y Si de lateritas de Ni bajo un tratamiento básico afectando en menor extensión el contenido de Ni en el mineral. Además, según [8], el tratamiento ácido genera gran contaminación ambiental, mientras que el tratamiento básico, los reactivos pueden ser reciclados.

Tomando en cuenta estas características, es posible entonces, aumentar el área específica de la garnierita, y emplear el sólido obtenido como soporte; mientras que el Ni que lo compone, podría ser usado como promotor, para la síntesis de catalizadores de hidrotratamiento.

Los catalizadores de hidrotratamiento son frecuentemente utilizados en la industria petrolera para la remoción de algunos heteroelementos indeseables de los cortes de petróleos, tales como: S, N, O y metales; también es posible bajo este tratamiento, la hidrogenación de aromáticos que ocasionan problemas ambientales. Estos catalizadores están compuestos por los promotores Ni o Co, y la fase activa Mo o W soportados, generalmente, sobre alúminas [9].

El objetivo de este trabajo es tratar la garnierita con soluciones básicas de hidróxido de amonio en diversas concentraciones a fin de aumentar el área específica de las mismas, e impregnar los sólidos obtenidos con soluciones de Mo a fin de sintetizar catalizadores activos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La garnierita fue provista por la Empresa Nacional Lomas de Níquel. Este mineral fue previamente lavado, secado, triturado y tamizado a 100 mesh.

Porciones diferentes de esta garnierita tamizada fueron tratadas con soluciones de hidróxido de amonio: 1,0; 2,0 y 4,0 M en una relación 2g de sólido /10 mL de solución básica por 2h y 80°C bajo agitación constante; la formación de un gel impidió la separación del sólido del sobrenadante. Este gel fue lavado con abundante agua destilada, y luego fue secado a 100°C por 24 h. Los sólidos fueron identificados como Garnierita X, donde X es la concentración molar de la base.

Las muestras secas fueron impregnadas de manera incipiente, con una solución de heptamolibdato de amonio (15% p/p MoO3, relación atómica 3,34[Mo/[Ni]. Después de la impregnación, los sólidos fueron calcinados a 400°C por 4h usando una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

La garnierita y Mo/garnieritas fueron caracterizadas por medio de las técnicas de: difracción de rayos X (DRX-PW3710, Cukα: 1,542), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer) usando KBr como soporte y medidas de superficie BET (Micromeritc ASAP 2010 usando N_2 como gas adsorbente). El análisis químico de la garnierita fue determinado mediante espectroscopia de absorción atómica (Perkin Elemmer AAnalysyt 200) disolviendo previamente la muestra en agua regia ($3HCl:HNO_3$).

Los precursores catalíticos fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. La reacción fue llevada a cabo en un reactor de vidrio de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente sulfurados usando CS_2 (10 % v/v, 10 $mL.h^{-1}$)/solución de heptano bajo corriente de H_2 (100 $mL.min^{-1}$) y mantenidos bajo

©2015 Universidad Simón Bolívar

esa condiciones por 2 h. La reacción tomó a lugar en 200 mg de muestra empleando una alimentación líquida (2,7 10^{-4} cm^3 s^{-1}) compuesta de tiofeno al 6% v/v en heptano mezclada con una corriente de H_2 (0,25 cm^3 s^{-1}) at 325 ºC. El sistema fue cubierto con una manta de calentamiento (150 °C) de manera de evitar la condensación de los reactivos y productos. La reacción se siguió por cromatografía gaseosa usando un equipo Varian 3800 (AutoSystem XL), con columna capilar y equipado con un detector de ionización a la llama. A manera de comparación, se empleó un catalizador comercial NiMo/alúmina.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

El análisis químico de la garnierita original mostró la siguiente composición química: 2,34 NiO, 41,75 SiO_2, 29,90 MgO, 0,073 Co_2O_3, 0,003 CuO and 25,94 H_2O % p/p concordante con lo reportado en la literatura (5). La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo de las garnieritas tratadas con las diferentes concentraciones de base e impregnadas con Mo.

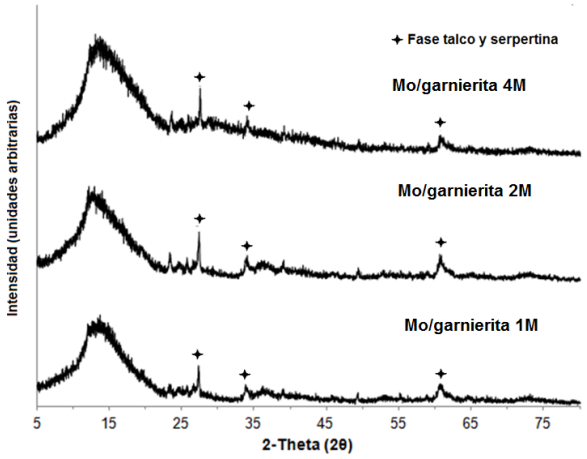


Figura 1. Patrón de DRX de la garnierita tratada con base a diferentes concentraciones e impregnada con Mo.

En los difractogramas se muestran los siguientes picos más intensos a: 27, 34, y 62 (2Ɵ); que de acuerdo a lo expuesto por Soler y col [5], son característicos de la garnierita, y representan las mezclas de las fases de talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, PDF: 831768) y serpentina ($(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)_5$, PDF: 020361). Dichos picos se presentan en el mismo intervalo de medida en cada uno de los difractogramas sin mayores variaciones entre ellos e independiente de la concentración de base usada. Cabe destacar que la señal ancha a 15 (2Ɵ) corresponde a la señal del soporte plástico donde se colocó la muestra. La ausencia de picos correspondiente a óxidos de Mo, indica que éste aparece bien disperso sobre la superficie de la garnierita.

Las muestras anteriores también fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) (Fig. 2).

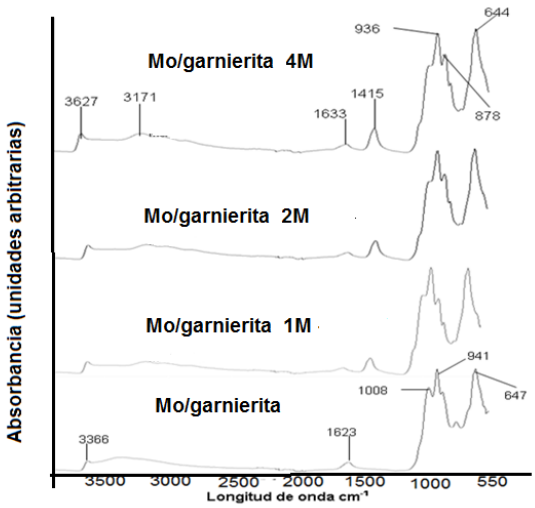


Figura 2. Espectros de FTIR de la garnieritas tratadas con hidróxido de amonio e impregnadas con Mo.

Estos espectros muestran bandas entre 3600-3100 y una banda a 1623 cm^{-1}, las cuales se corresponden con moléculas de agua fisisorbida en las muestras. Una banda a 1008 cm^{-1} ha sido asignada a la fase de talco, mientras que las bandas a 941 y 647 cm^{-1} se corresponden con los grupos Si-OH y Mg-OH identificados en la fase serpentina (5). Estas fases no se ven modificadas por el tratamiento básico.

Cuando estas muestras se impregnan con Mo, una banda a 878 cm^{-1} emerge del espectro de la garnierita. Esta banda ha sido asociada a vibraciones Mo-O (10).

La Tabla 1 muestra las medidas del área específica tanto para las garnieritas tratadas con las diferentes concentraciones de base así como también aquellas impregnadas con Mo. Tal como se puede observar, a medida que aumenta la concentración de base, el área específica aumenta con respecto a la garnierita original. Esto se debe a la remoción de algunos elementos como Si, Al o Ni por efecto el efecto alcalino [8].

©2015 Universidad Simón Bolívar

Tabla 1. Área específica BET de las garnieritas tratadas con las diferentes concentraciones de base y luego impregnadas con Mo.

Muestra	*Tratamiento con NH_4OH (m^2/g)*	*Impregnación con Mo (m^2/g)*
Garnierita 1M	64	48
Garnierita 2M	105	61
Garnierita 4M	125	78

Garnierita sin tratamiento: 26 m^2/g (5)

Por otra parte, la impregnación con Mo, origina la disminución del área específica debido al taponamiento de los poros de la garnierita por los óxidos de Mo impregnados.

Las Figura 3 y 4 muestra la conversión de HDS del tiofeno usando los catalizadores Mo/garnierita. Tal como se puede observar, el catalizador Mo/garnierita 2M presentó el mayor porcentaje de conversión y desactivación, inclusive tomando en cuenta el catalizador comercial. No es claro, porque el catalizador Mo/garnierita 2M y el catalizador comercial se desactivan muchos más rápido que el resto de los catalizadores probados, pero estudios llevados a cabo por Welters et al [11] señalan que la mayor generación de productos libre de azufre conlleva a una mayor formación de coque y por ende una mayor desactivación de los catalizadores.

Los catalizadores tratados con NH_4OH: 1M, 4M y sin tratamiento presentaron menores conversiones y desactivaciones.

En la Figura 4, donde se toma en cuenta la conversión de tiofeno, en estado estacionario, en función del área específica. Se observa que para el catalizador 2M, pudo estar operando una sinergia efectiva entre el área específica y el contenido de Ni, aunque este último parámetro no fue determinado en lo catalizadores tratados con base debido a la formación de un gel imposible de separar del sólido. Estudios llevados a cabo usando una garnierita tratada con diferentes concentraciones de ácido, han demostrado que un aumento del área específica conlleva necesariamente a una mayor remoción del Ni de la estructura de la garnierita. Sin embargo, una remoción excesiva del Ni genera una disminución de la actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno (12).

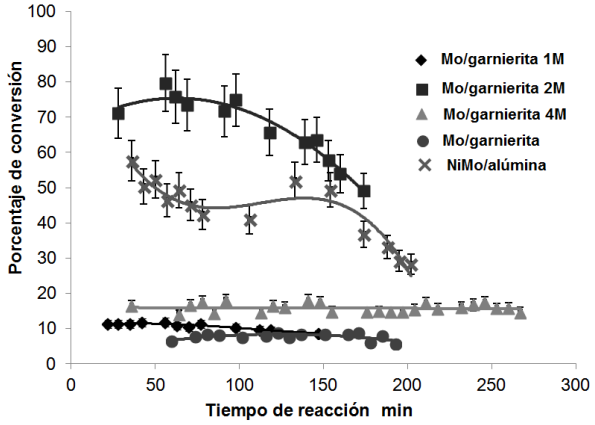


Figura 3. Conversión de HDS del tiofeno de los catalizadores a base de garnierita tratados a diferentes concentraciones de NH_4OH.

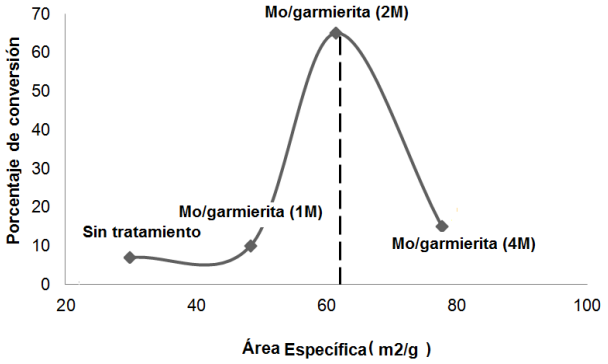


Figura 4. Relación existente entre el área específica y la conversión en la reacción de HDS de tiofeno usando catalizadores de Mo soportados en garnieritas modificadas con soluciones básicas.

El aumento en el área específica de los sólidos tratados con base puede deberse a la disolución de $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (serpertina), de la silica y del Ni contenido en la garnierita [8], generando poros e incrementando la superficie, según las siguientes reacciones:

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 4NH_4OH_{(l)} \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2Na_2SiO_3 + H_2O \quad (1)$$

El SiO_2 por su parte, puede disolverse según la ec. (2)

$$SiO_2 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SiO_3 + H_2O \quad (2)$$

Otra posible reacción involucrada, la formación del complejo amoniacal de níquel (II) [13]:

$$[\mathrm{Ni}(H_2O)_6]^{2+}_{(ac)} + 6NH_{3(ac)}$$

$$\rightarrow \quad [\mathrm{Ni}(NH_3)_6]^{2+}_{6(ac)} + 6H_2O \qquad (3)$$

Estos resultados demuestran que la conversión de tiofeno en estos catalizadores está influenciada por el área expuesta de los soportes hacia los reactivos, y a medida que aumenta el área específica, aumenta la conversión de tiofeno. Sin embargo, para la garnierita tratada con 4M en NH_4OH, la conversión disminuye, esto pudiese estar relacionado con una mayor remoción de Ni dejando de actuar como promotor efectivo.

4. CONCLUSIONES

Fue posible aumentar el área específica de la garnierita con un tratamiento básico a diferentes concentraciones. El aumento del área específica trajo consigo un máximo en la actividad catalítica de la reacción de HDS de tiofeno. Este máximo está asociado al incremento del área específica, y probablemente a un contenido óptimo de Ni contenido en la garnierita.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Fonacit (PAE-FONACIT N° 2011000797) por el apoyo financiero a dicho proyecto.

6. REFERENCIAS

[1]. Brindley GW, Bish D, Wan HM. Am. Mineral. 1979; 64: 615-625.

[2]. Brindley GW, Hang PT. Clay Clay Mineral. 1973; 21: 27-40.

[3]. Villanova-de-Benavent C, Nieto F, Proenza J, Galí S. Rev. Soc. Esp. Miner. 2011; 15: 197-198.

[4]. Springer G. Can. Mineral. 1974; 12: 191-202.

[5]. Soler JM, Cama J, Galí S, Meléndez W, Ramírez A, Estanga J. Chem. Geol. 2008; 249: 191-202. Springer G. Can. Mineral. 1974; 12: 191-202.

[6]. Jacobs PA, Nijs HH, Poncelet G. J. Catal. 1980; 64: 251-259.

[7]. Rosa-Brusin M. Catal. Review. 1995; 1: 1-100.

[8]. Yu-chun Z, Wen-ning M, Yan L, Qian X. Trans. NonFerrous Metal. Soc. China. 2010; 20: s65-s70.

[9]. Topsoe H, Clausen BS, Massoth FE. Hydrotreating catalysis, Springer: Berlin, 1996.

[10]. Zepeda TA, Pawelec B, Fierro JLG, Halachev T. J, Catal. 2006; 242: 254-269.

[11]. Weleters WJJ, Vorbeck G, Zandbergen HW, de Haan JW, de Beer JW, van Santen RA. J. Catal. 1994; 150: 155-169.

[12]. Linares CF, Acuña G, Pérez F, Ocanto F, Helo C, Corao MC, Martínez S, Betancourt S, Brito J, "Estudio de garnieritas venezolanas como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración". En: XIX Congreso Venezolano de Catálisis, Maracaibo (Venezuela), 2013, p.1-8.

[13]. Cotton A, Wilkinson G. Química Orgánica Avanzada, Edt. Limusa: México, 1969.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

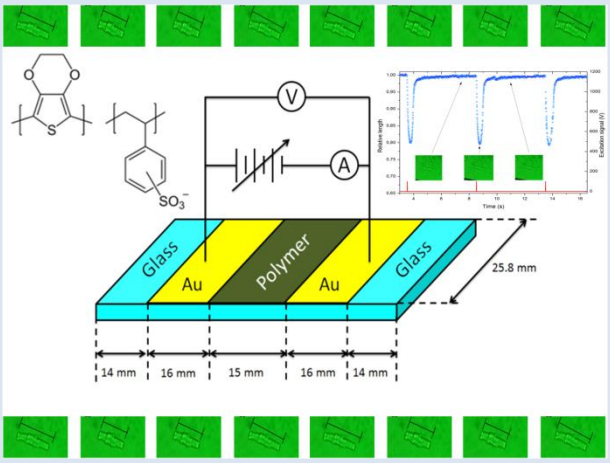
www.rlmm.org

ELECTRICAL CHARACTERIZATION AND ELECTROGENIC CELL STIMULATION USING A CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE BASED ON PEDOT:PSS/PVA/EG

José Suárez-Vargas[1], Marbely Calderón[1], Werner Brämer-Escamilla[1], Sarah Briceño[1], Iván Sánchez[1], Pura Bolaño[2], Carlo Caputo[2]*

1: Km 11 carretera Panamericana, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Física, Caracas 1020-A, Venezuela. 2: Km 11 carretera Panamericana, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Biofísica y Bioquímica, Caracas 1020-A, Venezuela.

**e-mail: jjsuarez@ivic.gob.ve*



ABSTRACT

Modern microelectrode arrays are being developed with emergent materials and approaches that provide properties superior to conventional metallic and inorganic semiconductor based electrodes. Newer materials include conducting polymers, nanotubes and graphene-based films. Here we propose a composite mixture with controlled electrical properties based on the p-type conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). To improve the biocompatibility and conductivity of the material, we added a combination of the polar organic compound ethylene glycol (EG), the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyvinyl alcohol (PVA). Using these mixtures, we fabricated films to interface electrical stimuli with rodent skeletal muscle fibers and ventricular cardiomyocytes. We demonstrated strong contractile responses and excellent biocompatible cell coupling with polymer-based films.

Keywords: conductive polymers, biosensors, electrogenic cells.

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ESTIMULACIÓN DE CÉLULAS ELECTROGÉNICAS USANDO EL POLÍMERO CONDUCTOR PEDOT COMBINADO CON PEDOT:PSS/PVA/EG

RESUMEN

Arreglos de microelectrodos modernos están siendo desarrollados con materiales y enfoques emergentes que proporcionan propiedades superiores a los electrodos basados en semiconductores metálicos e inorgánicos convencionales. Estos nuevos materiales incluyen polímeros conductores, nanotubos de carbono, películas basadas en grafeno, etc. En este trabajo proponemos un compuesto con propiedades eléctricas controladas usando el polímero conductor tipo p Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado con poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS). Con el fin de mejorar la biocompatibilidad y la conductividad del material añadimos una combinación del compuesto orgánico polar glicol etileno (EG), el dodecil sulfato de sodio tensoactivo (SDS) y el alcohol de polivinilo (PVA). Usando estas mezclas fabricamos películas para construir interfaces eléctricas y estimular dos tipos de células biológicas electrógenicas. Nuestros resultados muestran fuertes respuestas contráctiles de las fibras musculares esqueléticas y cardiomiocitos ventriculares de ratas, así como un excelente acoplamiento biocompatible de las células tras la excitación usando las películas basadas en polímeros.

Palabras Claves: polímeros conductores, biosensores, células electrogénicas

1. INTRODUCTION

Implantable tissue electrodes for delivery of precise stimulating signals, as well as for recording electrophysiological responses, have advanced clinical and fundamental research on heart, brain, cochlear, retina, and other tissues [1-3]. The advent of microelectrode arrays (MEAs) has produced fundamental advances in our understanding of electrophysiological function and microelectrode functionality, especially in brain and neuronal tissues [4,5].

The desire for less intrusive and damaging recording techniques and the advances in microelectronic devices during the last two decades have prompted a strong interest in merging biological elements with electronic devices by creating hybrid interfaces called *bioelectronic systems* [6,7].

The composite Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT – a conductive polymer, has been used for many technological applications in the burgeoning microelectronics industry, including sensing devices, touch-screen monitors, organic transistors, and photovoltaic applications [8]. Organic conductors, like PEDOT, have also been employed in sensor and actuators in biological systems [9]. There are advantages of PEDOT over metallic and inorganic semiconductor-based devices, the primary one being the inherent biocompatibility of organic materials with biological cells. Also, the mechanical plasticity and soft-matter nature of polymers allow them to be adaptable to different tissue morphologies without severely damaging cell structure and function. This aspect has been exploited in the design of drug delivery systems, chemical actuators, and organic artificial ion pumps for signal regulation in neurons [10].

Application properties of PEDOT have been improved by adding the polyelectrolyte poly(styrenesulfonate), PSS, producing a water-soluble polymer with high conductivity and very good film formation properties. In this work, we show that the addition of ethylene glycol (EG) to the PEDOT-PSS film surface can enhance transmission of stimuli to *in-vitro* cells. We report the electro-mechanical activity of rodent striated muscle cells stimulated by our polymer films.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Preparation of chemical solutions

We used two commercial aqueous solutions of PEDOT-PSS to fabricate the films:

1. ORGACON HBS5^{TM} with the following characteristics: composition: % PEDOT:PSS = 1.1; Superficial Electrical Resistance (SER) < 100 ohm/sq. This product was purchased from ITO America Corporation: **(PEDOT 1)**.

2. PEDOT-PSS (Sigma-Aldrich) composition: PEDOT content = 0.5 wt. %, PSS content = 0.8 wt. %; concentration = 1.3 wt % dispersion in H_2O; conductivity 1 S/cm. **(PEDOT 2)**.

The organic compounds used to improve surface stability and films conductivity were ethylene glycol (EG): 25% (v/v) solution) and poly(vinyl alcohol) (PVA 140.00), Sigma Aldrich and Himedia, respectively. SDS and PEG were purchased from Merck.

Mixing procedures for the different PEDOT composites were as follows:

1. PEDOT:PSS + SDS (Sodium dodecyl sulfate): 1 g of SDS was added to 5 ml of PEDOT:PSS producing a 20 % m/v solution. The mixture was agitated magnetically in a reflux system for 24 h at 50 °C and 200 rpm.
2. PEDOT:PSS + PEG (Polyethylene glycol): 0.5 g of PEG was diluted in 1 ml of PEDOT:PSS, producing a 50 % m/v solution. The mixture was agitated magnetically in a reflux system for 3 h at 32.8 °C and 100 rpm.
3. PEDOT:PSS + EG (ethylene glycol) + PVA (polyvinyl alcohol): PVA was dissolved in EG in a ratio of 2:1 at 80 °C for 30 min and stirred with a magnetically driven paddle in a reflux system at 60 rpm. The final concentration of PVA in the formulation was 10% (w/v). The resulting PVA+EG solution was then mixed with one of the above described versions of PEDOT:PSS, and an aqueous solution of PEDOT-PSS:EG:PVA (2:2:1) was formed while being magnetically stirred at 100 rpm in a reflux system at 32 °C for 4 h.

©2015 Universidad Simón Bolívar

2.2 Deposition of gold electrodes by thermal evaporation

Conventional Corning glass substrates of size 75 mm x 25.8 mm were inserted into a vacuum chamber where first chromium and then gold were successively heated until they evaporated and deposited on the non-protected sections of the glass, leaving two rectangular strips of well-structured gold electrodes. A very thin chromium layer was added in order to improve adherence of the gold to the glass. The geometric configuration of the electrodes and polymer area are detailed in Figure 1 below:

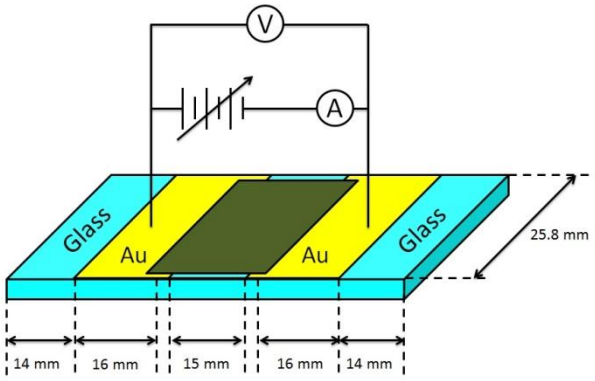


Figure 1. Geometric configuration of the gold electrodes and polymer film area and setup configuration for the electrical test on the film.

2.3 Glass surface cleaning and Spin Coating

Prior to PEDOT deposition, the glass slides with the gold electrodes were cleaned and dried by sonication in acetone and methanol for 10 min each. Then glass substrates were bathed in *Piranha* solution (H_2SO_4:H_2O_2= 3:1) for 15 min at 100 °C, rinsed in de-ionised water for 5 min and dried with pressured nitrogen gas. Finally, the cleaned substrates were heated in a conventional oven for 20 min at 85 ºC to remove moisture. This procedure removes any organic residues and makes the glass surfaces highly hydrophilic. The films of conducting polymer composite were formed on the substrates by spin coating: The PEDOT-PSS+EG+PVA solution was deposited in excess on the glass substrate and spun in a range of speeds from 1000 rpm to 5000 rpm for two minutes. This created a uniform transparent film over the area between the gold electrodes and in full contact with them. Finally, the film was dried in an oven for two hours at 60 °C. Our techniques of film formation and treatment followed standardized procedure [10].

The thickness of the resulting films was measured using a Sloan Dektak surface profile measurement system, model 900050. The procedure consisted of scratching the surface of the films with another glass of a defined width and creating a pattern of consecutive grooves then cleaning the scratched surface with alcohol. Using the profiler head the scratched surface was analyzed. We averaged the height of the film between several consecutives grooves. This average was reported as the sample average thickness used in the measurement of the conductivity of the films.

2.4 Conductivity measurement and frequency response

We used the standard two-probe method to measure the film surface electrical resistivity [11,12]. We used a Keithley 2400 source-meter interfaced with a computer and controlled with a LabView program. A voltage sweep was performed, and current flow between the contacts was measured. Copper threads were attached to the gold electrodes using indium solder. Film and gold electrode geometry were fixed and connected to the voltage source as shown in Fig. 1. Spin coating speed was used to control film width, and PEDOT/PVA/EG concentration and polarization voltage were other control parameters.

For the frequency response determination of the PEDOT films, we used a data acquisition card (PCI-2517 from Measuring Computing) and Matlab to generate harmonic signals of increasing frequency. A standard carbon resistor was added in series to the film to limit current flow.

It is important to mention that the measures reported in figures 3 to 5 were obtained from a single record. However, we performed these experiments many times for all the films and we observed the same behavior.

2.5 Electrogenic cell dissociation

We used two different dissociated cell types sourced from lab animals raised at our institute vivarium and followed the institute's bioethical research guidelines.

Adult Sprague-Dawley rats between 200-250 g were anaesthetized with sodium thiopental and operated to remove the hearts. The organs were immediately put into a Langendorff perfusion apparatus as described previously [13]. The hearts were perfused

©2015 Universidad Simón Bolívar

by a combination of physiological solution and type 2 collagenase to dissociate the cells from the tissue. Finally, the ventricular cardiomyocytes were separated by centrifugation.

Mouse muscle fiber cells were dissociated from the *flexor digitorum brevis* (FDB) from our institutional strain, IVIC-NMRI. The mice were of 6 weeks old and weighed 31-36 g. The mice were killed by cervical dislocation, and the FDB muscles were extracted from the back legs surgically. Myocytes were enzymatically dissociated as described in the literature [14,15].

Single cell type isolation, (cells obtained by primary culture) was verified by optical inspection for each desired cell type, i. e., ventricular cardiomyocytes and peripheral skeletal fibers.

2.6 Electrophysiology experiments

The experimental setup to introduce a stimulus signal using the PEDOT films as delivery interfaces consists of two external stimulators (see Fig. 2 below). A current generator (Isostim A320) delivered square current pulses ranging in amplitude from 100 nA to 10 mA. A voltage generator (Grass SD9) generated square pulses of amplitude between 0.2 V and 100 V. They were connected in cascade, where the current stimulator is attached to the data acquisition system (Digidata, Molecular Devices) for control and synchronization of response acquisition. The voltage generator introduced the stimulus to the cells via the PEDOT films. Pulse width was varied between 2 ms and 4 ms through a frequency range of 2 Hz to 5 Hz. The size of the pulses was set on 80 V for cardiomyocyte and 18 V for muscle fibers. These parameters were taken from the literature [14-18].

The cardiomyocites were confirmed to be quiescent in culture prior to external stimulation. The cell solution was contained within a well that was constructed with a small (1 cm diameter) O-ring attached with Vaseline (a water-impermeable petrolatum gel) to the top of the polymer film. There was no physical contact between the gold electrodes and the cell solution. The cell solutions contained approximately 80 cells in 250 µl of physiological solution with the following reactant concentrations: NaCl=140 mM, KCl=5.4 mM, $MgCl_2$=1 mM, NaH_2PO_4=0.33mM, CaCl=1mM, glucose=10mM, Hepes=10mM.

Electrical activity of the cells was quantified with the set-up shown in Figure 2. Mechanical contractility was measured by recording a video of the cell motion using a CASIO Exilim EX-FC100 camera with capacity to record at 30 and 210 frames per second. Then image analysis was used to obtain the frequency and strength of contraction of the cells. An algorithm to calculate cell length in pixels was applied to each frame of the recording of the cell during the stimulation cycle. Cell length was then tracked in time using the temporal resolution of the frame rate set on the camera. With this information we created the temporal figures reported in Figures 6 and 7. It is important to mention that the measures reported in both figure 6 and 7 were obtained from a single record. However, we performed these experiments many times for both types of cells and we observed the same behavior.

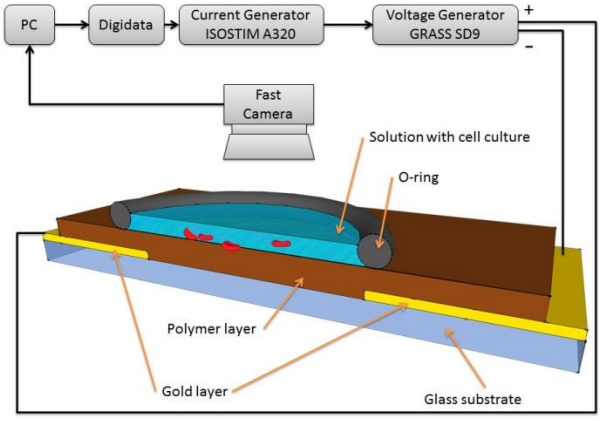


Figure 2. Experimental setup for excitation and measurement of the contractile response of the electrogenic cells (cardiomyocytes and muscle fibers). The excitation was delivered through the conducting polymer films only.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Electrical characteristics

We measured the current-voltage (I-V) characteristic to assess the ability of the various films to sustain their conductivity and capacity to deliver current by varying the excitation voltage. Initially, PEDOT 2 was mixed in a ratio 5:1 with SDS. This surfactant has the ability to increase the attachment of the PEDOT on the glass surface as well as increase its intrinsic conductance. Using five different films widths from 130 nm to 390 nm, we obtained the average conductivity for this composite to be 380 +/- 50 S/m. Different widths were

©2015 Universidad Simón Bolívar

obtained by varying the velocity of the spin coater.

It has been shown [19-22] that the addition of polar solvents helps to improve the electrical characteristics of conducting polymer films. In our experiments, we systematically added different combinations of solvents and evaluated the effects on the resulting films. Figure 3 shows the comparative effects the addition EG and SDS had in the I-V characteristics.

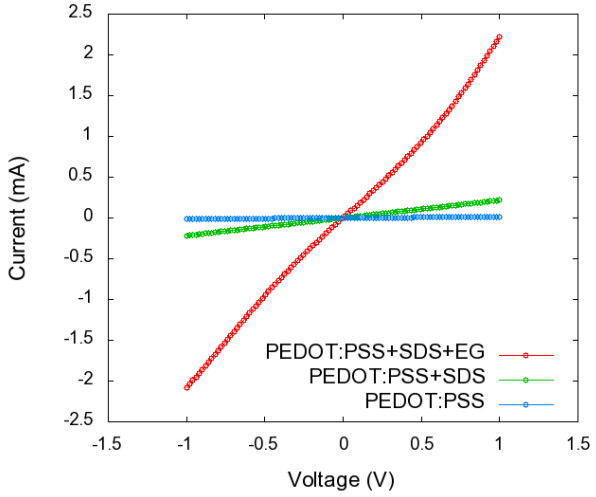


Figure 3. I-V characteristic of PEDOT 2 films with the addition of surfactant SDS and polar solvent EG at a single spinning speed (1000 RPM).

The mixture procedure of adding SDS and EG is detailed in Section 2.1. The addition of SDS increases the conductance of the films slightly; the addition of EG increases film conductance two-fold. Table 1 contains the computed values of the conductance for each case illustrated in Fig. 3.

Table 1. Relation between mixture and film conductance for the polymer mixtures of Fig. 3.

PEDOT:PSS + solvents	*Conductance (S)*	*Conductivity (S/m)*
PEDOT 2	0.13144200e-4 +/- 2e-13	28 +/- 6
PEDOT 2+SDS (20%)	2.16672000e-4 +/- 4e-12	330 +/- 50
PEDOT 2+SDS+EG (20%)	20.26980 e-4 +/- 1e-9	3400 +/- 600

Because the conductive polymer films are going to be used as excitation delivery media for biological cells, we were interested in testing the stability properties of the electrical characteristics when the films are subjected to high amplitude and changing stimulus voltages. Figure 4 shows how conductance stability is degraded with increasing driver voltage. The results for the PEDOT:PSS+SDS composite are shown in Figure 4(a), the PEDOT:PSS+PEG in Figure 4(b). The nearly constant conductance throughout the driver voltage range of the polyethylene glycol composite, compared to the SDS composite, is clearly demonstrated.

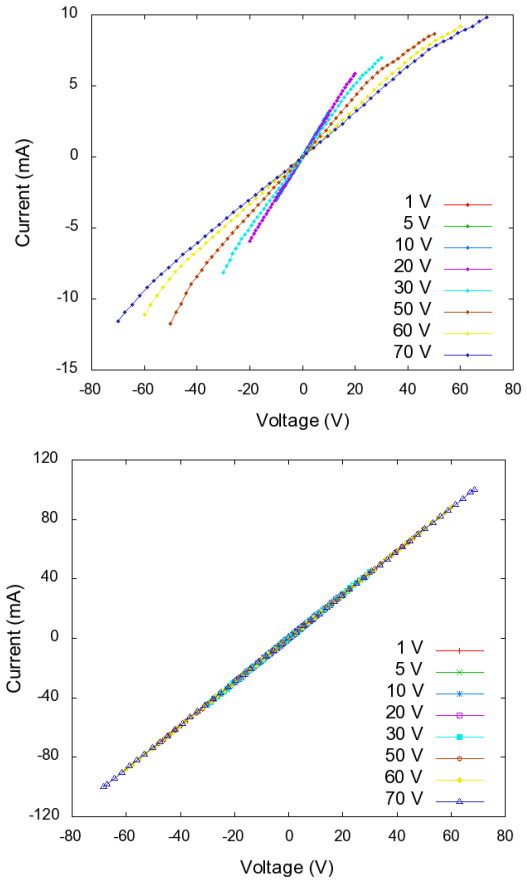


Figure 4. (a) Degradation of the conductance of the film made with PEDOT:PSS+SDS when the polarization voltage is highly increased. (b) Conductance stability for the film made with PEDOT:PSS+PEG and increasing polarization voltage.

Because of its good adhesion properties, the hydrogel poly(vinyl alcohol) is highly resistant to solvents, oil, and grease [23-25]. Figure 5 shows conductance as a function of PVA concentration and EG concentration. We used PVA to strengthen the adhesive properties of the films and added EG to

counter the strong insulating property of PVA.

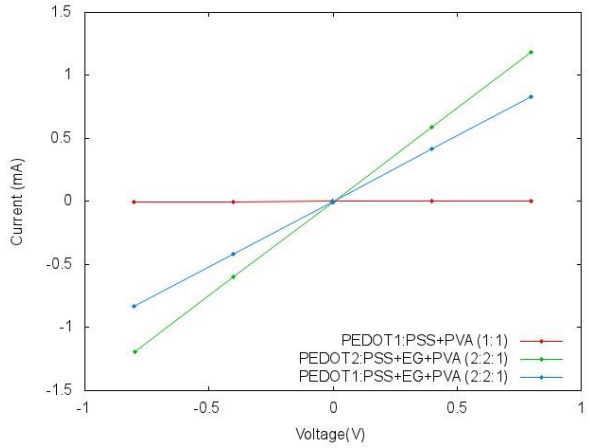


Figure 5: I-V curves of the polymer films showing improved conductance by adding EG and PVA to PEDOT 1 (red) and PEDOT 2 (green).

Table 2. Relation between mixture and film conductance for the polymer mixtures of Fig. 5.

PEDOT:PSS + solvents	*Conductance (S)*	*Conductivity (S/m)*
PEDOT 1+ PVA	0.553e-8 +/- 2e-11	4.60e-3 +/- 2e-5
PEDOT 2 + EG + PVA	1.04273e-3 +/- 4e-8	63.8 +/- 0.3
PEDOT 1 + EG + PVA	1.48486e-3 +/- 2e-8	432 +/ -3

The improvement of the conductivity on PEDOT films by the introduction of EG and PEG has been reported in [19]. This combination makes the composite water-insoluble, and it is suggested that an increase in inter-chain interaction and chain transformation from the benzoid to the quinoid structure occur following EG and PEG addition. The transformation of the resonant structure suggests a conformational change of the PEDOT chains from the coil structure into expanded-coil or linear structure. In the reference [19], the authors propose that the driving force for the conformational changes in the PEDOT chains is the interaction between the dipole of one polar group of the organic compounds and the dipoles or the charges on the PEDOT chains that produce the enhanced conductivity.

The last electrical characterization performed was the frequency response of the films. It is important, especially with the aim of building more complex devices, to know the spectral characteristics of film-based conductive polymers. We subjected several films combined with common carbon electrical resistors to a frequency-varying source of constant-amplitude sinusoidal signals. We obtained a constant response of the polymer films to the change of frequency in the indicated range. This response is typical for linear ohm's-law resistors, hence our films can be modeled by this basic electrical device. Frequency responses were evaluated up to 1 kHz since the typical response and activation times of biological cells do not exceed that frequency [26,27].

3.2 Physiological measurements

To perform this experiment we deposited a fixed amount of physiological solution with cells into the O-ring and left the cells to accommodate and adjust to their new environment for 6 hours before the measurements began. In Figure 6 we show that the transmission of the excitation pulse by the film PEDOT:PSS+EG+PVA with concentration as shown in Figure 5, was delivered successfully achieving a strong response in the excitable cardiac cell. The figure plots the relation between the relative lengths of the cell during maximum contraction (insert picture). This contractile motion (blue curve) is in full synchrony with the excitation signal (red) delivered exclusively through the conductive polymer film.

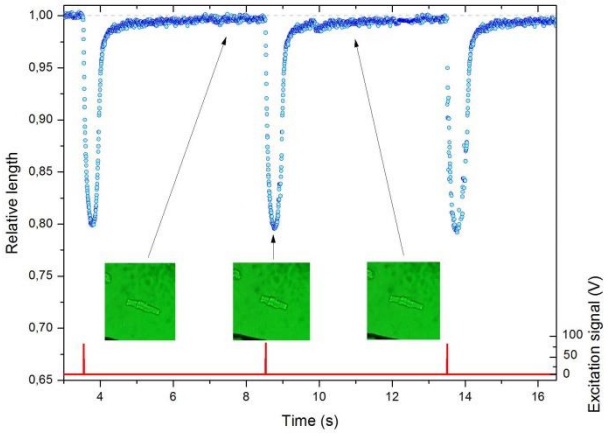


Figure 6. Cardiomyocyte contraction in response to PEDOT+EG+PVA film excitation. The excitation voltage (red spikes) used for cardiomyocyte was 80 V in amplitude and 4 ms in width.

Next in Figure 7, we show the same experiment but changing the excitable cells only. This time we used

muscle fibers FBD and obtain a very similar response as for the cardiomyocytes. The insert pictures show different instants while the cell are performing a full contraction motion, and their contractility motion (blue curve) measured as a relative size change, is again in full synchrony with the excitation signal (red) being delivered only through the conducting polymer.

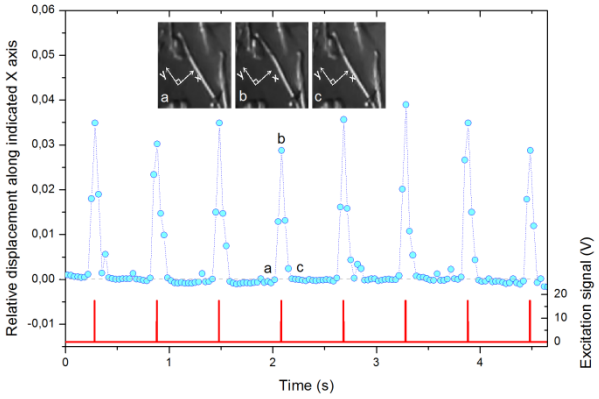


Figure 7. Skeletal muscle fiber contraction in response to PEDOT+EG+PVA film excitation. The excitation voltage (red spikes) used for muscle fibre was 18 V in amplitude and 4 ms in width.

4. CONCLUSIONS

We have shown that the conducting polymer PEDOT can be combined with a diverse mixture of composites in order to improve its conducting and bio-sensing-actuation capacities. We showed the specific construction of simple films for biosensing applications and their use in real biological experiments. In particular, we showed that the addition of the polar organic compound EG, polyvinyl alcohol, and PEG greatly improve film conductance in a biological environment.

It is important to note here that our films were reusable. A single stimulation film was reused in two or three experiments before showing signs of degradation in consistency and homogeneity. Only the PEDOT:PSS+EG+PVA compound was used in the biological experiment. Room for improvement in biosensor technology remains regarding longer duration times in harsh biological environments. Our demonstration of a PEDOT film biosensor/actuator with excellent conductance is a good base to build upon for future applications, including new drug testing in diseased-cell environments.

In order to have a more accurate representation of the contractility signals it is necessary to perform a greater number of experiments than those reported in figures 6 and 7 above. However we can attest that the phenomenon is very robust and repeatable as we observed in other experiments that are not reported here. The same can be said of the conductivity measures reported in figures 3 to 5, where the plots represent a single film measurement, however again we did many more conductivity tests that were not included in this report.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported under IVIC project N° 448: "Nonlinear dynamics in biological and technological systems". Our thanks to Dr. Em Ward for reviewing the manuscript.

6. REFERENCIAS

[1]. Sheffler LR, Chae J. Muscle Nerve (2007) 35(5):562e90.

[2]. Peterman MC, Bloom DM, Lee C, Bent SF, Marmor MF, Blumenkranz MS, and Fishman HA. Investigative Ophthalmology & Visual Science (2003) 44(7):3144.

[3]. Wilson BS, Dorman MF. IEEE Sensors J. (2008) 8(1):131e47.

[4]. Pine J In: Taketani M, Baudry M editors. Advances in network electrophysiology using multi-electrode arrays. New York: Springer; 2006.

[5]. Nicolelis M. Methods for Neural Ensemble Recordings". CRC Press, Boca Raton, Florida, 2008.

[6]. Fromherz A, Offenhausser A, Vetter T, Weiss J. Science (1991) 252(5010):1290.

[7]. Fitzgerald DA. The Scientist (March, 2002) 16(6):38.

[8]. Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds JR. Advanced Materials (2000) 12(7):481.

[9]. Berggren M, Richter-Dahlfors A. Advanced Materials (2007) 19:3201.

[10]. Isaksson J, Kjäll P, Nilsson D, Robinson N, Berggren M, Richter-Dahlfors A. Nature Materials (2007) 6:673.

[11]. Knickerbocker C, Koon D. Review of Scientific Instruments, (1992) 63:207-210.

[12]. Schoder DK, Semiconductor material and device characterization. Wiley, (2006).

[13]. Skrzypiec-Spring M, Grotthus B, Szelag A, Schulz R. Journal of Pharmacological and Toxicological

©2015 Universidad Simón Bolívar

Methods (2004) 45:111.

[14]. Carroll SL, Klein M, Schneider MF. American Journal of Physiology (1995) 269:C28.

[15]. Capote J, Bolaños P, Schuhmeier RP, Melzer W, Caputo C. The Journal of Physiology (2005) 564(2):451.

[16]. Simon BJ and Schneider MF. Biophysical Journal 54, (1988) 1159–1163.

[17]. Jong DS, Pape PC, Baylor SM & Chandler WK. Journal of General Physiology 106, (1995) 337–388.

[18]. Simon BJ, Klein MG & Schneider MF. Journal General Physiology 97, (1991) 437–471.

[19]. Ouyanga J, Xua Q, Chua C, Yanga Y, Lib G, Shinar J. Polymer (2004) 45:8443.

[20]. Wang T, Qi Y, Xu J, Hu X, Chen P. Applied Surface Science (2005) 250:188.

[21]. Xiong S, Zhang L, Lu X. Polym. Bull. (2013) 70:237.

[22]. Jimison L, Hama A, Strakosas X, Armel V, Khodagholy D, Ismailova E, Malliaras G, Winther-Jensen B, Owens R. Journal of Materials Chemistry (2012) 22:19498.

[23]. Khan D, Sayyad M. Second International Conference on Computer Research and Development IEEE (2010):535

[24]. Sahmetlioglu E, Yuruk H, Toppare L, Cianga I, Yagci Y. Polymer International (2004) 53:2138.

[25]. Jiang L, Jun H, Hoh Y, Lim J, Lee D, Huh J. Sensors and Actuators B (2005) 105:132.

[26]. Pandit S, Clark R, Giles W, and Demir S. Biophysical Journal (2001) 81:3029.

[27]. Bouchard R, Clark R, and Giles W. Circulation Research (1995) 76:790.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

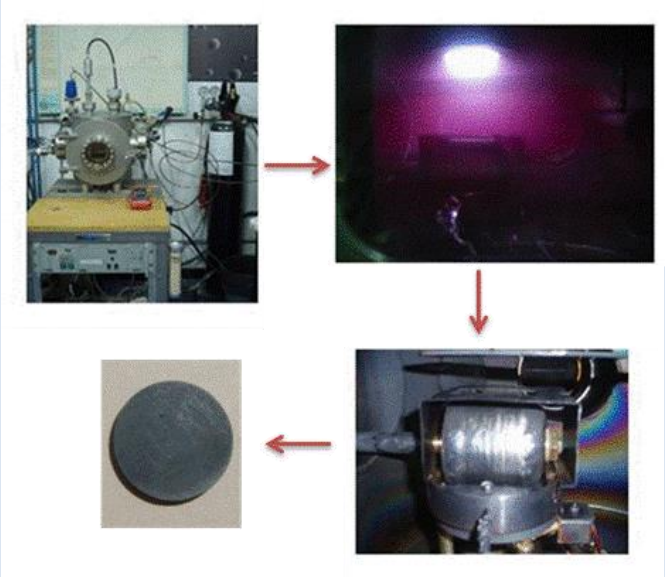
ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS METAL-POLÍMERO: Fe/PCL

Joszaira Lárez[1], Carlos Rojas[1], Luis Cortina[1], María Cristina Hernández[2]*

1: Centro de Física Experimental del Sólido. Laboratorio de Física de Superficies. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Paseo Los Ilustres, Los Chaguaramos. AP 20513, Caracas 1020-A. Venezuela.

2: Grupo de Materia Condensada y Sistemas Complejos. Laboratorio de Física Experimental del Sólido. Departamento de Física. Universidad Simón Bolívar. Valle de Sartenejas, Baruta. AP 89000, Caracas 1080-A. Venezuela.

**e-mail: jlarez@fisica.ciens.ucv.ve*



RESUMEN

En el presente trabajo presentamos un novedoso sistema para la elaboración de nanocompuestos metal-polímero, estructurados como nanopartículas embebidas en una matriz polimérica. Para la elaboración de tales muestras se diseñó y construyó un dispositivo termo-mecánico, adaptado a una cámara de Pulverización Catódica con Magnetrón DC, para fundir polímeros "in situ" e incorporarles partículas metálicas. El dispositivo consta de un recipiente metálico calentado mediante una resistencia eléctrica y de un cilindro rotante, impulsado por un motor paso a paso con control computarizado, que expone el polímero fundido al material pulverizado por el magnetrón. Se reportan los resultados obtenidos al pulverizar Fe metálico sobre Policaprolactona fundida. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que bajo las condiciones de trabajo usadas, con nuestro método se logra incorporar en el polímero nanofilamentos de Fe metálico con valores promedio de 150 nm de largo y 21 nm de espesor.

Palabras Claves: Pulverización Catódica, Nanofilamentos, Polímeros

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES METAL-POLYMER: Fe/PCL

ABSTRACT

A novel system for the preparation of nanocomposites metal-polymer, structured as nanoparticles embedded into a polymer matrix is presented in this work. For the preparation of such samples it was designed and built a thermo-mechanical device, adapted to a DC magnetron sputtering chamber, in order to melt polymers "in situ" and to incorporate into them metallic nanoparticles, generating in this way metal-polymer nanocomposites. The device consists of a metal container heated by an electrical resistor, and of a rotating cylinder, driven by a step motor with computer control, which exposes the melted polymer to the material sputtered by the magnetron. We report the results obtained by sputtering metallic iron on Polycaprolactone as the polymer melt. The results allow us to conclude that, with our method one can incorporate into the polymer nanowires of metallic iron with average values of 150 nm long and 21 nm thick.

Keywords: Sputtering, Nanowires, Polymers

Recibido: 17-01-2014 ; **Revisado:** 15-03-2014

Aceptado: 26-04-2014 ; **Publicado:** 20-05-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 78-85

1. INTRODUCCIÓN

La elaboración y caracterización de nanosistemas ha despertado el interés del mundo científico-tecnológico en los últimos años debido a la observación de las novedosas propiedades que presentan dichos sistemas en comparación con las de los materiales convencionales, lo cual plantea su uso en numerosas aplicaciones donde se aprovechan sus propiedades químicas, mecánicas, ópticas, magnéticas y de transporte para el diseño y fabricación de nuevos catalizadores, sensores y dispositivos de registro magnético [1]. Los nanosistemas metálicos presentan gran interés, sobre todo por sus propiedades conductoras, magnéticas y ópticas. En particular, en los sistemas nanoestructurados donde la matriz es un polímero en el que se incluyen partículas de una fase metálica, la interacción entre ambas fases puede modificar las propiedades dieléctricas, ópticas y mecánicas del polímero.

En la elaboración de nanocompuestos metal-polímero se han desarrollado una variedad de métodos, la mayoría de los cuales son de naturaleza química, tales como la precipitación a partir de precursores organometálicos en presencia de polímeros, la síntesis crioquímica y la pirólisis de precursores organometálicos [2]. La mayoría de los sistemas elaborados mediante estos métodos corresponden a metales nobles en polímeros transparentes con el objeto de aprovechar sus propiedades ópticas, sin estudiar el cambio en las propiedades dieléctricas del polímero. También se han sintetizado nanopartículas de metales ferromagnéticos, estabilizadas por la presencia de polímeros [3], pero sin hacer énfasis en el efecto de las nanopartículas sobre las propiedades del polímero, tales como posibles modificaciones de su cristalinidad o el cambio en la temperatura de transición vítrea (Tg). Los polímeros constituyen matrices particularmente interesantes por la gran variedad de características que pueden presentar, las cuales pueden verse alteradas por la presencia de las nanopartículas embebidas en ellos, al restringirse la movilidad de las cadenas poliméricas [4].

El objetivo de este trabajo es el de desarrollar un método de naturaleza física para elaborar nanosistemas metálicos e incluirlos en una matriz polimérica para obtener así nanosistemas en estado sólido. El polímero con el cual trabajamos es la Policaprolaptona o PCL $(C_6H_{10}O_2)_n$, en particular usamos PCL de un peso molecular promedio en número de 10000 g/mol e índice de polidispersión de 1,4. La PCL es un polímero biodegradable, biocompatible y semicristalino, el cual presenta una temperatura de fusión (Tm) entre 59 y 64 ºC dependiendo de su contenido cristalino y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -60 ºC. Es un poliester alifático sintético, el cual se produce por la polimerización de un anillo abierto de la ε-caprolaptona [5]. Debido a su baja razón de degradación la PCL tiene aplicaciones en dispositivos de liberación controlada de fármacos o en filamentos de suturas. Por su biocompatibilidad y por su habilidad de formar mezclas compatibles y co-polímeros con un amplio rango de otros polímeros, la PCL ha expandido su campo de aplicación. Muchas de estas aplicaciones están relacionadas con la ingeniería de tejidos, tomando ventaja de su tiempo de degradación, aunque para este tipo de aplicaciones la principal ventaja es su baja temperatura de fusión. El hierro es un metal ferromagnético, cuyas propiedades en bulto son bien conocidas, no así sus propiedades como nanosistema. La combinación de ambos materiales, Fe y PCL, podría resultar en un material compuesto con propiedades interesantes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El método de elaboración de nanocompuestos utilizado se inspira en la técnica conocida como "Evaporación al Vacío sobre Líquidos en Movimiento" (VERL) [6], método en el que en una cámara de vacío se evapora un metal en presencia de un gas enrarecido para formar nanopartículas, las cuales se incorporan a un líquido en movimiento dentro de la cámara, usualmente un aceite de muy baja presión de vapor, como el usado en bombas difusoras, para evitar la evaporación del líquido durante el proceso. De esta manera se logra formar una suspensión de nanopartículas en líquidos, que en el caso de que las partículas sean ferromagnéticas y estén suspendidas en el líquido en muy alta concentración, esta suspensión constituye un ferro-fluido. Como nuestro interés es el de incorporar las nanopartículas no en líquidos sino en polímeros sólidos, decidimos fundir el polímero dentro de la cámara y ponerlo en movimiento para incorporar en él las nanopartículas y posteriormente dejarlo solidificar. Además, queremos que la cantidad de material incorporado en la matriz polimérica sea pequeña, de manera tal que las características

©2015 Universidad Simón Bolívar

básicas del polímero particular se conserven, tratando de generar mejoras o añadiéndole nuevas propiedades a un bajo costo.

En nuestro caso, las partículas se generan mediante pulverización catódica en una cámara dotada de un magnetrón DC con cátodo circular de 2 pulgadas de diámetro. Para fundir el polímero dentro de la cámara de pulverización catódica, se fabricó un recipiente metálico, el cual se calienta mediante una plancha eléctrica en contacto con él, alimentada desde el exterior de la cámara con un transformador variable, con lo que se alcanzan temperaturas de hasta 200 °C en vacío, medidas con un termopar fijado al recipiente. Mediante un pasamuros de rotación colocado en una de las bridas laterales de la cámara, desde el exterior de la misma se hace rotar un cilindro metálico colocado en su interior, de 5 cm de diámetro por 6 cm de largo, de manera tal que éste sumerge su parte inferior en el polímero fundido, impregnando su superficie con el mismo y trasladando una capa del material fundido hacia la parte superior, donde es expuesta al material pulverizado por el magnetrón a través de una ventana rectangular de 2,0cm x 5,5cm. La pulverización catódica se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: presión de trabajo (Ar) = $3x10^{-2}$ mbar, separación cátodo-substrato = 5 cm, voltaje cátodo-ánodo = 300-400 V y corriente iónica = 200 mA. En las figuras 1 y 2 se muestran respectivamente un esquema y una fotografía del montaje experimental desarrollado.

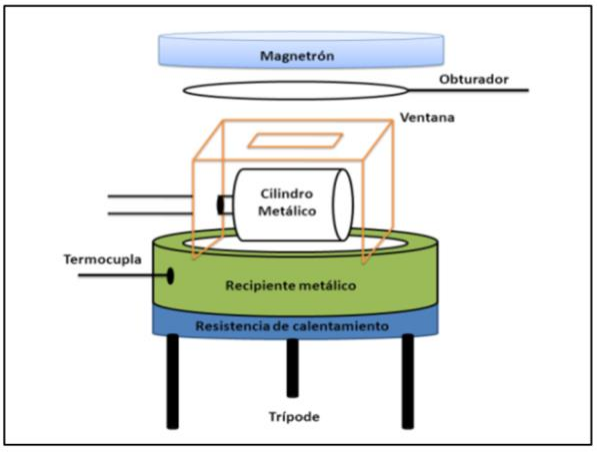


Figura 1. Esquema del Montaje Experimental.

La velocidad de rotación del cilindro, así como el tiempo total de exposición al material pulverizado, pueden fijarse mediante el uso de un motor paso a paso con control computarizado, el cual fue acoplado a la parte exterior del pasamuros de rotación mediante una correa de transmisión.

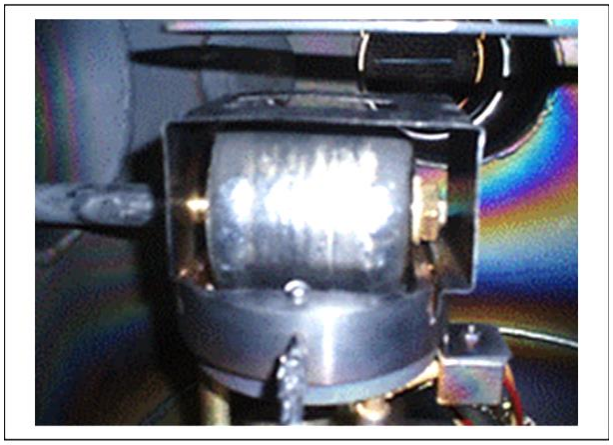


Figura 2. Fotografía del Montaje Experimental.

Para elaborar las muestras se carga el recipiente con unos 12 g de PCL y se evacúa la cámara para admitir Argón hasta alcanzar la presión de trabajo. Luego, se inicia el calentamiento del recipiente hasta que alcance los 70 ºC y el polímero se funda para entonces impartirle el movimiento de rotación al cilindro. Seguidamente se enciende el plasma aplicando un voltaje de unos 500 V, el cual luego se ajusta entre 200 y 300 V hasta obtener una corriente iónica estable de 200 mA, para entonces retirar el obturador, dándose inicio al proceso de deposición que incorpora en el polímero fundido el material pulverizado proveniente del cátodo.

Para la elaboración de las muestras reportadas en este trabajo se utilizó un cátodo de Hierro. Previamente se determinó el rendimiento de pulverización del cátodo en las condiciones de trabajo midiendo, mediante Microscopía Electrónica de Barrido, el espesor de películas depositadas sobre substratos de carbón colocados a 5 cm del cátodo, obteniéndose un rendimiento de 28 nm/min. Para incorporar el Fe a la PCL se utilizó una velocidad de rotación del cilindro de 0,2 rpm y un tiempo total de exposición de 4 horas. Una vez finalizado el proceso de deposición sobre el polímero fundido se deja de calentar el recipiente por lo que, al descender la temperatura, el polímero se solidifica. Se abre la cámara y se retira el polímero, fundiéndolo nuevamente en una estufa a presión ambiente, agitándolo hasta uniformizar su color. Al sacarlo de la estufa se solidifica de nuevo, constituyéndose en

©2015 Universidad Simón Bolívar

un material compuesto Fe/PCL a partir del cual se prepararon por fundición en moldes las muestras requeridas por los distintos métodos de caracterización a ser utilizados. La Figura 3 muestra una fotografía donde se aprecia el aspecto del material compuesto obtenido (de color gris oscuro) en comparación con el del polímero original (de color blanco), moldeados como discos para ser analizados mediante Difracción de Rayos X, Absorción de Rayos-γ y Espectroscopía Mössbauer.



Figura 3. Fotografía de discos de PCL y del material compuesto Fe/PCL.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

3.1 Composición del Nanocompuesto Fe/PCL

A partir del conocimiento del rendimiento de pulverización, del área de la ventana, del tiempo total de pulverización y de la masa de polímero utilizada, se puede estimar la composición de los materiales compuestos elaborados. Sin embargo es más confiable determinar esta composición en la muestra finalmente obtenida a partir de experimentos de absorción de Rayos-X o de Rayos-γ. Para ello utilizamos la radiación γ de 14,4 keV proveniente de una fuente de ^{57}Co normalmente usada para Espectroscopía Mössbauer, midiendo la atenuación que sufre la intensidad de la radiación γ por efecto fotoeléctrico en la muestra y comparándola con la atenuación correspondiente en una muestra patrón Fe/PCL de composición conocida, elaborada mediante la mezcla de hierro en polvo con PCL. De esta manera obtuvimos que la composición en peso del material compuesto elaborado es de 1% de Fe en PCL.

3.2 Difracción de Rayos X

Una vez finalizado el proceso de pulverización catódica, la muestra fue fundida nuevamente en una estufa convencional para así obtener discos de 21 mm de diámetro y 2 mm de espesor. La primera caracterización realizada a las muestras obtenidas, fue a través de la técnica de Difracción de Rayos X. Para ello utilizamos radiación Cu Kα en un Difractómetro Bruker D8 Advance operado a 45 kV y 20 mA, obteniendo el difractograma que se muestra en la Figura 4.

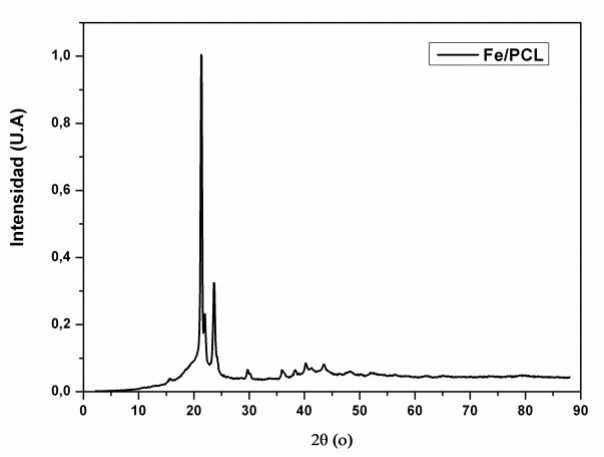


Figura 4. Difractograma de Rayos X de la muestra Fe/PCL.

Como comparación, en la Figura 5 presentamos los difractogramas de los componentes puros, Fe y PCL, normalizados a su pico más intenso respectivamente.

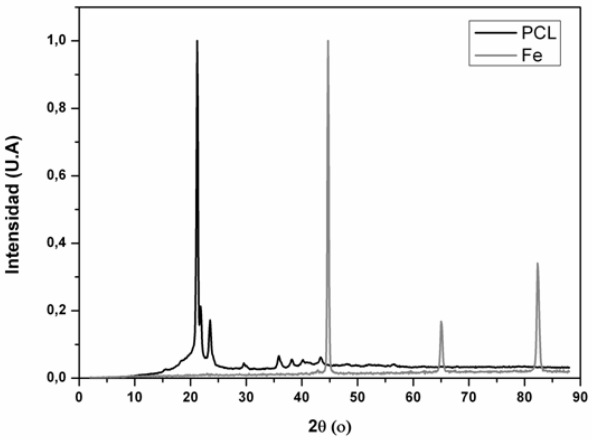


Figura 5. Difractogramas de la Policaprolaptona (PCL) y del Hierro metálico (Fe).

©2015 Universidad Simón Bolívar

Observamos que el difractograma del material compuesto Fe/PCL es indistinguible del de la Policaprolactona pura, material bastante cristalino, como puede notarse a partir de las reflexiones localizadas entre 20° y 45°. Las tres reflexiones del Fe, localizadas entre 45° y 85° no se distinguen en el material compuesto debido a la poca cantidad de hierro presente, por lo que no es posible estimar el tamaño de las partículas a partir del ensanchamiento de los picos de difracción correspondientes.

3.3 Espectroscopía Mössbauer

El material compuesto elaborado también fue analizado mediante Espectroscopía Mössbauer, aunque su bajo contenido de hierro (1%) limita las posibilidades de obtener espectros con una relación señal a ruido suficientemente alta como para realizar un buen ajuste de los mismos, a pesar de haber usado como absorbente cuatro discos de 2 mm de espesor. En la figura 6 comparamos de manera cualitativa el espectro obtenido a temperatura ambiente (curva superior, Fe/PCL 300K) con el obtenido a temperatura de nitrógeno líquido (curva inferior, Fe/PCL 77K) y con tres espectros de referencia obtenidos a temperatura de nitrógeno líquido, correspondientes respectivamente a polvos convencionales de hematita (Fe_2O_3 77K), magnetita (Fe_3O_4 77K) y hierro metálico (Fe 77K). El espectro de Fe/PCL a temperatura ambiente presenta una pequeña contribución (9%) correspondiente al sextete de hierro metálico, además de dos singletes; el primero (41%), correspondiente también a hierro metálico pero en estado superparamagnético, y el segundo (50%), más ancho, el cual pudiera corresponder a una distribución de óxidos de hierro, también en estado superparamagnético. Estos dos singletes se atenúan al bajar la temperatura hasta 77K, sin desaparecer del todo, apareciendo además un sextete de picos ensanchados centrados en la posición de los picos correspondientes a hierro metálico, con alguna contribución de picos centrados en la posición de los picos correspondientes a magnetita.

A partir de estos espectros deducimos que una fracción importante de las partículas de hierro metálico incorporadas a la matriz polimérica de PCL ha sufrido un proceso de oxidación, probablemente durante el refundido de las muestras. No esperamos que el proceso de oxidación del Fe ocurra durante la deposición del material pulverizado ya que ésta se realiza bajo una atmósfera de Argón de pureza ultra alta y previamente la cámara es purgada con dicho gas para garantizar la ausencia de oxígeno. Tal oxidación es muy posible que ocurra durante la preparación de las muestras para su caracterización mediante las diferentes técnicas usadas, ya que para ello el material se funde nuevamente, esta vez en presencia de aire a presión atmosférica, para llenar con él los moldes requeridos.

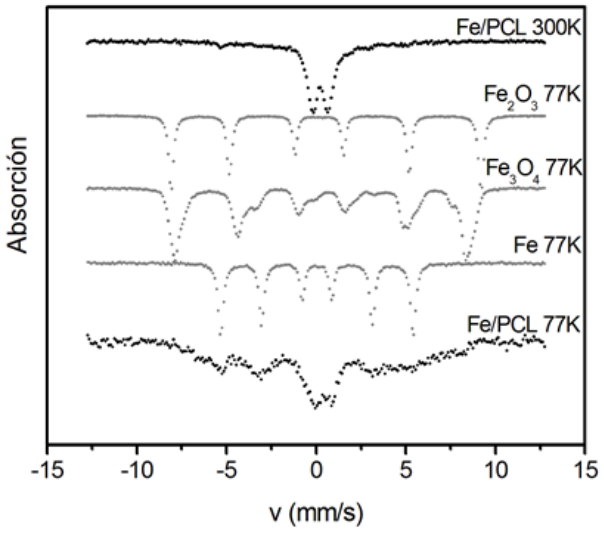


Figura 6. Espectros Mössbauer de Fe/PCL a 300K y a 77K (puntos negros) comparados con los de hematita, magnetita y hierro metálico a 77K (puntos grises).

El comportamiento observado al variar la temperatura es una clara indicación de que las partículas de Fe incorporadas al PCL, así como la fracción oxidada de las mismas, se comportan como un sistema superparamagnético, es decir, tenemos partículas lo suficientemente pequeñas como para formar monodominios en los que la dirección del momento magnético total de la partícula fluctúa a temperatura ambiente, congelándose a temperaturas bajas, según lo detecta la Espectroscopía Mössbauer.

A partir de los valores de los diámetros y masas atómicas de Fe y Ar, así como de la presión y temperatura del gas de trabajo, se puede estimar el camino libre medio de los átomos de Fe expulsados del cátodo. El valor obtenido es de 0,3 cm, menor que la separación cátodo-substrato de 5 cm, por lo que no se espera el paso directo de los átomos de Fe desde el cátodo hasta al substrato, esperándose más bien que éstos sufran muchos choques con los átomos de Ar antes de depositarse sobre la

©2015 Universidad Simón Bolívar

superficie del polímero fundido y pudieran encontrarse entre sí átomos de Fe en fase gaseosa, condensándose para formar nanopartículas que luego se depositen sobre la superficie del polímero fundido [7]. Los átomos y nanopartículas de Fe también pueden encontrarse entre sí al depositarse sobre la superficie del polímero, formando partículas de mayor tamaño, dependiendo de la velocidad de rotación que se le de al cilindro con el motor paso a paso.

3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para evaluar la morfología y tamaño de las partículas de Fe incluidas en PCL se recurrió a la Microscopía Electrónica de Transmisión, preparando cortes finos de la muestra mediante ultramicrotomía y utilizando para su observación un microscopio JEOL Modelo JEM 2010 de 200 kV. En las micrografías se observa que con nuestro método experimental, logramos obtener una estructura de filamentos de Fe embebidos en la matriz polimérica de PCL. La micrografía correspondiente se presenta a continuación:

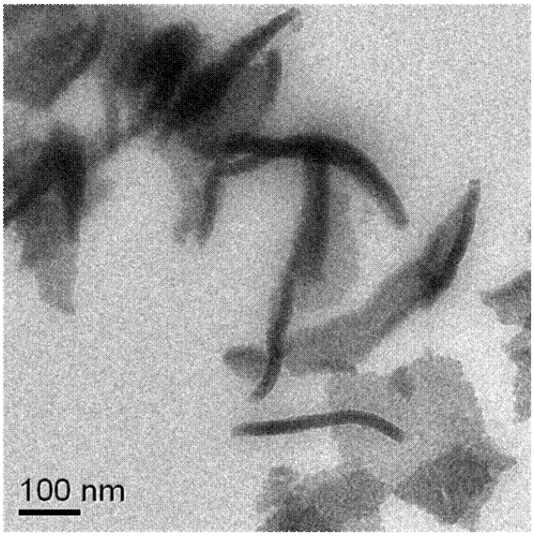


Figura 7. Microscopía Electrónica de Transmisión de Fe/PCL.

Por la diferencia de contraste identificamos en la micrografía al polímero en forma de fragmentos con un tono gris y la nanofase metálica se identifica como los filamentos negros presentes. A partir de imágenes como la de la figura 7 se obtuvo para los filamentos una longitud promedio de 153 nm y un grosor promedio de 21 nm, lo que da una relación de aspecto largo/grosor de aproximadamente 7.

Por supuesto, la observación de los nanofilamentos presentados no excluye la posible presencia de partículas de menor tamaño en el polímero.

En la figura 8 se presenta una imagen de alta resolución donde se puede apreciar un ordenamiento de planos cristalinos correspondiente a uno de los nanofilamentos de la figura 7.

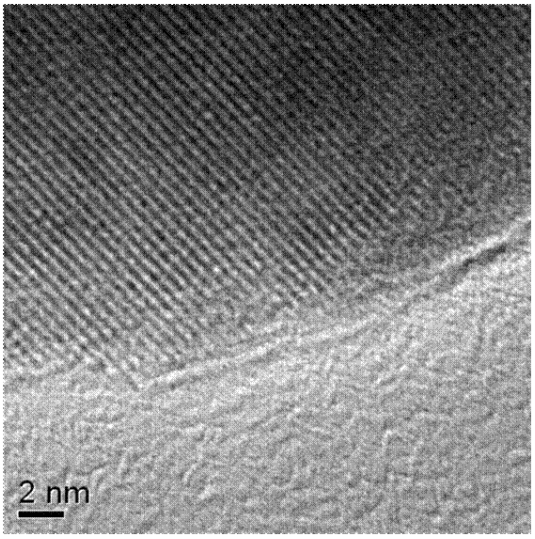


Figura 8. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de uno de los nanofilamentos.

La distancia interplanar determinada a través de la micrografía corresponde a 4,8 Å lo cual no concuerda con las distancias interplanares reportadas para el hierro metálico, [Ficha PDF 60696], sino que corresponde más bien a la distancia interplanar de la familia de planos (111) de la magnetita (Fe_3O_4), [Ficha PDF 880315], lo que indicaría, de acuerdo a la espectroscopía Mössbauer, que una proporción de los filamentos de hierro puede haberse oxidado para formar magnetita.

3.5 Curvas de Magnetización

El comportamiento magnético a temperatura ambiente del material compuesto Fe/PCL elaborado se llevó a cabo mediante la obtención de curvas de la magnetización M(H) en función del campo magnético H aplicado. Para ello el material fue fundido y moldeado como un cilindro de 5 mm de diámetro por 7 mm de longitud, con un peso de 104,1 mg, utilizándose un Magnetómetro de Muestra Vibrante PAR modelo 155. El campo aplicado H se hizo variar de manera automática siguiendo el ciclo 0 kgauss → 11 kgauss → -11 kgauss → 0 kgauss. Las curvas registradas se

©2015 Universidad Simón Bolívar

presentan en la figura 9, donde se compara el sistema Fe/PCL elaborado con polvos convencionales de Fe y de Fe_3O_4, normalizados al respectivo valor de magnetización de saturación, que en el caso del material compuesto corresponde a 0,19 emu/g. En los tres casos se observan ciclos muy estrechos, presentando el sistema Fe/PCL un comportamiento intermedio entre el de la magnetita y el del hierro metálico, no alcanzándose una verdadera saturación a los 11 kgauss, a diferencia de lo que ocurre en el caso de Fe y de Fe_3O_4.

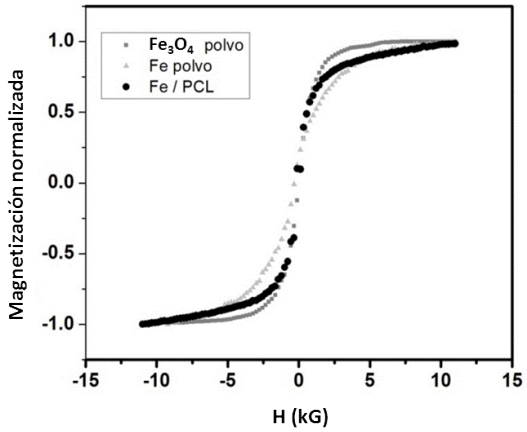


Figura 9. Curvas de Magnetización de Fe_3O_4, Fe y Fe/PCL.

3.6 Corrientes de Depolarización Estimuladas Térmicamente

Un aspecto interesante de este trabajo es estudiar si la incorporación de nanosistemas metálicos puede modificar el movimiento de las cadenas poliméricas, en nuestro caso particular en la Policaprolaptona. Para estudiar esto nos apoyamos en la técnica de Corrientes de Depolarización Estimuladas Térmicamente (TSDC). En la figura 10 se observa la respuesta dieléctrica (densidad de corriente en función de la temperatura) del polímero PCL (curva negra) donde se distinguen la relajación β, el pico α y el pico ρ, característicos de la Policaprolaptona. La relajación β se encuentra entre 100 y 180 K y se origina por el movimiento cooperativo de pequeños segmentos de cadenas en el estado vítreo del material. En la PCL esta relajación corresponde al movimiento local de los grupos carbonilo solamente o junto con segmentos de grupos metilo, cercanos a la fase amorfa del polímero. El pico α está asociado a la respuesta dieléctrica relacionada a la transición vítrea del material Tg = 215 K, y finalmente el pico ρ se encuentra aproximadamente a 282 K y es originado por la acumulación de carga en la interfaz del material, específicamente en la interfaz cristal-amorfo; este proceso de relajación está principalmente influenciado por la liberación y atrapamiento de carga [4,5].

Al comparar la relajación que experimenta el polímero al incorporarle los nanofilamentos de Hierro (curva roja) se observa cierta modificación con respecto a la respuesta dieléctrica del polímero original. El pico de baja temperatura 212 K no es modificado ni en su forma ni en su intensidad, indicando así que la transición vítrea del polímero no se ve afectada. El pico que se encuentra entre 280 y 290 K varía en cuanto a su intensidad y presenta un leve corrimiento, evidenciando una ligera modificación de la respuesta dieléctrica del polímero.

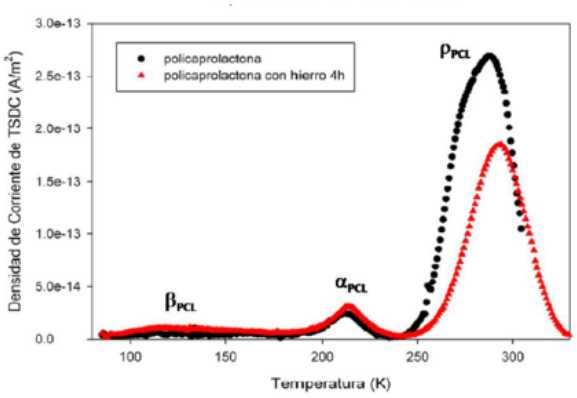


Figura 10. Espectros TSDC de PCL y de Fe/PCL.

4. CONCLUSIONES

El sistema experimental desarrollado permite la elaboración de nanocompuestos metal-polímero en polímeros con temperaturas de fusión menores a los 200 °C. Entre los parámetros que pueden ser variados en este sistema para la obtención de diversos materiales compuestos y nanocompuestos están: el material del cátodo, el material polimérico, la presión de trabajo, la corriente iónica, la velocidad de rotación del cilindro y el tiempo de exposición.

Con las condiciones experimentales particulares utilizadas logramos elaborar un nanocompuesto Fe/PCL de 1% de Fe en peso, con la presencia de nanopartículas con morfología de filamento.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Una fracción importante de las nanopartículas de Fe incorporadas en PCL sufrió un proceso de oxidación en el que se destaca la formación del Fe_3O_4. La mayoría de las partículas incluidas en el polímero presentan a temperatura ambiente un comportamiento superparamagnético.

Los espectros TSDC nos indican que la inclusión de las nanopartículas en la matriz de PCL modifica ligeramente la respuesta dieléctrica del polímero, conservando éste su temperatura de transición vítrea y su temperatura de fusión, aunque adquiriendo el material compuesto propiedades ópticas y magnéticas que no poseía la matriz polimérica original.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado gracias al financiamiento de los Proyectos FONACIT N° G-2005000449 y CDCH N° PG-0382162011.

6. REFERENCIAS

[1]. R. W. Siegel, E. Hu and M. C. Roco, Nanostructure Science and Technology, a Worldwide Study. Editors U.S.A. National Science and Technology Council. 1999. [On-Line] htt://itri.loyola.edu/nano/final.

[2]. Luigi Nicolais and Gianfranco Carotenuto, "Metal-Polymer Nanocomposites". John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2005.

[3]. N. Cordente, C. Amiens, B.Choudret, M. Respaud, F. Senocq and M.J. Casanove, "Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: influence on magnetism". J. Appl. Phys. 2003; 94 (6538).

[4]. E. Laredo, A. Bello, M.C. Hernández, M. Grimau y A. J. Muller, "Movimientos moleculares a la escala del nanómetro en materiales poliméricos". Materia. 2000; 4.

[5]. Guery Nelson Sáenz A. Caracterización de nanopartículas de PMMA/PCL y PMMA/PEO con Bentonita modificada orgánicamente. Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar, 2008. Caracas,Venezuela.

[6]. Michael Wagener and Bernd Günther, "Sputtering on liquids – a versatile process for the production of magnetic suspensions". Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999; 201: 41-44.

[7]. G. González, J.A. Freites and C.E. Rojas, "Synthesis and Characterization of Nanophase Particles obtained by D.C. Sputtering". Scripta Materialia. 2001; 44: 1883-1887.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

OBTENCIÓN DE CONCRETOS AUTOCOMPACTANTES EMPLEANDO RESIDUOS DE DEMOLICIÓN

Yimmy Silva[1], Rafael Robayo[1], Pedro Mattey[1], Silvio Delvasto[2]*

1: Ingeniero de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia.

2: Profesor Titular, MSc., Ph.D., Universidad del Valle. Cali, Colombia.

**e-mail: yimmy.silva@correounivalle.edu.co*



RESUMEN

Uno de los principales problemas ambientales es la disposición o reciclaje de los materiales de desechos de construcción y/o demolición y el gran volumen de estos, que en una ciudad como Bogotá es del orden de 15 millones de metros cúbicos por año. Uno de los materiales más comunes en estos escombros son los residuos de ladrillos de arcilla unidos con mortero de cemento (residuo de mampostería-RM), que son una fracción importante del volumen total de desechos. Por tal motivo, el objetivo de esta investigación fue la utilización de los residuos de mampostería molido en la producción de concretos autocompactantes (CAC) como reemplazo del cemento en porcentajes entre el 10% y el 50%. Las propiedades en estado fresco de los CAC se evaluaron mediante los ensayos de flujo de asentamiento con cono de Abrams, caja en L y embudo en V. Para poder mantener un flujo adecuado de los CAC se requirieron incrementos en el contenido de aditivo superplastificante cuando la sustitución del cemento era mayor. Igualmente, se evaluaron propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y a la tracción indirecta. Se obtuvieron resultados satisfactorios en porcentajes de sustitución del 10% y 20%, aunque con porcentajes más elevados de sustitución como 30% y 50% se alcanzaron resistencias importantes, aunque fueron inferiores. Basando en los resultados experimentales, se puede afirmar que el uso de residuo de mampostería en escombros de construcción es posible en la obtención de concretos autocompactantes. Ello trae consecuencias en disminución de costos y ventajas en aspectos ambientales.

Palabras Claves: concretos autocompactantes, escombros de construcción, residuo de mampostería, ladrillo de arcilla.

OBTAINING SELF-COMPACTING CONCRETE USING DEMOLITION WASTE

ABSTRACT

One of the main environmental problems is the disposal or recycling of big volumes of waste materials from construction and / or demolition. One of the most common materials in these residues are waste clay bricks bonded with cement mortar (masonry waste-MW). Only a city as Bogotá, Colombia, produces approximately 15 million cubic meters each year of debris from construction. Therefore the aim of this investigation was the use of grinding masonry waste in the production of self-compacting concrete (SCC) as a replacement of cement at different percentages, ranging from 10% to 50% by weight. The Properties in fresh state of CAC were assessed using the slump flow cone Abrams, L-box and V- funnel. In order to maintain an adequate flow in the CAC was required increasing dosis of superplasticizer when the replacement of portland cement was greater. There was also an evaluation of mechanical properties such as compression strength and indirect tensile. The best results were obtained with substitution of cement in percentages of 10% and 20%; with higher rates of substitution as 30% and 50% there were achieved significant resistances, although they were slightly minors. Based on these experimental evidences, it can be said that the use of masonry waste is promising in the manufacture of self-compacting concrete, especially in the diminishing of costs of production and in the impact on environmental aspects.

Keywords: Self-compacting concrete, Construction debris, masory wastes, clay brisks.

Recibido: 04-02-2014 ; **Revisado:** 09-05-2014

Aceptado: 02-06-2014 ; **Publicado:** 25-06-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 86-94

1. INTRODUCCIÓN

La gestión ambiental y el impulso al desarrollo sostenible son cada vez más rutinarios en los últimos años, la conciencia colectiva ha ido en aumento con respecto a los problemas potenciales que genera el crecimiento de la industria de la construcción en el deterioro del medio ambiente. En términos generales, la construcción no es una actividad amigable con el medio ambiente, ya que genera efectos sobre la tierra, agotamiento de recursos naturales, generación de residuos y diversas formas de contaminación como son las emisiones antropogénicas de CO_2 [1-4]. Cerca del 85% de estas emisiones provienen de la fabricación del cemento [5]. Debido a la importancia del cemento en la industria de la construcción, muchos estudios se han ocupado de sus perspectivas futuras [6-8]: Mejoras en el horno del cemento, el uso de combustibles alternativos y adiciones minerales, entre otros, que permitirán a la industria del cemento reducir las emisiones de CO_2. Por otro lado, existen desechos que no tienen todavía aplicación como adición mineral a los cementos y que originan un problema muy serio de disposición, sobre todo para las grandes ciudades, tal es el caso de Bogotá, ciudad donde se generan cerca de 15 millones de toneladas de residuos de la construcción y demolición al año, y ocupa el primer lugar a nivel nacional con un indicador de aproximadamente de 2000 kg de residuos de construcción por habitante/año. [9]. La utilización de los residuos de construcción en el ciclo productivo del cemento y de sus derivados es una alternativa atractiva para reducir el CO_2 emitido a la atmosfera, ya que aumenta la fracción en volumen de materiales cementicios suplementarios (MCS) disponibles y se suma a aquellos, como las cenizas volantes, escoria, puzolanas volcánicas y fillers que producen concretos más sostenibles ambientalmente, y también producen mezclas con alta capacidad de trabajo [10].

La utilización de estos materiales en la obtención de concretos autocompactantes (CAC) sería un paso positivo hacia un desarrollo sostenible. En las últimas décadas la utilización de ceniza volante en la obtención de CAC ha sido exitosa [11-13], al igual que CAC con escoria de alto horno [14-16] y fillers calizos [17,18]. Los residuos de demolición de mampostería constituyen una fracción importante de los escombros de construcción. La mampostería, que es cualquier elemento constructivo, ya sea bloque, ladrillo de arcilla cocida, de mortero o de concreto, que aglomerados o ensamblados entre si sirven para conformar monolitos como son muros de paredes. Por la alta demanda de estos elementos constructivos es que en los residuos de construcción aparecen los de mampostería. Sin embargo, por ser considerados 'contaminados', ya que tienen materiales tan disimiles como arcilla cocida, morteros, concretos, estucos, pinturas, etc., prácticamente hasta el momento se les ha considerado inutilizables. Por ello, su valorización en aplicaciones de elevado consumo de adiciones, como los concretos autocompactantes, daría un valor añadido importante a la mitigación del problema de afectación al medio ambiente que generan estos residuos de construcción.

El concreto autocompactante es un tipo especial de concreto, desarrollado en Japón a finales de la década de los ochenta, para ser utilizado principalmente en estructuras reforzadas altamente congestionadas en regiones sísmicas, ya que un concreto convencional no podría fluir a través de estas zonas y se necesitaría un vibrado [19-21]. En las últimas dos décadas, el CAC se ha identificado como uno de los logros más importantes en la industria del concreto debido a su gran trabajabilidad, ya que el CAC se compacta bajo su propio peso sin ningún tipo de vibración [22].

Desde la introducción del CAC en la industria de la construcción, a principios de 1990, ha habido una profunda investigación en la evaluación de sus propiedades en estado fresco y endurecido [23,24]. Con el fin de conferir una alta fluidez a este tipo de concreto (CAC) y evitar problemas de segregación y exudación durante su transporte y colocación, se hace necesario el uso de una gran cantidad de material fino y en algunos casos la utilización de un aditivo modificador de viscosidad. Normalmente, un rango típico de la cantidad de estos finos en un CAC se encuentra en 380-600 kg/m^3 [25], este contenido generalmente permite lograr la auto-compactabilidad del concreto.

Además de ser costoso, el uso de elevadas cantidades de cemento, es indeseable cuando se toma en consideración el medio ambiente. Esta situación conlleva a los diseñadores a utilizar material fino en remplazo, como las cenizas volantes, humo de sílice, escoria de alto horno, puzolanas naturales y finos calizos; la utilización de

©2015 Universidad Simón Bolívar

estos materiales, no solo reduce los costos, sino que proporciona un rendimiento adicional al CAC.

Por ello, el presente estudio, tuvo como objetivo evaluar el efecto de los residuos de demolición de edificaciones, que contuviesen ladrillos de arcilla y mortero de cemento como ligante (residuos de mampostería finamente molido) en la producción de concreto autocompactante. Pruebas en estado fresco, como el flujo de asentamiento con el cono de Abrams, el embudo en V y la caja en L, y pruebas en concreto endurecido, tales como resistencias a la compresión y la tracción indirecta, se llevaron a cabo en esta investigación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1 Cemento

Se utilizó cemento Portland ordinario de uso general (CPO) en la preparación de todas las mezclas. El análisis químico de este material se realizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), el cual se observa en la Tabla 1. Se aprecia un contenido elevado de pérdida por ignición, cerca del 10%, que indica que el cemento presentaba una significativa adición calcárea.

2.1.2 Ladrillo de arcilla y mortero de cemento (Residuo de Mampostería-RM)

Como adición y/o materia prima que aporte los finos necesarios en la elaboración del concreto autocompactante se empleó un residuo de demolición de mampostería, que correspondía a un muro de ladrillo cocido proveniente de una obra pública, como se observa en la Figura. 1. Este residuo sólido es un material que no tiene uso comercial.



Figura 1. Ladrillo de arcilla y mortero de cemento (RM).

El residuo de mampostería (RM) fue triturado en una trituradora de mandíbula y molido posteriormente en un molino de bolas hasta obtener un tamaño similar al del cemento Portland. En la Figura 2, se observan las distribuciones de tamaños de partícula obtenida mediante un granulómetro laser mastersizer 2000 marca Malvern utilizando como medio dispersante agua. En los RM se identificó que el 10% de la muestra presentó un tamaño de partícula inferior a 1,74 µm, el 50% inferior a 16,45 µm, el 90% inferior a 66,11 µm y el tamaño medio de partícula alcanzado fue de 26,6 µm. El cemento tipo I, exhibe en un 10% partículas con tamaños inferiores a 1,96 µm, el 50% inferior a 15.82 µm, el 90% inferior a 46,82 y el tamaño promedio fue de 20,67. La composición química del residuo de mampostería fue obtenida por medio de la técnica de Fluorescencia de rayos X y se muestra en la Tabla 1. Se puede observar que este material está constituido principalmente por SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO y algunas trazas de otros compuestos como Na_2O, K_2O. Las propiedades químicas se reportan en la Tabla 1.

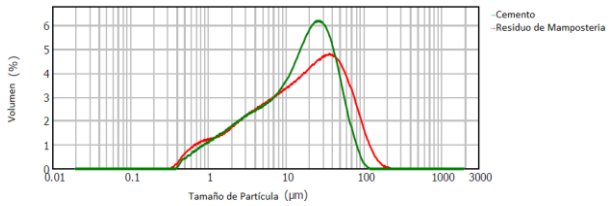


Figura 2. Distribución granulométrica del cemento y residuo de mampostería.

La caracterización mineralógica del residuo de mampostería se llevó a cabo por medio de Difracción de Rayos-X mediante un difractómetro PAnalytical, modelo X´PertPRO filtro de Nickel, usando la señal Kα1 del Cu. Se usó un paso de 2°/min dentro de un rango de 8°- 70°. En la Figura 3 se aprecia el difractograma del residuo de mampostería donde se puede observar la presencia de fases cristalinas como el cuarzo (Q), la Albita (A) y la Cordierita (C), esta fase se forma mediante una reacción exotérmica a elevadas temperatura. El difractograma evidencia un pico de mayor intensidad identificado con un ángulo característico 2Θ = 26,64° que indica que el polvo de ladrillo y mortero de cemento tiene una gran cantidad de Cuarzo (SiO_2; PDF#98-005-4677). La Albita ($NaAlSi_3O_8$; PDF#98-005-6885) es un silicoaluminato de sodio, perteneciente a los

feldespatos, y es el segundo mineral en esta muestra de residuo de mampostería. Además se observan varios picos característicos de Cordierita ($Mg_2(Al_4Si_5O_{18})$; PDF# 90-010-9834) con baja intensidad, lo que indica que esta fase se encuentra en una menor proporción.

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del cemento Portland ordinario (CPO) y del Residuo de Mampostería (RM).

Características	*CPO*	*RM*
Composición Química, %		
SiO_2	19,13	54,09
Al_2O_3	4,42	15,50
Fe_2O_3	4,32	9,84
CaO	57,70	8,73
MgO	1,60	3,50
Na_2O	N.D	1,92
K_2O	0,28	1,29
TiO_2	0,26	0,88
P_2O_5	0,17	0,20
MnO	0,03	0,18
SO_3	2,32	0,14
Pérdida por Ignición	9,78	3,40
Propiedades Físicas:		
Densidad (g/cm^3)	3,05	2,56
Tamaño de Partícula (µm)	20,67	26,6

La caracterización morfológica del residuo de mampostería se realizó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB), la imagen se aprecia en la Figura 4. La micrografía muestra partículas irregulares de baja relación de aspecto de diferentes tamaños y una superficie semi-lisa.

2.1.3 Agregados

Se emplearon agregados disponibles de la región que cumplen con las especificaciones descritas en las normas técnicas colombiana (NTC) para la producción de mezclas de concreto. El agregado grueso (grava) que se ha empleado presentaba un tamaño máximo de 12,7 mm (1/2 pulgada) y un predominio de partículas angulares. La arena usada es silicea y de origen natural con un módulo de finura de 2,55, con predominio de partículas redondeadas adecuada para concretos que requieren una alta manejabilidad y fluidez. La densidad relativa de la grava y la arena fueron de 2,54 g/cm^3 y 2,58 g/cm^3 y sus tasas de absorción fueron de 2,01% y 1,89% respectivamente. La curva granulométrica de estos agregados se observa en la Figura 5. En ella se presentan las granulometrías de los agregados de las mezclas encontrando que la combinación que exhibe un mayor ajuste granulométrico a la gradación ideal propuesta por Fuller y Thompson fue la combinación de 40% grava y 60% arena.

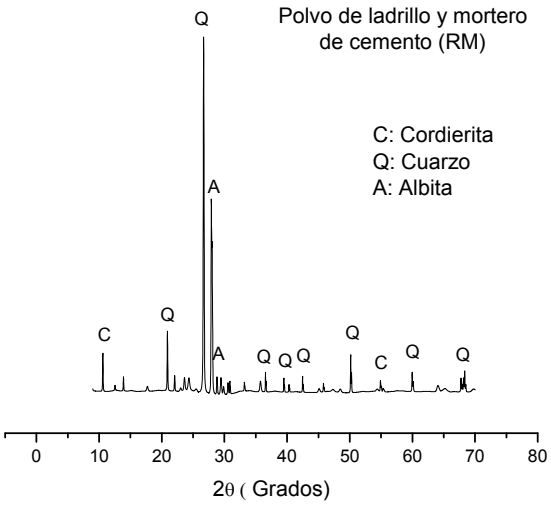


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de RM.

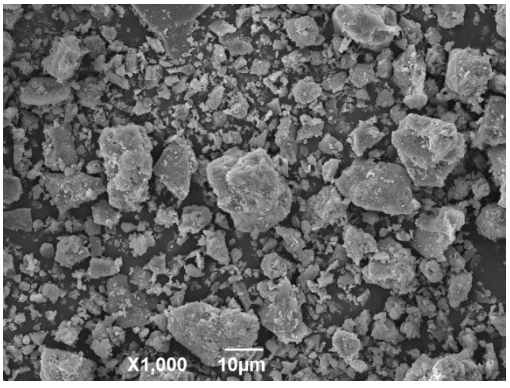


Figura 4. Micrografía de la muestra de RM.

2.1.4 Aditivo

El aditivo superplastificante (SP) usado en la

preparación de las mezclas fue el Sika Plast 326, este es un aditivo líquido, reductor de agua de alto rango, para largos tiempos de trabajabilidad y compuesto de resinas sintéticas y polímeros de última generación. Sika Plast 326 cumple con los requisitos de la norma ASTM C494 [26] y se clasifica según los parámetros establecidos en esta norma como un aditivo Tipo F.

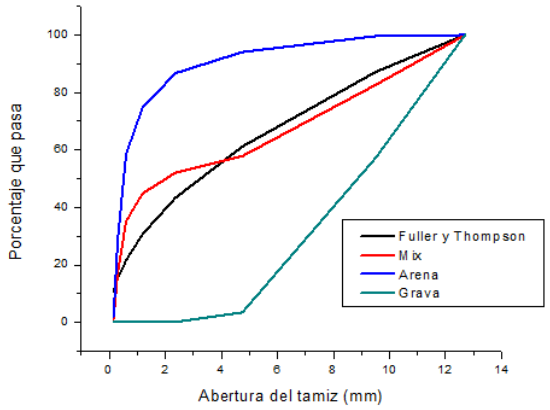


Figura 5. Granulometría de los agregados.

2.2 Proporciones de Mezclas

En el presente estudio, se realizaron cinco mezclas de CAC, una de control con un contenido de cemento de 480 kg/m^3 y cuatro mezclas con diferentes porcentajes de RM en remplazo del conglomerante. La relación agua / cemento se mantuvo constante en 0,45 y la dosificación del aditivo súperplastificante estuvo en un rango de 0,5% - 0,615% para así asegurar el cumplimiento de las propiedades en estado fresco de este tipo de concreto. La Tabla 2 presenta la dosificación y designación de las mezclas de CAC.

2.3 Mezclado y Vaciado de las mezclas

Cada una de las proporciones de las mezclas fue hecha en peso. El cemento y el RM se mezclaron en seco por separado, así como los agregados gruesos y finos. Después se adicionó ¾ del agua de amasado a la mezcla de todos los ingredientes sólidos, y por último el superplastificante con el resto del agua. Después de adicionar todos los componentes a la mezcladora y obtener una homogenización adecuada, se procedió a realizar las pruebas en estado fresco. Posterior a esto se llenaron los moldes. Las muestras se retiraron de los moldes cilíndricos después de 24 h y se curaron en agua hasta el momento de la prueba. Se utilizaron especímenes cilíndricos de 76,2 x 152,4 mm para determinar la resistencia a la compresión y a la tracción indirecta, y cilindros de 76,2 x 76,2 mm para estimar las propiedades de permeabilidad como absorción y porosidad. Cada uno de los datos corresponde a un promedio de tres lecturas de prueba.

Tabla 2. Dosificación de las mezclas de concretos autocompactantes.

Mezcla	*Cemento (kg/m^3)*	*RM (kg/m^3)*	*Agua (l/m^3)*	*Arena (kg/m^3)*	*Grava (kg/m^3)*	*SP (kg/m^3)*
Control	480	0	216	965	643	2,64
CAC-10%	432	48	216	965	643	2,64
CAC-20%	384	96	216	965	643	2,88
CAC-30%	336	144	216	965	643	2,92
CAC-50%	240	240	216	965	643	2,95

2.4 Ensayos a las muestras

2.4.1 Propiedades del concreto en estado fresco y endurecido

Las propiedades de auto-compactabilidad se determinaron mediante los ensayos de flujo de asentamiento con cono de Abrams, tiempo T_{50}, Tiempo de flujo en el embudo en V y relación de bloqueo de la Caja en L. Con el fin de reducir el efecto de pérdida de trabajabilidad en la variabilidad de los resultados de prueba, las propiedades en estado fresco de las mezclas se determinaron dentro de un período no mayor a 12 min después del vaciado de la mezcla. El orden de las pruebas fue:

1. Ensayo de flujo de asentamiento con cono Abrams y medición del T_{50}.
2. Caja en L.

3. Embudo en V y Embudo V a $T_{5\ minutos}$

Las propiedades en estado endurecido de los CAC como resistencia a la compresión se realizó de acuerdo a la norma ASTM 39 [27] a 3, 7, 28 y 60 días de curado y a tracción indirecta siguiendo el método de la norma ASTM C 496 [28] a 7 y 28 días de curado; finalmente las propiedades de permeabilidad se evaluaron a 28 días de curado.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

3.1 Pruebas en estado Fresco

El ensayo de flujo de asentamiento por medio del cono de Abrams tiene como propósito evaluar la capacidad del concreto en deformarse bajo la acción de su propio peso sin restricción alguna, además que permite comprobar visualmente la posibilidad de segregación del concreto. Un rango de valores para un flujo de asentamiento adecuado es de 550 mm - 850 mm [25]. Si el valor es inferior a 550 mm el concreto podría tener un flujo insuficiente para pasar a través de refuerzos en estructuras altamente congestionadas y si los valores son superiores a 800 mm se deben extremar las precauciones en lo concerniente a la separación de las partículas gruesas de las otras. Todas las mezclas en estudio se ajustaron al rango propuesto por la EFNARC, ya que el flujo de asentamiento de las mezclas de CAC estuvo en el intervalo de 585 a 740 mm. El tiempo de flujo de asentamiento para llegar a un diámetro de 500mm (T_{50}) para todas las mezclas fue menor de 4 s.

La prueba de caja en L tiene como finalidad calcular la capacidad de paso del concreto autocompactante de fluir a través de la apertura estrecha entre barras (3 en este caso), sin segregación o taponamiento. Todas las mezclas superan la relación de bloqueo excepto la mezcla de control y la que tiene una sustitución del 30% (CAC-30%), ya que la relación H2/H1 es inferior a 0.75. También se realizó la prueba de embudo en V para evaluar la fluidez y estabilidad de los CAC. Los tiempos en el embudo deben ser inferiores a 25 s de acuerdo a lo estipulado por The *european Federation for Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems* (EFNARC) en 2005 [25].Los tiempos de flujo en el embudo estaban en el rango de 4 – 15 s. Los resultados de los ensayos de los CAC se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Comportamiento en estado fresco de los concretos autocompactantes.

Característica	*Control*	*M-10%*	*M-20%*	*M-30%*	*M-50%*
Flujo de asentamiento (mm)	585	623	740	644	740
T_{50} (s)	3,78	3,01	1,85	2,52	1,99
Embudo en V (s)	4,64	14,1	4,28	13,32	10,11
Caja en L (relación H2/H1)	0,73	0,82	0,84	0,68	0,76

3.2 Resistencia en estado endurecido

La resistencia a la compresión de diversas mezclas con porcentajes diferentes de sustitución de cemento Portland en peso por RM, que van desde 0% a 50% a diferentes edades de curado (3, 7, 28 y 60 días), se observan en las Figura 6. Los resultados muestran que la resistencia a la compresión de las diferentes mezclas depende del contenido de RM en la mezcla, aunque a edades tempranas no hay una diferencia significativa en los CAC adicionadas con el 10% y 20% de RM respecto al concreto de Control. Por otra parte las mezclas con mayor porcentaje de remplazo, 30% y 50% para los concretos autocompatantes, mostraron una reducción considerable respecto al concreto de control.

La resistencia a la tracción indirecta es una de las propiedades fundamentales del concreto que se puede relacionar con la resistencia a la compresión, aunque esto depende de múltiples factores tales como, el tipo de agregado y la distribución del tamaño de partícula, la edad del concreto, el contenido de aire y el proceso de curado [29]. Los CAC con mayores porcentajes de sustitución presentaron la menor resistencia a la tracción indirecta. La más alta resistencia a la tracción indirecta a los 28 días se obtuvo con la mezcla de referencia seguida de la CAC-20%, como se puede observar en la Figura 7.

©2015 Universidad Simón Bolívar

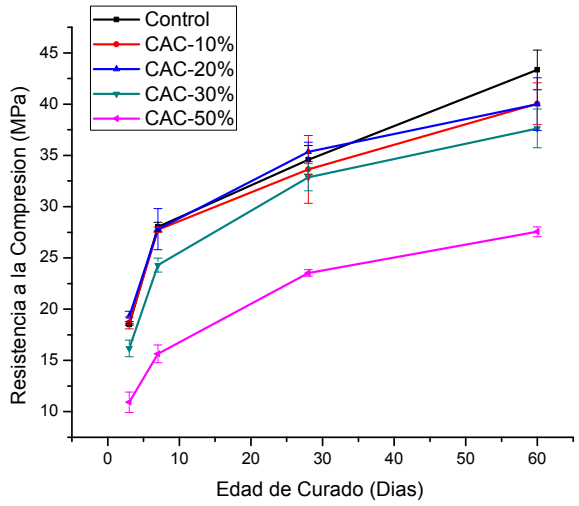


Figura 6. Resistencia a la compresión de los concretos elaborados.

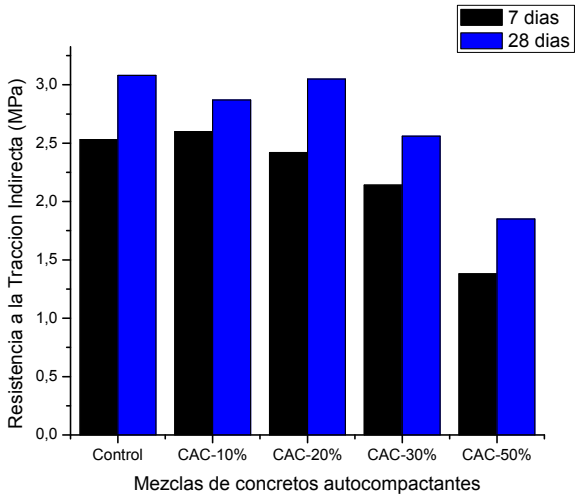


Figura 7. Resistencia a la tracción indirecta.

Tabla 4. Resultado de absorción y porosidad.

Mezcla	*% de Absorción después de inmersión*	*Densidad Aparente (g/cm^3)*	*Volumen de Poros permeables (%)*
Control	5,16	2,71	13,07
CAC-10%	6,21	2,65	14,18
CAC-20%	6,14	2,63	14,14
CAC-30%	7,23	2,6	15,96
CAC-50%	7,87	2,57	17,14

Los ensayos de permeabilidad: Porosidad y absorción realizados de acuerdo a la norma ASTM C 642 [30], indicaron una tendencia al aumento del volumen total de poros en los CAC al aumentar la cantidad de RM en las mezclas, esto puede ser atribuido a la mayor porosidad que tiene el RM debido a sus componentes de origen, explicando el comportamiento presentado en los ensayos de resistencia a la compresión, lo cual puede ser debido a su vez al aumento de la cantidad de superplastificante para mantener constante la relación agua / cementante conllevando a un incremento del contenido de aire en el concreto debido a que se reduce la tensión superficial del agua [31]. En la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos por medio de este ensayo.

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados de esta investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

La utilización de los residuos de demolición de elementos constructivos de mampostería en la producción de concretos autocompactantes como sustitución parcial del cemento es técnicamente viable. Los concretos donde se utilizaron finos de estos residuos presentaron las características necesarias para ser considerados como autocompactantes; dichas características se reflejan en flujo adecuado con buena resistencia a la segregación, exudación y una excelente capacidad de paso y de relleno, además en estado endurecido muestra un buen aspecto estético y sus propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y tracción indirecta lo que le permite a este concreto autocompactante competir sin ningún problema con el concreto convencional.

Todas las composiciones de las mezclas de concretos autocompactantes presentaron un flujo de asentamiento adecuado además de una buena capacidad de relleno y de paso. Aunque la mezcla

©2015 Universidad Simón Bolívar

de control y la CAC-30% estuvo por debajo de la relación de bloqueo, presentó adecuadas propiedades en estado fresco.

La influencia de la incorporación de los finos de mampostería como sustitución parcial del cemento Portland afectó levemente el comportamiento mecánico de los concretos elaborados cuando se utilizaron porcentajes de 10% y 20%. Sin embargo, se resalta, que el desarrollo de la resistencia a la compresión a edades cortas fue aceptable, logrando incluso valores muy similares a los de la mezcla de control hasta con un 30% de reemplazo del cemento por RM.

La incorporación de los finos de mampostería como una adición que reemplaza parcialmente al cemento en la mezcla, permitió la reducción de la cantidad de cemento en cantidades que van desde el 10% al 50% en peso, Así, la utilización de este residuo es una alternativa viable que contribuiría al mejoramiento del medio ambiente, además que permitiría la reducción en el costo de producción del CAC, ya que uno de los constituyentes de los concretos como el cemento tiene un alto costo y este está siendo sustituido parcialmente. Se advierte, sin embargo, que para cualquier aplicación del CAC que se produzca con la adición de estos residuos finos, siempre son necesarios estudios de durabilidad particulares a los lotes de residuos de mampostería, debido a la variabilidad de la calidad de estos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores presentan sus agradecimientos al: grupo de investigación "Materiales Compuestos" de la Universidad del Valle y al proyecto VRI C.I. 747 "Reciclar Escombros en Concretos", financiado por la Universidad del Valle, Convocatoria 2-2013 de la Vicerrectoría de Investigación.

6. REFERENCIAS

[1]. Hill RC, Bowen P. "Sustainable construction: principles and a framework for attainment". Construction Management Economics. 1997; (15): 223–239.

[2]. Buildings Department; 2006. Available from: http://www.info. gov.hk/bd/english/index.html.

[3]. Habert G, Arribe D, Dehove T, Espinasse L, Le Roy R. "Reducing environmental impact by increasing the strength of concrete: quantification of the improvement to concrete bridges". Journal of Cleaner Production. 2012; 35: 250-262.

[4]. Wadel G. La sostenibilidad en la construcción industrializada La construcción modular ligera aplicada a la vivienda. Tesis Doctoral. Barcelona (España): Universidad Politécnica de Cataluña. www.tdx.cat/TDX-0122110-180946 (visitada 01/01/14).

[5]. Worrell E, Martin N, Price L. "Potentials for energy efficiency improvement in the U.S". cement industry. Energy. 2000; (25): 1189–1214.

[6]. Szabó L, Hidalgo I, Cisar JC, Soria A. "CO2 emission trading within the European union and annex b countries: the cement industry case". Energy Policy. 2006; (34): 72–87.

[7]. Taylor M, Tam C, Gielen D. "Energy efficiency and CO2 emissions from the global cement industry". En: International Energy Agency (Ed.), Energy Efficiency and CO2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry, Paris. 2006.

[8]. Pardo N, Moya JA, Mercier A. "Prospective on the energy efficiency and CO2 emissions in the EU cement industry". Energy. 2011; (36): 3244-3254.

[9]. Castaño J, Rodriguez R, Lasso L, Gomez A, y Ocampo S. "Gestión de residuos de construcción y demolición (RCD) en Bogotá: perspectivas y limitantes". Revista Tecnura. 2013; (17): 121-129.

[10]. Mehta PK, Monteiro PJM. "Concrete microstructure, properties, and materials". University of California at Berkeley: McGraw-Hill. 2006.

[11]. Ponikiewski T, Gołaszewski J. "The effect of high-calcium fly ash on selected properties of self-compacting concrete". Archives of civil and mechanical engineering, 2013.

[12]. Ashtiani M, Scott A, Dhakal R. "Mechanical and fresh properties of high-strength self-compacting concrete containing class C fly ash". Construction and Building Materials. 2013; (47): 1217–1224.

[13]. Pathak N, Siddique R. "Properties of self-compacting-concrete containing fly ash subjected to elevated temperatures". Construction and Building Materials. 2012; (30): 274–280.

[14]. Wang H, Lin C. "A study of fresh and engineering properties of self-compacting high slag concrete (SCHSC)". Construction and Building Materials. 2013; (42): 132–136.

[15]. Dinakar P, Sethy K, Sahoo U. "Design of self-compacting concrete with ground granulated blast furnace slag". Materials and Design. 2013; (43): 161–169.

[16]. Boukendakdji O, Kenai S, Kadri E, Rouis F. "Effect of slag on the rheology of fresh self-

©2015 Universidad Simón Bolívar

compacted concrete". Construction and Building Materials. 2009;(23): 2593–2598.

[17]. Mohammed M, Dawson A, Thom N. "Production, microstructure and hydration of sustainable self-compacting concrete with different types of filler". Construction and Building Materials. 2013; (49): 84–92.

[18]. Gesoglua M, Güneyisia E, Kocabag M, Bayram V, Mermerdas K. "Fresh and hardened characteristics of self compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash". Construction and Building Materials. 2012; (37): 160–170.

[19]. Okamura H, Ouchi M. "Self- Compacting Concrete. Journal of Advanced Concrete Technology". 2003; (1): 5-15.

[20]. Filho FM, Barragán BE, Casas JR, El Debs ALHC. "Hardened properties of selfcompacting concrete – a statistical approach". Construction Building Materials. 2010; (24): 1608-1615.

[21]. Siddique R, Aggarwal P, Aggarwal Y. "Influence of water/powder ratio on strength properties of self-compacting concrete containing coal fly ash and bottom ash". Construction and Building Materials. 2012; (29): 73–81.

[22]. Khaloo A, Raisi E, Hosseini P, Tahsiri H. "Mechanical performance of self-compacting concrete reinforced with steel fibers". Construction and Building Materials. 2014; (51): 179–186.

[23]. Felekoglu F, Turkel S, Baradan B. "Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete". Building and Environment. 2007; (42): 1795–1802.

[24]. Gesoglu M, Özbay E. "Effects of mineral admixtures on fresh and hardened properties of self-compacting concretes: binary, ternary and quaternary systems". Materials and Structures.2007; (40): 913–926.

[25]. EFNARC. 2005. Specifications and guidelines for self-compacting concrete, English ed. In: European federation for specialist construction chemicals & concrete systems.

[26]. Norma ASTM C494-13, Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. Book of ASTM Standards. Vol. 04.02 (EEUU): American Society for Testing and Materials, 2014.

[27]. Norma ASTM C39/39M-12a, Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. Book of ASTM Standards. Vol. 04.02 (EEUU): American Society for Testing and Materials, 2012.

[28]. Norma ASTM C496/C496M-11, Standard test method for splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens. C 496-90, Annual Book of ASTM Standards. Vol. 04.02 (EEUU): American Society for Testing and Materials, 2011.

[29]. Rafat Siddique, Paratibha Aggarwal, Yogesh Aggarwal. "Influence of water/powder ratio on strength properties of self-compacting concrete containing coal fly ash and bottom ash". Construction and Building Materials. 2012; (29): 73–81.

[30]. Norma ASTM C642-13, Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. Book of ASTM Standards. Vol. 04.02 (EEUU): American Society for Testing and Materials, 2013.

[31]. Piekarczyk-Łazniewska B. "The methodology for assessing the impact of new generation superplasticizers on air content in self-compacting concrete". Construction and Building Materials. 2014; (53): 488–502.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

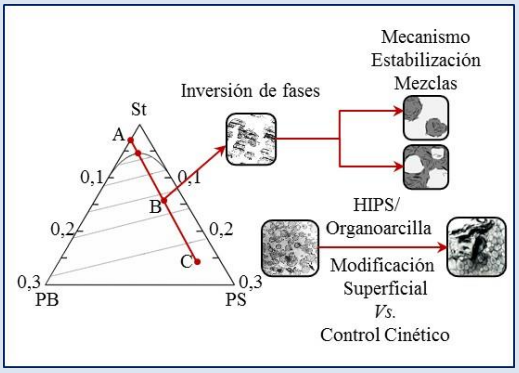
www.rlmm.org

FACTORES QUE CONTROLAN LA DISTRIBUCION DE ORGANOARCILLAS ENTRE LAS FASES RICAS EN POLIBUTADIENO Y EN POLIESTIRENO EN LA SINTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Ivonne Gando, José Royet, Miriam Yañez, Ida González, Helen Inciarte, Haydée Oliva [*]

Laboratorio de Polímeros y Reacciones. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

**e-mail: holiva@fing.luz.edu.ve*



RESUMEN

En este trabajo se investigó la influencia que ejercen algunos factores cinéticos y la química superficial de las partículas sobre la distribución y el grado de dispersión de arcillas en sistemas heterogéneos compuestos por poliestireno (PS) y polibutadieno (PB). El estudio se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, se estudió un sistema isotérmico simplificado, en ausencia de copolímero e involucró la preparación de mezclas de estos homopolímeros con arcillas modificadas comercialmente, empleando estireno (St) como solvente. En este caso, no se observó separación espontánea en macrofases. Por esta razón, se indujo el desmezclado por centrifugación y la composición de las fases separadas se determinó por calcinación y espectroscopia infrarroja (FTIR). La dispersión de la arcilla en algunas fases fue analizada por difracción de rayos X (XRD). La segunda etapa, contempló la incorporación de organoarcillas al poliestireno de alto impacto (HIPS), mediante la polimerización *in situ* mediada por nitróxidos. La morfología de las partículas de caucho y la dispersión de la arcilla fueron observadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Tanto en las mezclas, como en la síntesis, la arcilla se concentró principalmente en la fase rica en PB, debido a la afinidad entre este homopolímero y los modificadores de la arcilla. En el caso de las mezclas, la presencia de arcilla previno el desmezclado aumentando su estabilidad. Se propusieron diferentes mecanismos para explicar este comportamiento. La estabilidad térmica de los HIPS sintetizados, aumentó con la presencia de la organoarcilla y con el incremento en el grado de dispersión de la arcilla en el polímero.

Palabras Claves: nanocompuestos, HIPS, reparto de arcilla.

FACTORS CONTROLLING THE DISTRIBUTION OF ORGANICALLY MODIFIED CLAYS BETWEEN POLYBUTADIENE-RICH AND POLYSTYRENE-RICH PHASES IN THE SYNTHESIS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE

ABSTRACT

This work investigates the effect of kinetic factors and the surface chemistry of the particles on the dispersion and distribution of clays in heterogeneous system containing polystyrene (PS) and polybutadiene (PB). It was carried out in 2 stages. In the first stage, an isothermal system without copolymer was investigated; that involved simple blends of the mentioned homopolymers, of commercially-modified clays, and of styrene (St) as solvent. In these soft blends, phase demixing was not spontaneous observed, but was induced by centrifugation. After demixing, the composition of the isolated phases was determined by calcination/infrared spectroscopy (FTIR); and in some phases, the clay dispersion was analyzed by X-ray diffraction (XRD). In the second stage, *in situ* and nitroxide-mediated polymerizations of the St-containing blends were carried out. The incorporation of the organo-clay particles into the different phases and morphology of the rubbery particles of the resulting high-impact polystyrenes (HIPS's), were observed by transmission electronic microscopy, TEM. The distribution of silicates between the phases was analyzed by calcination/FTIR. In all the samples (i.e., in those of simple blends and in those with polymerization), the clay was mainly incorporated into the PB-rich phase, due to the high affinity between PB and the clay modifiers. In the case of the soft blends, demixing was prevented by the increased stability introduced by the clay; and several mechanisms were proposed to explain such behavior. In the case of the synthesized HIPS's, their thermal resistances were increased by the presence of the modified clays and by increasing the degree of dispersion of the clay in the polymer.

Keywords: nanocomposites, HIPS, clay partition.

Recibido: 10-03-2014 ; **Revisado:** 05-06-2014

Aceptado: 23-06-2014 ; **Publicado:** 02-07-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 95-109

1. INTRODUCCIÓN

Las mezclas ternarias híbridas que involucran dos polímeros y nanopartículas son cada vez más estudiadas, ya que están empezando a ser ampliamente utilizadas como respuesta a los problemas industriales. Cuando las partículas se ubican en la interfase entre dos polímeros, puede suprimirse la coalescencia y/o puede reducirse la tensión interfacial, actuando en algunos casos las nanopartículas como compatibilizantes.

La distribución de la arcilla entre las fases en mezclas de polímeros incompatibles, depende de factores cinéticos y termodinámicos. Dentro de los factores cinéticos, Fenouillot *et al.* [1] mencionan al procedimiento de mezclado y a la relación de viscosidades de los polímeros presentes en la mezcla como determinantes en el mecanismo de migración de las nanopartículas entre las fases. Más recientemente, Taguet *et al.* [2] además de los factores mencionados, consideran importantes la composición de la mezcla, la temperatura, la velocidad de deformación y el tiempo durante el mezclado. Otros autores [3-5], han investigado el rol de los sustituyentes presentes en las organoarcillas sobre su grado de dispersión y ubicación en las fases en distintas polimezclas.

Dentro de los sistemas heterofásicos compuestos por polímeros incompatibles, se destaca el poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés) porque es un material de consumo masivo y por los complejos fenómenos que tienen lugar durante su producción. Este material está constituido por una matriz vítrea de poliestireno (PS) y microgeles de caucho (PB) en forma de partículas dispersas, estabilizadas por la generación *in situ* de un copolímero de injerto PB-*g*-PS [6,7]**.** El proceso es altamente variable debido a la cinética de las reacciones de homo- y copolimerización, la partición entre las fases de los reactivos y productos, los cambios que experimenta la viscosidad del sistema, y la morfología de las partículas. Todos estos factores son muy dependientes de la temperatura de reacción, de las condiciones de agitación, de los pesos moleculares y de la composición, que va cambiando con la generación de los polímeros [8].

Se ha reportado que el HIPS es altamente inflamable [9], lo cual ha justificado la incorporación de nanopartículas de arcilla y de otros minerales como el TiO_2 [10] a este material. La arcilla dispersa en una matriz polimérica es capaz de reducir la velocidad de liberación de calor debido a la combustión, inhibiendo la ignición rápida y la propagación de la flama debido a la formación de un material carbonoso rico en silicato, que actúa como una barrera aislante, dificulta la difusión del oxígeno y de los productos volátiles resultantes de la descomposición [11,12]. Varios autores [9,12] coinciden en que la preparación de nanocompuestos basados en arcillas, resulta mucho más ecológico que la incorporación de componentes halogenados convencionales (retardadores de flama). Sin embargo, el mejoramiento de las propiedades de barrera, depende de la concentración, distribución y grado de dispersión de las láminas de arcilla en el polímero.

En tal sentido, se han planteado diferentes metodologías para la preparación de nanocompuestos HIPS/arcilla que implican el mezclado de los componentes en solución [13], en fundido [12] y mediante la polimerización *in situ* [14-16].

La ubicación de la arcilla en el HIPS puede tener efecto sobre sus propiedades finales, tal como lo reportan Kim *et al.* [14] quienes prepararon *compositos* basados en HIPS y organoarcillas modificadas con distintos sustituyentes, por polimerización *in situ*. Estos autores encontraron que las organoarcillas se ubicaron preferencialmente en la fase cauchosa, independientemente de la naturaleza del sustituyente, si bien aquella con grupos bencilo en el modificador mostró una mejor dispersión en la fase PS, respecto a sus pares con sustituyentes parafínicos. Uthirakumar *et al*. [15] prepararon vía polimerización *in situ* nanocompuestos de HIPS con diferentes concentraciones de MMT. Inicialmente modificaron la MMT-Na^+ con 2,2´-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], actuando como iniciadores azo injertados sobre la superficie del mineral. La polimerización del St se llevó a cabo en masa y en solución. En el primer caso, se obtuvieron *compositos* con estructuras tipo tactoide, lo cual atribuyeron a que la elevada viscosidad del medio de reacción impidió la exfoliación de las láminas de arcilla. Por el contrario, mediante la polimerización en solución del St se alcanzó una buena dispersión y exfoliación de la carga, ya que el monómero logró difundir entre las capas del silicato y fue capaz de

©2015 Universidad Simón Bolívar

polimerizar entre las galerías de la arcilla. Hwang *et al*. [16] sintetizaron HIPS en presencia de las organoarcillas comerciales Cloisite 10A (C10A), Cloisite 20A (C20A) y Cloisite 30B (C30B), encontrando mejoras en la estabilidad térmica, la viscosidad compleja, el módulo de almacenamiento, el módulo tensil y las propiedades de barrera con la C10A. No obstante, la resistencia al impacto decayó y este efecto fue atribuido a una reducción en las masas molares en presencia de las organoarcillas y a la presencia del silicato en mayor proporción en la fase dispersa cauchosa. Estos nanocompuestos mostraron estructuras intercaladas en un sentido global, pero las dispersiones del silicato fueron diferentes en la fase matriz de PS y en la fase de caucho PB, debido a las diferentes afinidades entre cada polímero y la arcilla. El tamaño promedio de las partículas de caucho aumentó y su distribución de tamaño se ensanchó con el contenido de arcilla. Los autores atribuyeron este efecto a una inversión de fases inestable propiciada por la presencia del silicato.

Como se mencionó antes [15] la elevada viscosidad del medio de reacción puede inhibir la exfoliación de las láminas de arcilla. Una alternativa para superar este inconveniente es la incorporación de la carga mediante la polimerización controlada por nitróxidos y en masa del St. A través de la polimerización controlada del monómero es posible obtener a bajas conversiones de St, viscosidades mucho menores respecto a las que involucra un sistema de polimerización en masa convencional, con lo cual se favorece la intercalación de las cadenas poliméricas entre las intercapas del filosilicato laminar. Las ventajas que tiene este sistema respecto a otras alternativas es que: i) la masa molar del PS terminado en nitróxido aumenta con el tiempo, a diferencia de cuando se usa un agente de transferencia de cadena tradicional para el control de la masa molar y ii) la eficiencia volumétrica del reactor es mayor respecto a cuándo se emplea una concentración relativamente alta de solvente. Ambos factores se traducen en mejoras en las propiedades mecánicas de la matriz (y del material final) y en la productividad del proceso. Hasta donde conocen los autores, las publicaciones acerca de la síntesis de HIPS en presencia de nitróxidos son escasas. Yu *et al.* [17] emplearon el nitróxido 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (4OH-TEMPO) en la polimerización por injerto de estireno sobre un 1, 4 PB con alto contenido de isómero *cis*, iniciada por 1,1-bis (ter-butilperoxi) ciclohexano (DP275B). Estos autores investigaron sistemáticamente la influencia de la relación 4OH-TEMPO/DP275B sobre el progreso de la reacción, la estructura molecular, el desempeño mecánico y el comportamiento de fractura de los poliestirenos reforzados. Sus resultados mostraron que una cantidad moderada del nitróxido mejora las propiedades mecánicas y la fractura semi-dúctil de los productos. Por el contrario, el aumento de la dosis dio lugar a un material muy frágil e inestable bajo impacto, debido al efecto ejercido sobre el copolímero de injerto y la morfología de las partículas de caucho.

Como se mencionó antes, la síntesis del HIPS es un proceso complejo debido a los cambios generados por las reacciones de polimerización y por los fenómenos fisicoquímicos involucrados. Por esta razón, este trabajo se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, se investigó la distribución de la arcilla entre las fases ricas en PS y en PB, en un sistema simplificado que contempló la preparación de mezclas de PS/PB/St/organoarcillas con diferentes composiciones que simulan la producción de HIPS en la región en la que se espera ocurra la inversión de fases, en ausencia del copolímero de injerto como compatibilizante y a temperatura constante. Específicamente, en este caso se investigaron los efectos que ejercen la naturaleza del modificador orgánico de la arcilla, el orden de adición de los componentes y la composición de la mezcla, sobre la distribución de la nanocarga entre las fases separadas en este sistema multifásico. La segunda etapa del trabajo implicó la síntesis de HIPS en presencia de 4OH-TEMPO y de montmorillonitas modificadas comercialmente con grupos alifáticos. La ubicación que adoptan las partículas entre las fases, es determinante en la estabilización de mezclas poliméricas con arcilla y en el desempeño del material, por estas razones es importante investigar los factores que gobiernan el reparto de las nanopartículas entre las fases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

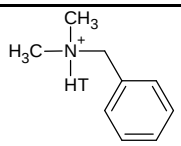
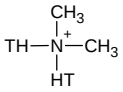
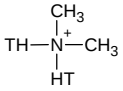
2.1 Materiales

2.1.1 Preparación de las mezclas

Para la preparación de mezclas PS/PB/St/organoarcilla emulando conversiones cercanas a la inversión de fases, se utilizó un PS homopolímero producido por Estirenos del Zulia,

Venezuela (ESTIZULIA). En las mezclas se usaron las arcillas comerciales C10A y Cloisite 15A (C15A), distribuidas por Southern Clay Products, Inc., cuyas características se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características generales de las montmorillonitas modificadas comercialmente.

Organoarcilla	*Modificador (MO)*	*CIC (meq/100 g)*	d_{001} *(nm)*	x_{MO}
Cloisite® 10A		125	1,92	39
Cloisite® 15A		125	3,15	43
Cloisite® 20A		95	2.42	38

HT: colas de hidrocarburos alifáticos en la siguiente proporción: ~65 % C18, ~30 % C16, ~5 % C14.
CIC: Capacidad de intercambio catiónico.
d_{001}: Espaciamiento basal de la arcilla (plano 001).
x_{MO}: Porcentaje en masa de modificador orgánico (MO) en la arcilla, determinada experimentalmente luego de la calcinación de la muestra a 700 °C por 24 h.

Tanto en la síntesis del HIPS como en la preparación de polimezclas se usó un PB Bayer Taktene 550 *medium cis* con una composición de isómeros del 40 % *cis*, 50 % *trans* y 10 % de grupos vinilo. Las masas molares medias del PS y del PB empleados en las mezclas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Masas molares promedio del PS y del PB empleados en las mezclas.

	PB	*PS*
$\overline{Mn}$ (g/mol)	81600	92700
$\overline{Mw}$ (g/mol)	136700	213200
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,7	2,3

2.1.2 Síntesis de HIPS

Para la síntesis del HIPS se utilizaron St y etilbenceno (EB) grado comercial, suministrados por ESTIZULIA, sin purificación previa. Se usó peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador (75,5 % de pureza) provisto por ELF-ATO Chem y el nitróxido 4OH-TEMPO (97 % de pureza) de Sigma Aldrich.

Como carga se usaron las arcillas comerciales: C15A y C20A. Sus características aparecen en la Tabla 1.

2.2 Procedimiento Experimental

2.2.1 Preparación de mezclas PS/PB/St/Organoarcillas

Se mezclaron PS, PB y arcilla en presencia de St, a temperatura constante de 25 ºC. Se usaron las arcillas comerciales C10A y C15A, la primera con un grupo bencilo como sustituyente y la segunda, con grupos alifáticos (ver Tabla 1).

Las polimezclas PS/PB/St/arcilla (M1-M13 en la Tabla 3) se obtuvieron simulando conversiones de St (X_{St}) de 10, 15 y 18 %, cercanas a la región donde se ha reportado que ocurre la inversión de fases durante el proceso de producción del HIPS. La concentración de PB permaneció constante en 6 %. Se incorporó a las mezclas un 2 % de arcilla pura respecto a la sumatoria de las masas de los homopolímeros y St (100 g).

La arcilla se predispersó en St por 0,5 h a 250 rpm. Seguidamente, se adicionaron los homopolímeros de manera secuencial o simultánea, dependiendo del experimento. En el primer caso, se agregó el PS y se agitó la mezcla por 24 h a 500 rpm. Luego se añadió el PB y se mantuvo la agitación por 24 h más. En la adición simultánea, se incorporaron los dos homopolímeros casi inmediatamente, agitando la dispersión a 500 rpm por 48 h. En todos los casos se

©2015 Universidad Simón Bolívar

utilizó un agitador mecánico Heidolph RZ2020.

Una porción de la mezcla se utilizó en la medición de la viscosidad y el resto se reservó en tubos de centrifuga para su posterior separación en fases (espontánea e inducida por centrifugación).

2.2.1.1. Caracterización de las mezclas

Debido a que las mezclas con arcilla reservadas en tubos de centrifuga no se separaron espontáneamente en macrofases, se indujo su desmezclado a través de la aplicación de varios ciclos de centrifugación de 1 h a 5500 rpm, con enfriamiento intermedio para prevenir el calentamiento de las mezclas, la evaporación y/o polimerización del St.

Tabla 3. Condiciones experimentales para la preparación de las mezclas PS/PB/St/Organoarcillas.

Exp	*Ad*	*Organoarcilla*	X_{St}	m_{PS} (g)	m_{St} (g)	m_P/m_{Arc}	x_{PB}	x_{PS}	x_{Arc}
M1	Sim	-	18	16,92	77,08	-	26	74	0
M2	Sec	C10A	10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M3			15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M4			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8
M5		C15A	10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M6			15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M7			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8
M8	Sim	C10A	10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M9			15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M10			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8
M11		C15A	10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M12			15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M13			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8

Arc: Arcilla pura (tomando en cuenta sólo la parte inorgánica de las organoarcillas)
Ad: Modo de adición: Simultánea (Sim) y Secuencial (Sec).
X_{St}: Conversión simulada de St (%).
$m_{P.}$ masa total de polímero en la mezcla.
x_{PB}: % en masa de PB en la mezcla seca.
x_{PS}: % en masa de PS en la mezcla seca.
x_{Arc}: % en masa de arcilla en la mezcla seca.

Las fases separadas se analizaron mediante FTIR, para lo cual se prepararon películas de las muestras sobre ventanas de NaCl. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu IR Prestige de un solo haz, en el rango del espectro medio, de 400 a 4000 cm^{-1}. Para el manejo y procesamiento de los datos se empleó el software IR solution. Las composiciones se estimaron empleando curvas de calibración, construidas a partir del análisis de mezclas PS/PB y de cada homopolímero/arcilla de composición conocida. Se consideraron las señales características a: i) 966 cm^{-1}, correspondiente a la flexión *trans* fuera del plano de los enlaces C–H del PB, ii) 1041 cm^{-1}, asignable a las vibraciones en el plano de los enlaces Si–O de la arcilla y iii) 699 cm^{-1}, propia de la flexión del enlace C–H del grupo fenilo del PS.

El contenido de arcilla en cada fase se determinó gravimétricamente luego de calcinar las muestras (previamente secas y pulverizadas) por 24 h a 700 °C. Se utilizó una mufla Thermolyne 1400 Furnaces Bron.

El grado de dispersión de los nanocompuestos se determinó por XRD. Para tal fin, las muestras fueron soportadas sobre una película delgada de parafina y montadas como agregado no orientado

©2015 Universidad Simón Bolívar

sobre un portamuestra de fondo cero (*Zero Background*). Se usó un difractómetro de rayos X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker con una geometría Bragg-Brentano y una configuración vertical. Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron usando radiación de Cu, con una potencia de 40 kV y 40 mA en un rango 2θ de 1 a 15 °, un tamaño de paso de 0,2 s/paso y bajo rotación a 30 rpm. El espaciamiento basal de la arcilla contenida en la muestra se determinó usando el software XPOWDER®.

2.2.2 Síntesis del HIPS en presencia de arcilla

La síntesis del HIPS se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización en masa, por carga, bajo atmosfera inerte y en presencia de etilbenceno como solvente. Se empleó un reactor autoclave *Buchiglassüster*, con un agitador tipo turbina.

En la Tabla 4 se presentan las formulaciones respectivas para cada experimento.

Tabla 4. Condiciones experimentales para la síntesis de los HIPS.

Exp	*Organoarcilla*	$m_{Organoarcilla}$ *(g)*	m_{PB} *(g)*	m_{St} *(g)*	m_{EB} *(g)*	m_{BPO} *(g)*	$m_{4OH\text{-}TEMPO}$ *(g)*
S1	-	-	85,06	1332,57	164,46	0,4170	0,3563
S2	C15A	31,12	93,93	1518,61	192,15	0,4746 0,4747	0,4062
S3	C20A	39,75	112,91	1768,74	218,27	0,5532 0,5530	0,4734

El procedimiento para la síntesis involucró las siguientes etapas:

a) *Disolución del PB*: El PB previamente cortado se disolvió en una solución St/EB cuyo volumen dependió de la presencia o no de arcilla en la formulación. En el Exp S1 sin arcilla, el caucho se disolvió en 1497,00 g de St/EB y la disolución se introdujo al reactor. En los Exps S2 y S3, se tomaron 400 mL de St/EB para la predispersión de la arcilla. El resto de la solución St/EB se empleó en la disolución del PB. En todos los casos, la mezcla se agitó en ausencia de luz por 15 h, para asegurar la completa disolución del caucho.

b) *Prepolimerización del St:* Previa a la producción del HIPS, tuvo lugar la prepolimerización del estireno. Inicialmente se adicionaron el St, el BPO y el 4OH-TEMPO. En los Exps S2 y S3 la arcilla predispersada también se agregó al reactor desde el inicio, con el propósito de promover su exfoliación a bajas conversiones y viscosidades.

En todos los casos, se purgó inicialmente el reactor con nitrógeno, se ajustó la velocidad de agitación en 250 rpm, y se calentó la mezcla reaccionante hasta 90 °C por 1 h para propiciar la descomposición del iniciador y la formación del aducto con el 4OH-TEMPO. Luego, se aumentó la temperatura a 125 °C por 2,5 h con el fin de activar la especie durmiente y por ende, la polimerización controlada del estireno. Finalmente, se redujo la temperatura hasta 70 °C.

c) *Síntesis del HIPS*: Una vez cumplido con el ciclo de prepolimerización del St, se adicionó el PB disuelto al reactor y se mantuvo a 70 °C por 1 h. En los Exps S2 y S3, se agregó una segunda dosis de BPO para fomentar la producción del copolímero de injerto PB-*g*-PS. Posteriormente, se disminuyó la velocidad de agitación a 125 rpm y se inició el calentamiento del sistema a 1 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reacción (125 °C). El sistema se mantuvo a estas condiciones, tomándose muestras a intervalos regulares hasta alcanzar aproximadamente entre 30 y 35 % de sólidos (HIPS-prepolímero).

Finalmente, una porción de cada una de las muestras de HIPS-prepolímero se transfirió a viales de vidrio que se colocaron en un horno termostatizado a 125 °C durante 24 h, con el fin de alcanzar una conversión de St cercana al 100 %.

2.2.2.1-. Caracterización de los productos sintetizados

Se determinó la evolución de la viscosidad durante

la síntesis del HIPS con el fin de detectar la inversión de fases. Para tal fin se utilizó un viscosímetro Brookfield Digital Modelo DV-I.

La conversión de St se determinó gravimétricamente, a partir del porcentaje de sólidos. Las muestras recolectadas durante la reacción, se calentaron con una lámpara de luz infrarroja en una balanza de sólidos OHAUS, obteniéndose un producto libre de monómero y solvente. El porcentaje de sólidos y la conversión de St se calcularon por diferencia con las masas iniciales y considerando o no el contenido de arcilla, según el caso.

La eficiencia de injerto de St sobre PB (EI_{St}) se define como el cociente entre la masa de monómero injertada sobre el PB y la masa total de monómero que reaccionó. Para estimar la cantidad de St injertada fue necesario separar el copolímero de injerto y el PB residual del PS libre mediante un proceso de extracción con una mezcla 50/50 v/v de metil etil cetona (MEK)/N,N-dimetil formamida (DMF). Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado. El PS libre se disuelve en esta mezcla, mientras que el PB libre y el copolímero de injerto permanecen insolubles. El procedimiento involucró varios ciclos de agitación/centrifugación, tal como se ha reportado en la literatura [6,18]. La eficiencia de injerto se calculó a partir del % de insolubles. Cabe destacar que la masa de arcilla presente en las fracciones soluble e insoluble, fue tomada en cuenta y sustraída para el cálculo de la eficiencia de injerto.

La estabilidad térmica de los productos finales (a conversión próxima al 100 % de St) se evaluó por termogravimetría (TGA). Para tal fin, se utilizó una termobalanza Perkin-Elmer calibrada con indio. La muestra (5 mg aproximadamente) se calentó de 25 a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno y se registró la pérdida de masa.

Para la observación de los nanocompuestos por TEM, se realizó la inclusión de las muestras en una resina poliéster Araldite®. Los bloques tallados se expusieron a vapores de OsO_4 durante 12 h. Los cortes ultrafinos (200 a 400 Å) se realizaron mediante un ultramicrotomo con cuchilla de diamante, los cuales se recolectaron sobre rejillas de cobre de 400 mesh. Se empleó un microscopio Modelo HITACHI H-7000 para la observación de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

3.1 Preparación de mezclas PS/PB/St/Organoarcillas

Las mezclas PS/PB/St/organoarcilla almacenadas en condiciones estáticas y a baja temperatura, permanecieron estables por más de 3 meses. Sin embargo, aplicando varias horas de centrifugación se detectó la separación en fases del sistema. Se observaron dos comportamientos típicos en el número de fases obtenidas, correlacionados con las conversiones simuladas de St. Las mezclas con conversión igual al 10 % se separaron en 4 fases, mientras que las mezclas que simularon conversiones de 15 y 18 % se separaron en 3 fases. El número de fases aumentó con la reducción de la viscosidad, debido a que la mayor concentración de St como solvente, favoreció la difusión de los componentes de las mezclas.

La composición de cada fase se estimó mediante un balance de materiales considerando las masas de las fases, la relación másica PS/PB (determinada por FTIR) y la cantidad de arcilla (obtenida luego de la calcinación).

En la Tabla 5 se presentan las composiciones de las fases en base seca de las mezclas preparadas a partir de la adición secuencial de los componentes. Cabe destacar que la fracción de St en todas las fases estuvo entre 85 % y 70 %, para la menor y mayor X_{St} simuladas, respectivamente.

FS' la fase de menor densidad (presente solo a bajas X_{St}), mostró un alto contenido de PB y la ausencia de arcilla. Ambas condiciones, conjuntamente con el incremento en la movilidad de las especies propiciada por la mayor presencia de St, determinaron la separación de esta fase.

Las fases designadas como FS, están constituidas por PS, arcilla y mayoritariamente por PB. La presencia de ambos homopolímeros sugiere la compatibilización de estas especies debido a la localización del silicato en la interfase o la matriz [19], ejerciendo un efecto barrera que estabiliza la dispersión del PS dentro de la fase rica en caucho. Por su parte, las fases medias (FM) estuvieron constituidas exclusivamente por PS (ver Figura 1 a). La ausencia de la carga en estas fases se verificó por FTIR y a través del análisis por XRD de las muestras secas (ver Figura 1 b). Este resultado indica la menor interacción entre las arcillas y el PS, a pesar de la presencia de un sustituyente aromático

©2015 Universidad Simón Bolívar

en la C10A, estructuralmente similar al PS. Las fases inferiores (FI) de todas las polimezclas presentaron las señales asignables al PS, PB y la arcilla. Sin embargo, la composición de esta fase varió dependiendo de la conversión de St. A 10 y 15 % de conversión, el PB estuvo en mayor proporción, mientras que a 18 %, la fracción de PS superó a la de PB.

Tabla 5. Composición en base seca de las fases separadas por centrifugación, a partir de las mezclas adicionando PS y PB secuencialmente.

Exp	Organoarcilla	X_{St}	FS'			FS			FM			FI		
			x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}
M2	C10A	10	7	93	0	25	56	19	99	0	1	27	41	33
M3		15	-	-	-	25	49	26	97	0	3	31	39	30
M4		18	-	-	-	25	55	20	99	0	1	56	26	18
M5	C15A	10	3	97	0	27	62	11	100	0	0	26	34	40
M6		15	-	-	-	23	53	24	100	0	0	22	43	36
M7		18	-	-	-	23	58	19	100	0	0	47	24	29

FS: Fase superior.
FM: Fase media.
FI: Fase inferior.

En el primer caso, se presume que la mayor afinidad de la arcilla por el caucho promovió la localización de la carga dentro de la fase PB, cambiando su densidad y favoreciendo su precipitación. Es posible que el PS se encuentre como partículas dispersas inmovilizadas por la alta viscosidad de la fase continua, promovida por el alto contenido de arcilla presente en la fase gomosa mayoritaria. Por el contrario, al aumentar la concentración de PS en la mezcla (18 % de conversión) incrementa la proporción de este polímero de mayor densidad que se transfiere hacia la fase inferior, convirtiéndose entonces en la fase continua dentro de FI. En este caso, el mecanismo de estabilización podría diferir, predominando el efecto barrera que ejerce la arcilla ubicada en la interface PB-St/PS-St, previniéndose de esta forma la coalescencia de las gotas de PB/St/Organoarcilla [19, 20].

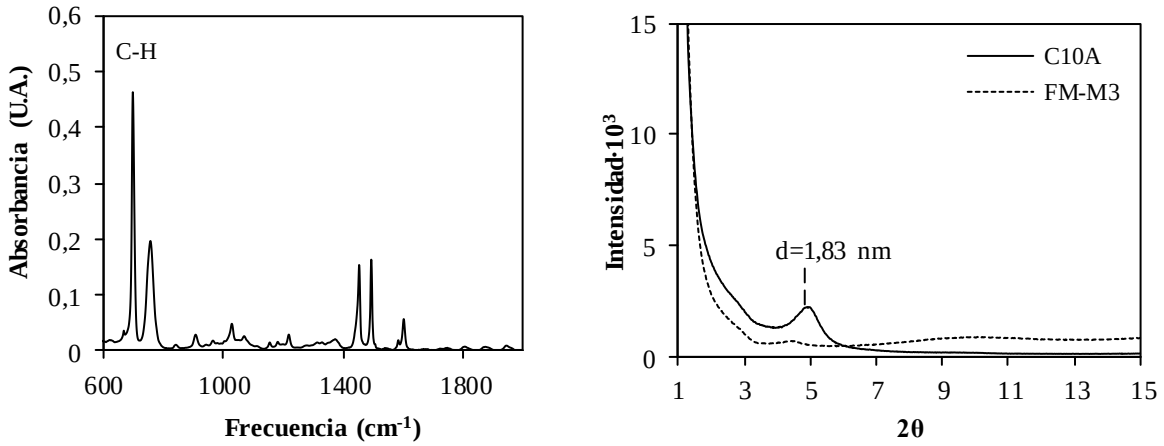
A fin de corroborar si el orden de adición de los componentes durante la preparación de las mezclas afecta o no la distribución de la arcilla en este sistema heterogéneo, se analizó la composición de las fases de mezclas equivalentes obtenidas aplicando diferentes modos de incorporación de los polímeros (ver Tabla 6): secuencialmente, pero invirtiendo el orden de adición del PB y del PS, o de manera simultánea agregando ambos homopolímeros conjuntamente.

Tal como se muestra en la Tabla 6, las composiciones de las fases aisladas a partir de las mezclas no varían con el modo y orden de adición de los componentes. Por lo tanto, se presume que la migración del sólido inorgánico de una fase a otra está influenciada más fuertemente por los factores termodinámicos que por los efectos viscosos involucrados, considerando que la viscosidad de la solución de PB tuvo una viscosidad mucho mayor que la del PS (por ej., 1685 cP para PB al 6 % m/v *vs.* 445 cP para PS al 14 % m/v, ambos medidos a 14,18 s^{-1}), a pesar de i) encontrarse el PB en menor concentración que el PS y ii) ser la masa molar del PS superior a la del PB, en todos los casos. Estas diferencias en comportamiento reológico pueden asignarse a las diferentes fuerzas intermoleculares polímero-polímero y polímero-solvente que operan para cada uno de los homopolímeros.

Las interacciones entre el caucho y la arcilla C15A con sustituyentes alifáticos, puede explicarse en función de las similitudes estructurales entre el modificador orgánico de la MMT y el PB. En el caso de la arcilla C10A con un sustituyente alifático y otro aromático, la presencia de esta arcilla en las fases que contienen PB, responde posiblemente a la combinación de dos efectos: i) la semejanza estructural entre el sustituyente alifático del modificador y el PB; y ii) la mayor afinidad del St, de naturaleza aromática, por el PB. En este trabajo se encontró que en la medida en que aumenta la

©2015 Universidad Simón Bolívar

concentración del PB, incrementa la masa de monómero en la fase (ver Figura 2). Esta afinidad ha sido reportada por otros autores, quienes han encontrado que el St tiende a concentrarse en la fase rica en caucho en mezclas PS/PB/St que simulan la síntesis del HIPS [22,23].



a) b)

Figura 1. a) Espectro FTIR; b) Difractograma XRD típicos de las fases intermedias FM aisladas por centrifugación.

Tabla 6. Comparación entre las composiciones de las fases separadas por centrifugación, variando el orden y modo de adición de los componentes poliméricos a mezclas con C10A.

Exp	*Ad*	*FS*			*FM*			*FI*		
		x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}
M3	*Sec* 1° PS 2° PB	25	49	26	97	0	3	31	39	30
M9	*Sim* PS+PB	26	50	24	100	0	0	22	48	31
[21]	*Sec* 1° PB; 2° PS	23	51	26	99	0	1	40	39	21

En la Tabla 7, se presentan las fracciones másicas de cada fase conjuntamente con el porcentaje de arcilla ($R_{Arcilla}$) en cada fase. En el último caso, el $R_{Arcilla}$ (%) se calculó directamente con los datos provenientes de la calcinación de las muestras, a partir del cociente entre la masa de arcilla pura presente en cada fase y la masa total de arcilla pura adicionada.

Los resultados de la Tabla 7, refuerzan la discusión anterior. La fracción másica de las fases, dependió de la composición de la mezcla. Como se mencionó antes, a X_{St} =10 %, aparece la fase FS' con un bajo contenido de arcilla y rica en PB. A esta conversión también se tiene una alta fracción de FI formada principalmente por arcilla precipitada, debido a la baja viscosidad del medio. A X_{St} =15 % disminuye apreciablemente la fracción de FI, debido a que la arcilla migra preferencialmente hacia FS rica en PB; mientras que a X_{St} =18 %, nuevamente aumenta la fracción másica de FI, por la presencia de una mayor proporción de PS (debido a la mayor

©2015 Universidad Simón Bolívar

cantidad de este homopolímero usado en la mezcla) y de PB compatibilizados por la arcilla presente en esta fase. En todos los casos, independientemente de su fracción másica, el % de arcilla en la FM (rica en PS) fue muy baja (inferior al 10 %).

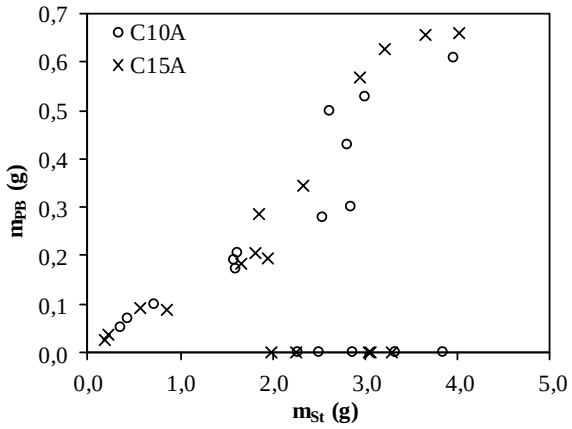


Figura 2. Relación entre la masa de St y la masa de PB, mostrando la afinidad existente entre el monómero y el PB.

En resumen, el reparto de la arcilla dependió principalmente de las composiciones de las mezclas y se distribuyó entre las fases superior e inferior (FS y FI). El análisis composicional de las fases demostró que la arcilla se localiza preferencialmente en las fases ricas en PB. Adicionalmente, se corroboró que la masa de arcilla incrementa con la masa de PB presente en la fase. Los resultados reportados en la Tabla 7 sugieren poco efecto del tipo de arcilla y del modo de adición de los componentes sobre el reparto de la carga entre las fases.

Finalmente, es necesario destacar que la estabilidad de las mezclas mejoró significativamente con la presencia de arcilla, previniéndose el desmezclado. Se ha reportado la separación espontánea y muy rápida de mezclas de PS/PB/St de composición y pesos moleculares semejantes a los empleados en este estudio [23]. Sin embargo, luego de transcurridos 8 meses de preparadas las mezclas, no se observó macroscópicamente el desmezclado, sugiriendo la existencia de un efecto compatibilizante por la presencia de la arcilla. En las mezclas sin separar, el PS siempre estuvo en mayor proporción respecto al PB, por lo que se espera que existan dominios dispersos de PB/St. En ese caso, la estabilidad de las mezclas puede atribuirse a dos contribuciones: i) un efecto barrera debido a la localización de las partículas de arcilla en la interface PB/PS y ii) a una disminución en la movilidad de la fase rica en PB, debido a la alta viscosidad y rigidez que le confiere la presencia de arcilla en esta fase. Ambos factores contribuyen a evitar la coalescencia de las gotas PB/St/organoarcilla.

Tabla 7. Fracción másica de cada fase y porcentaje de arcilla ($R_{Arcilla}$) en cada fase, respecto a la masa total de arcilla adicionada a la mezcla.

Exp	*Ad*	*Organoarcilla*	X_{St}	*Fracción másica fases*				$R_{Arcilla}$ *(%)*			
				FS'	*FS*	*FM*	*FI*	*FS'*	*FS*	*FM*	*FI*
M2	Sec	C10A	10	0,07	0,23	0,32	0,38	3	20	2	75
M3			15	0	0,42	0,48	0,10	-	72	8	20
M4			18	0	0,39	0,35	0,26	-	60	0	40
M5		C15A	10	0,21	0,24	0,29	0,25	0	12	0	88
M6			15	0	0,53	0,44	0,03	-	93	0	7
M7			18	0	0,42	0,45	0,13	-	64	0	36
M8	Sim	C10A	10	0,05	0,39	0,22	0,35	ND	ND	ND	ND
M9			15	0	0,51	0,43	0,05	-	87	0	13
M10			18	0	0,43	0,34	0,23	-	66	0	34
M11		C15A	10	0,28	0,17	0,30	0,26	4	5	4	87
M12			15	0	0,52	0,44	0,03	-	90	0	10
M13			18	0	0,44	0,47	0,09	-	67	4	29

ND: No determinado.

©2015 Universidad Simón Bolívar

3.2 Síntesis del HIPS en presencia de organoarcillas

Se investigó el comportamiento de este sistema en condiciones similares a las empleadas a nivel industrial, pero en presencia de 4OH-TEMPO como nitróxido. En la Figura 3 se presenta la evolución de la conversión para los Exps S1-S3. Al inicio, no se observaron diferencias significativas en la evolución de la conversión de St. A partir del $X_{St} \cong 20$ %, la velocidad de la reacción S1 en ausencia de arcilla y con la menor proporción de BPO, fue mayor. Esto puede atribuirse a la combinación de varios efectos: a) reducción en la eficiencia del iniciador con el aumento en su concentración para la reacción de homopolimerización de St (en S2 y S3); b) interferencia de la arcilla con la reacción de polimerización, pues a pesar de que la viscosidad de las mezclas con arcilla fue mayor (con lo cual era de esperar que se favoreciera el efecto de autoaceleración), las reacciones S2 y S3 fueron mas lentas que S1. Durante la síntesis del HIPS, tuvieron lugar varios fenómenos inducidos por la presencia del nitróxido. En ausencia de arcilla (Exp S1), se observó desmezclado en las primeras muestras analizadas hasta aproximadamente 13 % de conversión de St (representadas por el símbolo + en la Figura 3). Este comportamiento se atribuyó inicialmente a una baja concentración del copolímero compatibilizante, debido a: i) la captura por parte del nitróxido de los radicales primarios producidos por la descomposición del iniciador, considerando que estos radicales son los responsables de generar sitios de injerto sobre las cadenas de PB; ii) adicionalmente, es posible que la longitud de las ramas injertadas de estireno terminadas en grupos nitróxido sean tan cortas al inicio de la reacción, que afecta el poder compatibilizante del copolímero. Esta suposición se confirmó experimentalmente (ver Tabla 8), encontrándose una muy baja eficiencia de injerto del St sobre el PB en el producto de esta reacción, aun a conversiones de St superiores al 22 %. Por esta razón, en los experimentos S2 y S3, se agregó una segunda dosis del iniciador. No obstante, también en estos casos se observó desmezclado en las muestras tomadas hasta 10 % de conversión de St (indicadas como cuadrados y triángulos sin relleno en la Fig. 3), si bien la eficiencia de injerto se duplicó respecto a la del Exp S1 (ver Tabla 8). Se ha reportado que los dos factores que inciden en mayor medida en la estabilidad de las emulsiones de aceite en aceite, son la naturaleza y concentración del agente compatibilizante y la relación de viscosidades de las fases que componen el sistema [8]. En este caso, el factor predominante para explicar el desmezclado a bajas conversiones de St son las bajas masas molares del PS producido al inicio de la reacción. Posteriormente, durante la síntesis, una vez que se va incrementando la temperatura, comienzan a generarse radicales debido a la autoiniciación del St, favoreciéndose la generación de nuevos sitios de injerto por transferencia de cadena al PB, al tiempo que incrementa la masa molar del PS terminado en nitróxido debido a la activación de los radicales durmientes presentes en la polialcoxiamina de St y a la producción de PS vía iniciación térmica. Este incremento en las masas molares del PS y del copolímero, favorece la compatibilización y previene el desmezclado a mayores conversiones de St. La Figura 4 muestra el desplazamiento de la curva de distribución de masas molares para el Exp S1. Lamentablemente, no fue posible analizar por SEC las muestras con arcilla.

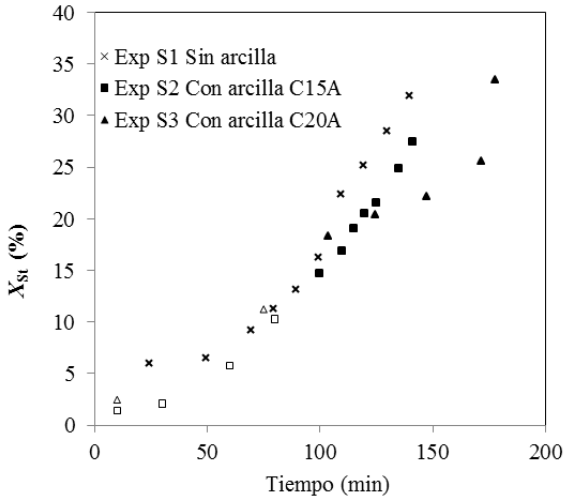


Figura 3. Evolución de la conversión en la síntesis de HIPS.

Para verificar el reparto de la arcilla entre las fases, se analizó (por calcinación) la concentración de arcilla en las fases insoluble y soluble obtenidas luego de la extracción por solventes. En la Tabla 8 se muestran también los resultados del % de arcilla en las fases insolubles (que contienen el PB + PS incluido + PB-*g*-PS) y soluble (formada por PS). Es notable la alta concentración de arcilla en la fase

gomosa, respecto a la presente en la fase vítrea de PS. Estos resultados concuerdan con el comportamiento observado en las mezclas con relación a la preferencia de las organoarcillas por el PB.

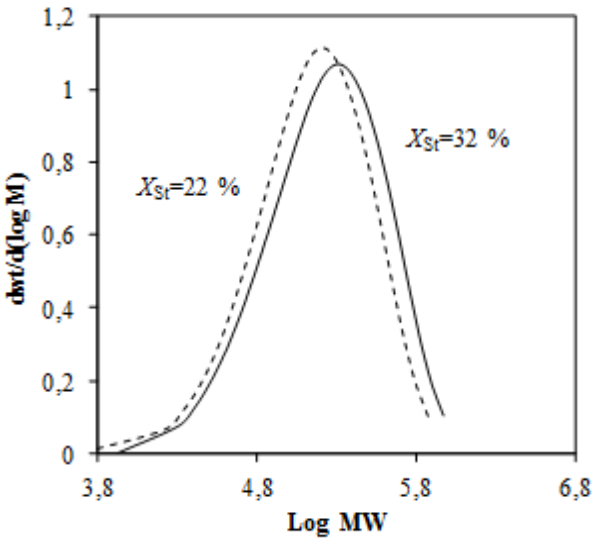


Figura 4. Evolución de la masa molar del PS libre con la conversión de St en la síntesis de HIPS (Exp S1).

Tabla 8. Eficiencia de injerto de St sobre PB y distribución de la arcilla entre las fases insoluble (rica en caucho) y soluble (rica en PS) a diferentes conversiones de St durante la síntesis del HIPS.

Exp	X_{St} (%)	EI_{St} (%)	x_{ArcIns}/x_{ArcSol}
S1	22	5,9	-
	32	6,3	-
S2	19	13,9	93/7
	26	11,2	90/10
S3	21	16,3	97/3
	33	13,1	98/2

x_{ArcIns}/x_{ArcSol}: Relación porcentual de la arcilla en las fases insoluble y soluble, obtenida por calcinación.

En la Figura 5 se muestra la evolución de la viscosidad de la mezcla reaccionante con la conversión de St. Es bien conocido que durante la producción del HIPS, la inversión de fases es detectable por los cambios que experimenta la viscosidad de la mezcla, cuando la fase rica en PS se convierte en la fase continua [24]. En este caso, el desmezclado limitó la detección con precisión de estos cambios, si bien se aprecia una tendencia al desplazamiento a mayores conversiones en la región donde cambia la pendiente de las curvas para las reacciones llevadas a cabo en presencia de arcilla. La mayor viscosidad de las mezclas con arcilla (S2 y S3 en la Figura 5) respecto al Exp S1 sin arcilla, podría explicar este desplazamiento. Algunos autores han correlacionado la región de inversión de fases con la relación de viscosidades y/o de volúmenes entre las fases [25]. En cualquier caso, el reparto de la arcilla entre las fases puede modificar la relación de los volúmenes entre las fases y/o sus viscosidades. Cabe destacar que la concentración de arcilla en el polímero en la región próxima a la inversión de fases, (X_{St} entre 10 y 20 %) estaría entre 8 y 11 %, valores similares a los usados en la preparación de las mezclas (ver Tabla 3).

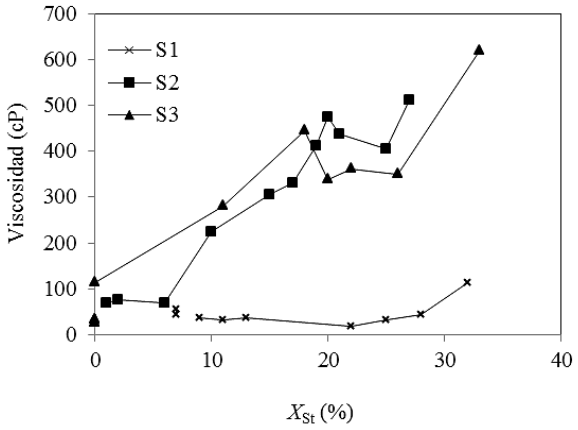


Figura 5. Evolución de la viscosidad con la conversión en la síntesis de HIPS.

El análisis de las muestras por TEM, también corroboró este resultado. La Figuras 6 a) y 6 b) correspondientes al experimento sin arcilla, muestra la morfología salami característica de las partículas gomosas en el HIPS. En las Figuras 6 c) y 6 e) se observa claramente la presencia de arcilla en forma de tactoides en el interior de las partículas de caucho. Adicionalmente, en las Figuras 6 d) y 6 f), es posible apreciar la presencia de arcilla parcialmente exfoliada en la matriz. La mejor dispersión de la arcilla C15A (ver Figura 6 d), propició un aumento en la estabilidad térmica del material, tal como se muestra en la Figura 7 y en la Tabla 9. De acuerdo con estos valores, la temperatura de descomposición de los *compositos* resultó al menos 34 °C más alta en comparación con la del HIPS sin arcilla, lo cual representa un incremento de la estabilidad térmica del material

©2015 Universidad Simón Bolívar

cercano al 10 %. Estos resultados concuerdan con los reportados por Uthirakumar *et al*. [15].

Pese a las mejoras en la estabilidad térmica del material, se espera un efecto indeseable sobre las propiedades mecánicas del HIPS, puesto que, tal como se observa en la micrografías de las Figuras 6 c) y 6 e) y de acuerdo con todos los resultados discutidos previamente, al ubicarse la arcilla en la fase cauchosa, aumenta su rigidez y por lo tanto, reduce la capacidad de las partículas dispersas para amortiguar el impacto en este material. Los resultados obtenidos por Hwang *et al*. [16], con C10A, refuerzan esta hipótesis.

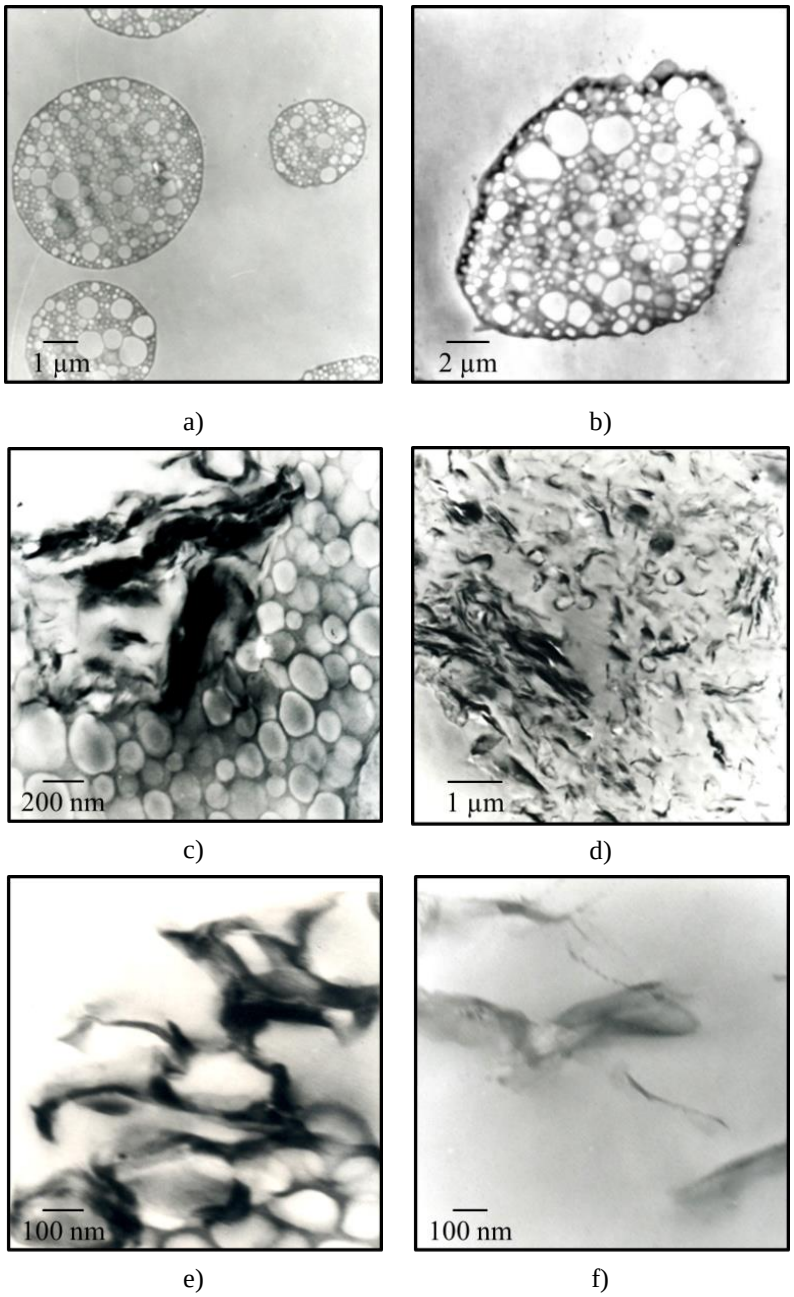


Figura 6. Morfología de los poliestirenos de alto impacto sintetizados, bajo las condiciones señaladas en la Tabla 3. a) y b) S1 sin organoarcilla; c) y d) S2 con C15A; e) y f) S3con C20A.

©2015 Universidad Simón Bolívar

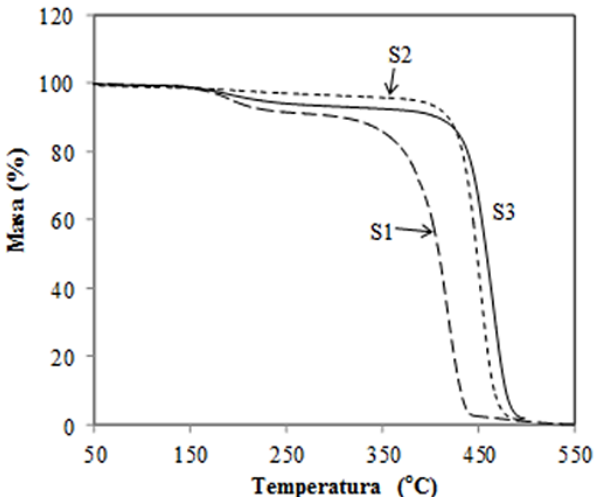


Figura 7. Comparación de la resistencia térmica de los poliestirenos de alto impacto sintetizados en ausencia de arcilla (Exp S1) y con arcillas modificadas (Exps. S2 C15A y S3 C20A).

Tabla 9. Incremento en la estabilidad térmica de los HIPS sintetizados con arcillas (S2 y S3), respecto al HIPS sin arcilla.

Exp	*S1*	*S2*	*S3*
Td_{OnSet} (°C)	417	467	451
ΔTd_{OnSet} (°C)	-	50	34
$Td_{10\%}$ (°C)	431	478	466
$\Delta Td_{10\%}$ (°C)	-	47	35
$Td_{50\%}$ (°C)	409	458	448
$\Delta Td_{50\%}$ (°C)	-	49	39

4. CONCLUSIONES

En mezclas poliméricas heterogéneas conteniendo PB y PS, se investigó la distribución entre las fases y el grado de dispersión de arcillas modificadas comercialmente con grupos alifáticos y aromáticos. Se estudiaron: i) mezclas simples de PS/PB/St/Organoarcillas en condiciones isotérmicas y en ausencia de copolímero; y ii) la síntesis de HIPS en condiciones similares a las empleadas industrialmente, pero en presencia de un nitróxido y de organoarcillas.

En el caso de las mezclas, la arcilla impidió la separación espontánea en macrofases. Cuando se indujo el desmezclado por centrifugación, la arcilla se concentró en las fases donde coexistían el PB y el PS, mostrando preferencia por la fase rica en PB, independientemente del orden o modo de adición de los componentes durante la preparación de las mezclas. Se propusieron diferentes mecanismos de compatibilización en cada caso, según la composición de las fases continua y dispersa.

En los HIPS sintetizados en presencia de nitróxidos y organoarcillas, se observó una tendencia similar a la descrita para las mezclas, ubicándose la arcilla principalmente en las partículas de caucho. Los análisis termogravimétricos mostraron una resistencia térmica de los materiales al menos un 10 % superior con respecto al material sin arcilla. Tanto las micrografías como el comportamiento térmico, revelan que aunque no hubo diferencias significativas en el grado de dispersión de las organoarcillas en el HIPS, la mayor estabilidad térmica observada en S2 responde a un grado de dispersión ligeramente mayor de la arcilla C15A en el HIPS, posiblemente asociado con el mayor espaciamiento basal de esa arcilla respecto al de C20A, lo cual facilita la difusión del monómero y del polímero entre las láminas de arcilla, favoreciendo su separación parcial o total.

Aunque se observó un efecto de la viscosidad del medio sobre la distribución de la arcilla, los resultados encontrados tanto en las mezclas como en los HIPS sintetizados, sugieren que el factor determinante en la distribución de la arcilla entre las fases fue la afinidad entre los modificadores superficiales de la arcilla y el PB, predominando este efecto sobre el factor cinético.

Si bien no se midieron las propiedades mecánicas de los HIPS producidos, es de esperar una reducción en la resistencia al impacto, pues la presencia de arcilla en la fase cauchosa afecta a la morfología de las partículas y a su elasticidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al CONDES-LUZ por el financiamiento otorgado al proyecto CC-0520-11. Asimismo, se agradece altamente la colaboración de

©2015 Universidad Simón Bolívar

las siguientes personas e instituciones: a ESTIZULIA, por la donación de los materiales; a Miguel Ramos del INZIT por su ayuda con los espectros XRD: al Grupo de Polímeros del INTEC (Argentina), por los análisis de los polímeros por SEC, especialmente al Dr. Gregorio Meira, a José Castañeda y a Marcelo Brandolin; al Técnico Pedro Salas de la UNEFM por los cortes y su ayuda con el TEM, al INSUC por facilitar el uso del Espectrómetro Infrarrojo.

6. REFERENCIAS

[1]. Fenouillot F., Cassagnau P., Majesté J.-C., Polymer. 2009; 50: 1333–1350

[2]. Taguet A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. Prog Polym Sci. 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002.

[3]. Ginzburg, V., Singh, C., Balazs, A. Macromolecules. 2000; 33 (3): 1089-1099.

[4]. Balazs, A., Singh, C., Zhulina, E. Macromolecules. 1998; 31 (23): 8370-8381.

[5]. Katti, D., Katti, K., Raviprasad, M., Gu, C. Journal of Nanomaterials. Special issue on Synthesis, Properties, and Applications of Polymeric Nanocomposites. 2012; 28:1-15

[6]. Soto G, Nava E, Rosas M, Fuenmayor M, González I, Meira G, Oliva H. J. Appl. Polym. Sci. 2004; 92: 1397-1412.

[7]. Casis N, Estenoz D, Gugliotta L, Oliva H, Meira G. J. Appl. Polym. Sci. 2006; 99: 3023-3039.

[8]. Velásquez E, Oliva H, Müller A.J., López J, Vega J, Meira G, Wambach M. Polym. Eng. Sci. 2013; 53 (9): 1889-1900.

[9]. Sanchez-Olivares G, Sanchez-Solis A, Camino G, Manero O. Express Polym Lett. 2008; 2 (8): 569-578.

[10]. Zhang J, Wang X, Lu L, Li D, Yang X. J. Appl. Polym. Sci. 2003; 87: 381-385.

[11]. Pavlidou S, Papaspyrides C. Prog. Polym. Sci. 2008, 33: 1119-1198.

[12]. Sanchez-Olivares I, Sanchez-Solis A, Manero O, Sanchez-Olivares G. Inter. J. Polym Mat. 2008,57:245-257.

[13]. Da Silva P, Tavares M. Polímeros. 2013; 23 (5): 644-648.

[14]. Kim K, Lim H, Park S, Lee S. Polymer-Korea. 2003; 27: 377-384.

[15]. Uthrikumar P; Hahn Y; Nahm K, Lee Y. Eur. Polym. J. 2005; 41: 1582-1588.

[16]. Hwang S, Joo Y, Lee S. J. Appl, Polym..Sci. 2008; 110: 1441–1450

[17]. Yu Z. S., Li Y., Wang Y. R. eXPRESS Polymer Letters. 2011; 5 (10): 911–922

[18]. Estenoz D, Valdéz E, Oliva H, Meira G. J. Appl. Polym. Sci. 1996; 59: 861-885.

[19]. Ray S, Pouliot S, Bousmina M, Utraki LA. Polymer. 2004; 45: 8403-8413.

[20]. Khatua B, Lee D, Kim H, Kim J. Macromolecules. 2004; 37: 2454-2459.

[21]. González I, Oliva H, Cedeño Y, Inciarte H, Soto D, Velásquez E. 2013; enviado a Rev. Tecnocientífica URU.

[22]. Rigler J, Müller L, Wolf B. Die Angewandte Makromol. Chem. 1978; 74 (1):113-122

[23]. Luciani C, Estenoz D, Meira G, García N, Oliva H. Macromol. Theory Simul. 2007; 16: 703-710.

[24]. Oliva H. Rev. Téc. Univ. Zulia. 1993; 16 (1): 67 - 76.

[25]. Jordhamo G, Manson J, Sperling L. Polym. Eng. Sci. 1986; 26 (8): 517-524.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

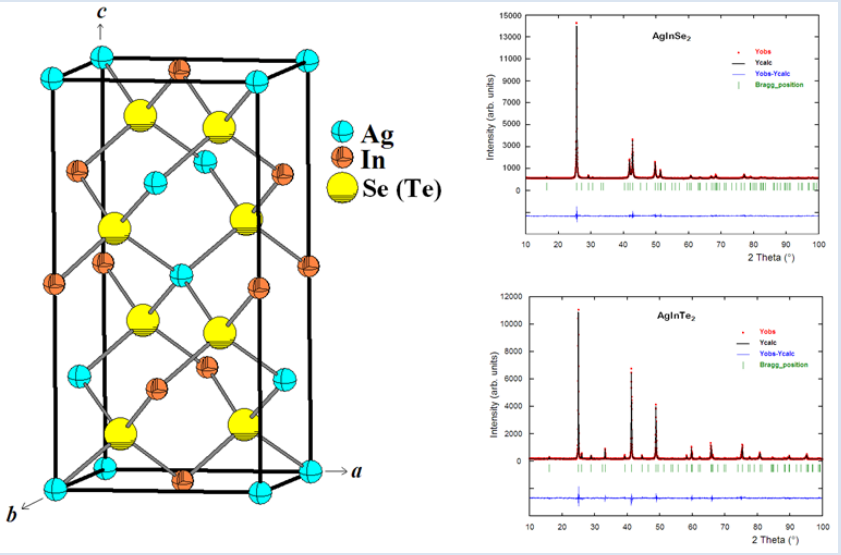
www.rlmm.org

X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA AND RIETVELD REFINEMENT OF THE TERNARY SEMICONDUCTOR CHALCOGENIDES $AgInSe_2$ AND $AgInTe_2$

Gerzon E. Delgado[*1], *Asiloé J. Mora*[1], *Carlos Pineda*[2], *Rosario Ávila-Godoy*[3], *Solange Paredes-Dugarte*[4]

1: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2: Núcleo Universitario Alberto Adriani, Universidad de Los Andes, El Vigía, Venezuela. 3: Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. 4: Laboratorio de Caracterización de Materiales, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

**e-mail: gerzon@ula.ve*



ABSTRACT

The ternary chalcogenides $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$ were studied by X-ray powder diffraction structure refinement using the Rietveld method. Both compounds crystallizes with a chalcopyrite structure in the space group $I\bar{4}2d$ (N° 122), Z = 4, and unit cell parameters ***a*** = 6.0988(2) Å, ***c*** = 11.7086(6) Å, V = 435.51(3) Å^3 for $AgInSe_2$ and ***a*** = 6.4431(4) Å, ***c*** = 12.6362(9) Å, V = 524.57(6) Å^3 for $AgInTe_2$. Improved X-ray powder diffraction data are reported with figures of merit M_{19} = 84.0, F_{19} = 40.7 (0.0071, 66) for $AgInSe_2$, and M_{20} = 80.8, F_{23} = 39.0 (0.0075, 79) for $AgInTe_2$.

Keywords: Semiconductors, Chalcogenides, Rietveld refinement, X-ray powder diffraction data.

DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y REFINAMIENTO RIETVELD DE LOS SEMICONDUCTORES CALCOGENUROS TERNARIOS $AgInSe_2$ Y $AgInTe_2$

RESUMEN

Los calcogenuros ternarios $AgInSe_2$ y $AgInTe_2$ se estudiaron mediante refinamiento Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X en muestras policristalinas. Ambos compuestos cristalizan con una estructura tipo calcopirita en el grupo espacial $I\bar{4}2d$, (N° 122), Z = 4, y parámetros de celda unidad ***a*** = 6.0988(2) Å, ***c*** = 11.7086(6) Å, V = 435.51(3) Å^3 para $AgInSe_2$ y ***a*** = 6.4431(4) Å, ***c*** = 12.6362(9) Å, V = 524.57(6) Å^3 para $AgInTe_2$. Se reportan mejores datos de difracción de polvo con figuras de mérito M_{19} = 84.0, F_{19} = 40.7 (0.0071, 66) para $AgInSe_2$, y M_{20} = 80.8, F_{23} = 39.0 (0.0075, 79) para $AgInTe_2$.

Palabras Claves: Semiconductores, Calcogenuros, Refinamiento Rietveld, Datos de difracción de polvo.

1. INTRODUCTION

Chalcogenide semiconductors of the type Ag-In-VI (VI = S, Se, Te) have been studied because of their possible technological applications as photo-voltaic detectors, solar cells, light emitting diodes, modulators, filters and their use in nonlinear optics [1-2]. Following the rules of formation of semiconductor compounds [3], in the system Ag-In-VI, stoichiometric compounds with three compositions can be form: $AgInVI_2$, $AgIn_3VI_5$ and $AgIn_5VI_8$. These materials belong to the normal structure compounds (I-III-VI_2) and the defect structure compounds (I-III_3-□-VI_5, I-III_5-□$_2$-VI_8), respectively [4].

From the crystallographic point of view, in the Ag-In-S system, the $AgInS_2$ ternary compound crystallizes in two polymorphs: a tetragonal chalcopyrite-type phase (space group $I\bar{4}2d$) and an orthorhombic wurtzite-like phase (space group $Pna2_1$). These phases were simultaneously characterized from a unique X-ray powder diffraction pattern [5]. In the Ag-In-Se and Ag-In-Te systems, the ternaries $AgInSe_2$ [6] and $AgInTe_2$ [7] were reported, at room temperature, in undistorted chalcopyrite-type structures. Both materials have been studied under high pressure and temperature and have been reported to have a first-order structural phase transition from chalcopyrite structure to a cation-disorder NaCl-like structure [8]. In particular, for these ternaries chalcopyrite phases appear reported only poor quality X-ray powder diffraction data in the Powder Diffraction File PDF-ICDD [9], as shown in Table 1.

Table 1. X-ray powder diffraction data reported for the ternaries $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$ in the Powder Diffraction File PDF-ICDD [9].

Phase	*PDF code*	*Unit cell (Å) parameters*	*Figures of merit*	*Quality mark*
$AgInSe_2$	35-1099	***a***= 6.104 ***c***= 11.714	F_{30}= 11	"i"
	39-0952	***a***= 6.077 ***c***= 11.55	F_{22}= 7	"i"
	75-0118	***a***= 6.090 ***c***= 11.670	-	"c"
$AgInTe_2$	49-1301	***a***= 6.324 ***c***= 12.86	F_6= 2	"i"
	75-0119	***a***= 6.406 ***c***= 11.560	-	"c"

"i" intensities, "c" calculated, "*" high quality

Therefore, in this work, we present the detailed structural characterization of the $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$ compounds using Rietveld refinement and reported better X-ray powder diffraction data.

2. EXPERIMENTAL PART

The samples were synthesized by the melt and annealing technique. Stoichiometric quantities of Ag, In and Se (Te) powders with a nominal purity of 99.99 wt% (Fisher Scientific), were evacuated in sealed quartz ampoules and deposited into an one zone furnace, and then submitted to direct fusion. The mixture, en each case, was slowly heated up to 250°C at a rate of 5°C/hour. The ampoules were kept at this temperature for a period of 6 hours. Then, the temperature was gradually raised at the same rate up to 590°C. It was kept at this condition for 24 hours. Subsequently, it was heated at 800°C at 10°C/hour and remained at this temperature for 3 hours. Then, the reacted mixtures were heated up to 1050°C at the same rate. Finally, the furnace was turned off and the ingots were cooled to room temperature in about a day.

Chemical analysis of the resultant ingots were carried out with a Hitachi S-2500 SEM equipped with a Kevex EDX accessory. Three different regions of each ingot were scanned. The error standardless analysis was around 5%.

Small quantities of each sample were ground mechanically in an agate mortar and pestle. The resulting fine powders were mounted on a flat zero-background holder (a plate of single crystalline silicon cut parallel to the 510 lattice planes) covered with a thin layer of petroleum jelly. The X-ray powder diffraction data were collected at room temperature, in θ/θ reflection mode using a Siemens D5005 diffractometer (Bragg-Brentano geometry) equipped with an X-ray tube (CuKα radiation: λ= 1.54059 Å; 40kV, 30mA) and a diffracted beam graphite monochromator. Fix 1 mm aperture slit, 1 mm divergence slit and a 0.1 mm monochromator slit and a 0.6 mm detector slit were used. The specimens were scanned in the 2θ range of 10-100°, the scan step was 0.02°, and the time of counting in every step was 35s. Quartz was used as an external standard.

©2015 Universidad Simón Bolívar

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Chemical analysis

The following average atomic percentages were obtained from the EDX study: Ag (24.4%), In (26.7%), Se (48.9%) for $AgInSe_2$, and Ag (23.5%), In (26.3%), Te (51.2%) for $AgInTe_2$. These results are in good quality agreement with the ideal composition 1:1:2 for each compound.

3.2 X-ray powder diffraction

The 19 ($AgInSe_2$) and 23 ($AgInTe_2$) peak positions measured from the patterns were input to the auto-indexing program Dicvol04 [10]. Unique solutions were readily obtained in a tetragonal system. A comparison of the powder patterns taking into account the chemical composition, crystal system and cell parameters, showed that these materials are isostructural with the $AgInS_2$ chalcopyrite phase, which crystallize in the tetragonal space group $I\bar{4}2d$ (Nº 122) [5]. The complete powder diffraction dataset of both compounds were reviewed and the unit cell refined with the NBS*AIDS program [11] in the space group $I\bar{4}2d$. From these analyses, the refined unit cell parameters given in the Tables 2 and 3 were obtained. These tables contain the observed and calculated X-ray powder diffraction data for $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$, with the M_N [12] and F_N [13] figures of merit.

These powder data are improved that the three pattern with low quality (PDF 35-1099, PDF 38-0952, PDF 75-0118) reported for $AgInSe_2$ and the two (PDF 49-1301, PDF 75-0119) reported for $AgInTe_2$ in the ICDD Powder Diffraction Files [9].

The crystal structure refinement was performed by means of Rietveld method [14], using the Fullprof program [15]. The starting parameters were taken from the $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$ undistorted chalcopyrite-type structures

[6,7] with the unit cell given in Tables 2 and 3. The structural refinement was carried out following the same procedure employed elsewhere [5, 16]. Details of the Rietveld refinement results for each compound are given in Tables 4 and 5. These tables contain the atomic coordinates, isotropic temperature factors and bond distances for each compound. Figures 1 and 2 shows the observed, calculated and difference profile for the final Rietveld refinements of $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$. Figure 3 shows the unit cell diagram of the semiconducting compounds prepared with the program Diamond [17].

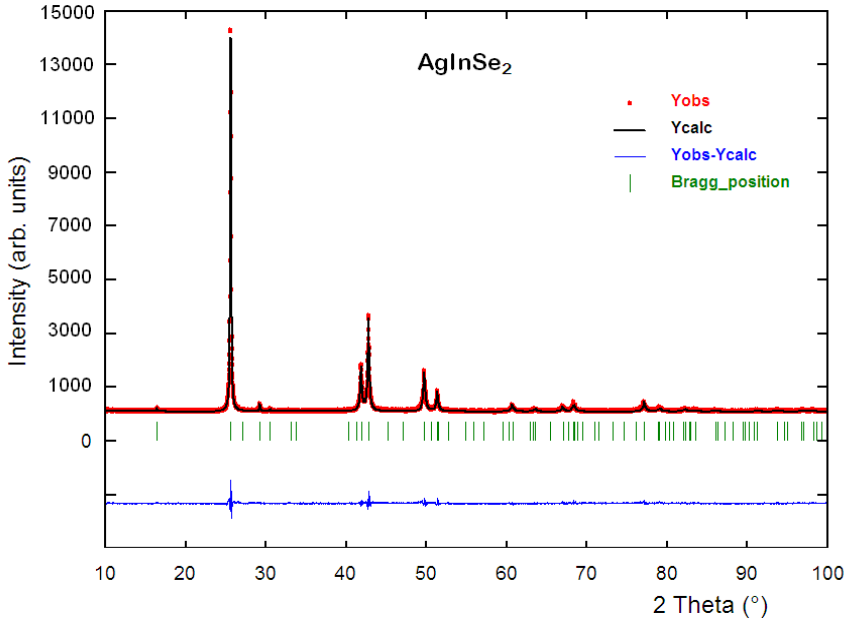


Figure 1. Final Rietveld refinement plot for $AgInSe_2$. The lower trace is the difference curve between observed and calculated patterns. The Bragg reflections are indicated by vertical bars.

Table 2. X-ray powder diffraction data for $AgInSe_2$.

Space group $I\bar{4}2d$ (N° 122), Z = 2, ***a*** = 6.0988(2) Å, ***c*** = 11.7086(6) Å, V = 435.51(3) $Å^3$
M_{19} = 84.0 [13]; F_{19} = 40.7 (0.0071, 66) [14]

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	$(I/I_o)_{obs}$	*H*	*k*	*l*	$2\theta_{cal}$ (°)	d_{cal} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
16.367	5.4112	1.1	1	0	1	16.374	5.4090	0.007
25.635	3.4720	100.0	1	1	2	25.634	3.4722	-0.001
29.262	3.0494	2.7	2	0	0	29.262	3.0494	0.000
30.522	2.9263	1.4	0	0	4	30.513	2.9272	-0.009
41.870	2.1557	12.8	2	2	0	41.859	2.1563	-0.011
42.796	2.1112	25.7	2	0	4	42.785	2.1117	-0.011
49.740	1.8315	11.2	3	1	2	49.731	1.8318	-0.009
			1	1	6	51.347	1.7779	
51.373	1.7770	5.8						
			2	1	5	51.383	1.7767	0.010
60.681	1.5248	2.4	4	0	0	60.687	1.5247	0.006
63.504	1.4637	1.4	0	0	8	63.509	1.4636	0.005
66.977	1.3960	2.0	3	3	2	66.973	1.3960	-0.004
			3	1	6	68.321	1.3717	0.010
68.311	1.3719	3.1						
			3	2	5	68.352	1.3712	
77.078	1.2363	3.3	4	2	4	77.085	1.2362	0.007
78.997	1.2110	1.7	2	2	8	78.997	1.2110	0.000
82.201	1.1717	1.4	5	1	2	82.186	1.1719	-0.015
83.439	1.1574	1.1	3	3	6	83.443	1.1574	0.004
85.954	1.1299	1.2	1	1	0	85.948	1.1300	-0.006
93.680	1.0559	1.1	4	0	8	93.690	1.0559	0.010
96.840	1.0297	1.2	5	3	2	96.849	1.0296	0.009

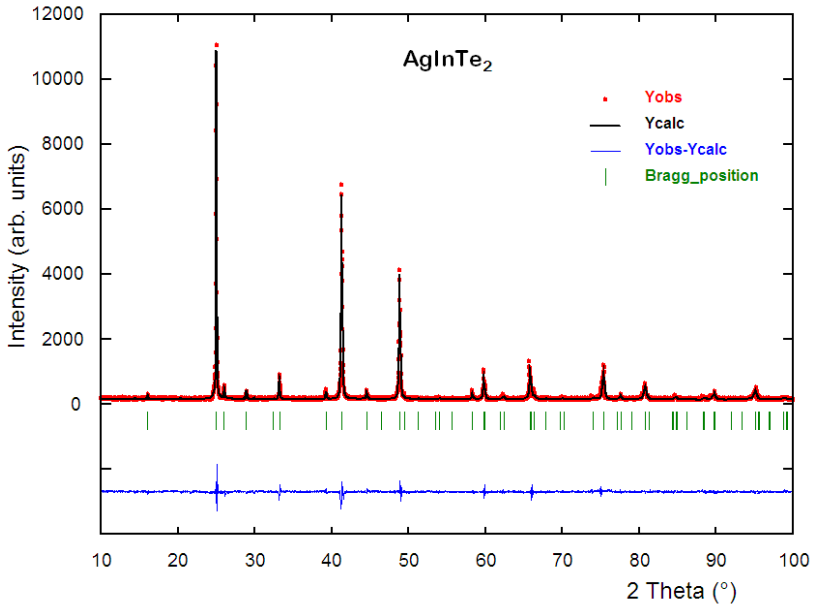


Figure 2. Final Rietveld refinement plot for $AgInTe_2$. The lower trace is the difference curve between observed and calculated patterns. The Bragg reflections are indicated by vertical bars.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Table 3. X-ray powder diffraction data for $AgInTe_2$.

Space group $I\bar{4}2d$ (N° 122), Z = 2, ***a*** = 6.4524(3) Å, ***c*** = 12.6330(8) Å, V = 525.96(5) $Å^3$
M_{20} = 80.8 [13]; F_{23} = 39.0 (0.0075, 79) [14]

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	$(I/I_o)_{obs}$	*H*	*k*	*l*	$2\theta_{cal}$ (°)	d_{cal} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
15.416	5.7428		1	0	1	5.7463	15.407	-0.009
24.045	3.6979		1	1	2	3.6986	24.040	-0.005
25.226	3.5274		1	0	3	3.5264	25.233	0.007
28.213	3.1603		0	0	4	3.1582	28.232	0.019
31.810	2.8107		2	1	1	2.8132	31.781	-0.029
39.931	2.2558		2	0	4	2.2569	39.911	-0.020
42.611	2.1199		3	0	1	2.1203	42.603	-0.008
46.753	1.9413		3	1	2	1.9416	46.744	-0.009
49.220	1.8496		2	2	4	1.8493	49.229	0.009
57.042	1.6132		4	0	0	1.6131	57.044	0.002
58.392	1.5790		0	0	8	1.5791	58.388	-0.004
62.788	1.4786		3	3	2	1.4786	62.790	0.002
63.407	1.4657		3	1	6	1.4653	63.427	0.020
64.837	1.4368		4	0	4	1.4366	64.847	0.010
71.877	1.3124		4	2	4	1.3123	71.878	0.001
72.774	1.2984		2	2	8	1.2984	72.773	-0.001
76.745	1.2408		5	1	2	1.2408	76.747	0.002
77.329	1.2329		3	3	6	1.2329	77.330	0.001
78.494	1.2175		1	1	10	1.2175	78.493	-0.001
81.812	1.1763		2	0	10	1.1763	81.808	-0.004
86.092	1.1284		4	0	8	1.1284	86.092	0.000
89.925	1.0900		5	3	2	1.0900	89.928	0.003
94.982	1.0449		4	1	9	1.0449	94.976	-0.006

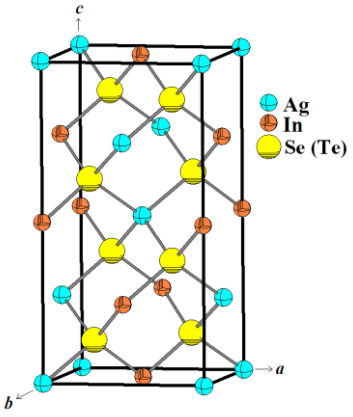


Figure 3. Unit cell diagram for the ternary chalcogenides $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Table 4. Rietveld refinement results for $AgInSe_2$.

Compound			*$AgInSe_2$ [This work]*	*$AgInSe_2$ [Ref. 6]*
crystal system			tetragonal	
space group			$I\bar{4}2d$	
a (Å)			6.0988(2)	6.104(2)
c (Å)			11.7086(6)	11.712(5)
c/a			1.92	
V (Å^3)			435.51(3)	
mol. w. (g/mol)			380.61	
d_{calc} (g/cm^3)			5.80	
Atomic coordinates		site		
Ag		4(*a*)	0, 0, 0	
In		4(*b*)	0, 0, ½	
Se		8(*d*)	*x*, ¼, ⅛	*x* = 0.2539(5)	*x* = 0.25
Isotropic temp. factor				
B_{iso} (Å^2)			0.6(3)	
Bond distances				
Ag-Se			2.621(2)	2.61
In-Se			2.593(2)	2.61
Rietveld R factors				
R_p (%)			8.3	
R_{wp} (%)			10.3	
R_B (%)			10.1	
R_{exp} (%)			7.2	
S			1.4	

$R_p = 100\ \Sigma|y_{obs} - y_{calc}| / \Sigma|y_{obs}|$ $R_{wp} = 100\ [\Sigma_w|y_{obs} - y_{calc}|^2 / \Sigma_w|y_{obs}|^2]^{1/2}$ $R_B = 100\ \Sigma_k|I_k - Ic_k| / \Sigma_k |I_k|$

S (goodness of fit) = R_{wp}/R_{exp} $R_{exp} = 100\ [(N\text{-}P+C) / \Sigma_w(y_{obs}^2)]^{1/2}$ N-P+C= degrees of freedom

The ternary chalcogenides $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$ are chalcopyrite-like compounds and can be described as derivatives of the sphalerite structure. In this type of materials, each cation is surrounded by four anions (Se or Te), and each anion is surrounded by two Ag and two In atoms. This array is expected for adamantane compounds [3]. The bond distances Ag-Se (Te) and In-Se (Te) are in good agreement with similar distances in other adamantane-type compounds found in the ICSD database [18], and agrees with the bond strength reported from *ab initio* calculations [19].

©2015 Universidad Simón Bolívar

Table 5. Rietveld refinement results for $AgInTe_2$.

Compound			*$AgInTe_2$ [This work]*	*$AgInTe_2$ [Ref. 7]*
crystal system			tetragonal	
space group			$I\bar{4}2d$	
a (Å)			6.4431(4)	6.104(2)
c (Å)			12.6362(9)	11.712(5)
c/a			1.96	
V (Å^3)			524.57(6)	
mol. w. (g/mol)			477.89	
d_{calc} (g/cm^3)			6.05	
Atomic coordinates		site		
Ag		4(*a*)	0, 0, 0	
In		4(*b*)	0, 0, ½	
Te		8(*d*)	*x*, ¼, ⅛	*x* = 0.2602(5)	*x* = 0.25
Isotropic temp. factor				
B_{iso} (Å^2)			0.7(5)	
Bond distances				
Ag-Te			2.811(2)	2.76
In-Te			2.734(2)	2.76
Rietveld R factors				
R_p (%)			7.9	
R_{wp} (%)			10.5	
R_B (%)			10.0	
R_{exp} (%)			7.1	
S			1.5	

$R_p = 100\ \Sigma|y_{obs} - y_{calc}| / \Sigma|y_{obs}|$ $\quad R_{wp} = 100\ [\Sigma_w|y_{obs} - y_{calc}|^2 / \Sigma_w|y_{obs}|^2]^{1/2}$ $\quad R_B = 100\ \Sigma_k|I_k - Ic_k| / \Sigma_k |I_k|$

S (goodness of fit) = R_{wp}/R_{exp} $\quad R_{exp} = 100\ [(N-P+C) / \Sigma_w(y_{obs}^2)]^{1/2}$ $\quad$ N-P+C= degrees of freedom

4. CONCLUSIONS

The crystal structure of the ternary semiconductor chalcogenides $AgInSe_2$ and $AgInTe_2$ were Rietveld refined using X-ray powder diffraction data. These compounds crystallize in the chalcopyrite-type structure and are reported improved X-ray powder diffraction data.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by CDCHTA-ULA and FONACIT (Lab-97000821).

6. REFERENCIAS

[1]. El-Korashy A, Abdel-Rahima MA, El-Zahed H, Thin Solid Films 1999; 338, 207-212.

[2]. Orlova NS, Bodnar IV, Kudritskaya EA, Inst. Phys. Conf. Series 1998; 152, 147-150.

[3]. Parthé E, en: Westbrook JH, Fleischer RL (Eds.), Intermetallic Compounds, Principles and Applications, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1995; 14, 343-362.

[4]. Delgado JM, Inst. Phys. Conf. Series 1998; 152, 45-50.

[5]. Delgado GE, Mora AJ, Pineda C, Tinoco T, Mater. Res. Bull. 2001; 36, 2507-2517.

©2015 Universidad Simón Bolívar

[6]. Benoit P, Charpin P, Lesueur R, Djega-Mariadassou C, Jap. J. App. Phys. 1980; 9, 85-88.

[7]. Hahn H, Frank G, Klinger W, Meyer AD, Stöerger G, Z. Anorg. Allg. Chem. 1953; 271, 153-170.

[8]. Jayaraman A, Dernier PD, Kasper HM., Maines RG, High-Temp. High-Pressures. 1977; 9, 97-102.

[9]. PDF-ICDD; Powder Diffraction File (Set 1-63), International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA, USA (2011).

[10]. Boultif, A, Louër D, J. Appl. Cryst. 2004; 37, 724-731.

[11]. Mighell AD, Hubbard CR, Stalick JK. National Bureau of Standards, USA, 1981, Tech. Note 1141.

[12]. de Wolff PM. J. Appl. Cryst. 1968; 1, 108-113.

[13]. Smith GS, Snyder RL. J. Appl. Cryst. 1979; 12, 60-65.

[14]. Rietveld HM. J. Appl. Cryst. 1968; 2, 65-71.

[15]. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof (version April 2013), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.

[16]. Delgado GE, Mora AJ, Marcano G, Rincón C, Mater. Res. Bull. 2003; 38, 1949-1955.

[17]. Branderburg K Diamond; Crystal Impact GbR. version 2.0 (1998).

[18]. ICSD; Inorganic Crystal Structure Database (Release 2008-01) Karlsruhe, Germany (2008).

[19]. A.V. Kopytov, A.V. Kosobutsky, Phys. Solid State 2009; 51, 2115-2120.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

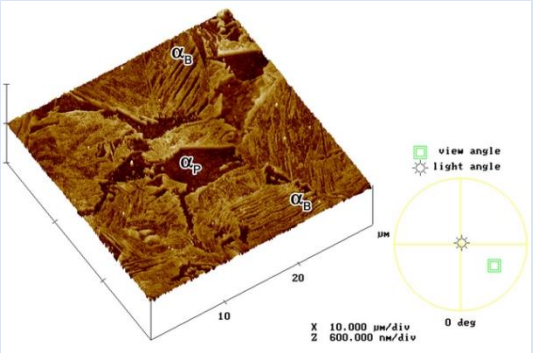
www.rlmm.org

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE AÇOS BAIXO CARBONO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Tiago F. A. Santos[1,], Edwar A. Torres[2], José M.C. Vilela[3], Margareth S. Andrade[3], André B. Cota[4]*

1: CPqD, Campinas, São Paulo, Brasil. 2: Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín, Colombia. 3: Instituto Senai de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. 4: Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Física, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

**e-mail: tfa.santos@gmail.com*



RESUMO

A descrição microestrutural de aços é feita frequentemente por meio das técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, que permitem identificar as principais fases e constituintes presentes. A complexidade microestrutural dos constituintes formados em maiores taxas de resfriamento, durante o resfriamento contínuo, dificulta a caracterização destes. Em especial, as microestruturas bainíticas e martensíticas fornecem características morfológicas de difícil visualização. A microscopia de força atômica foi usada visando complementar a microscopia óptica e eletrônica de varredura na descrição dos produtos do resfriamento contínuo de um aço baixo carbono com e sem adição de Nb. As amostras foram austenitizadas, algumas temperadas, enquanto outras resfriadas até Ar_3 e Ar_1 e, então, temperadas. A microscopia de força atômica permitiu determinar que, para ambos os aços, as amostras temperadas, a partir da temperatura de austenitização, apresentaram microestrutura predominantemente martensítica e bainítica. Por outro lado, as amostras interrompidas na Ar_3 apresentaram ferrita poligonal e martensita e a formação de ferrita bainítica. Para as amostras temperadas a partir da Ar_1, a microestrutura foi essencialmente ferrita e perlita fina.

Palabras Claves: Aço carbono microligado com Nb, microestrutura bainítica, microscopia de força atômica.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF LOW CARBON STEELS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

ABSTRACT

Microstructural characterization of steels is normally performed using optical and scanning electron microscopy which allows identifying the most important phases and constituents in steels. Nevertheless, the microstructural complexity of some constituents during continuous cooling hinders the characterization of them; especially bainitic and martensitic microstructures provide rich morphology characteristics tough to solve properly. In this sense, atomic force microscopy was applied in order to provide complementary information to optical and scanning electronic microscopy in continuous cooling microstructural constituents of a low carbon and a Nb microalloyed low carbon steels. The samples were austenitized, some of them were quenched directly from austenitization temperature and others were cooling to Ar_3 and Ar_1 temperatures and then quenched. The samples quenched from austenitization temperature showed predominantly bainitic and martensitic microstructures, some microstructural characteristics were only elucidated with the combination between scanning electron microscopy and atomic force microscopy. On the other hand, the samples quenched from Ar_3 temperature showed polygonal ferrite and martensite morphologies. Atomic force microscopy has also indicated the occurrence of bainitic ferrite. Concerning samples quenched from Ar_1 temperature, the microstructure was essentially ferrite and fine perlite.

Keywords: Nb-microalloyed low carbon steel, bainitic microstructures, atomic force microscopy.

1. INTRODUÇÃO

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) – *High Strength Low Alloy*, HSLA – têm elevada resistência, ductilidade e soldabilidade, quando comparados com os processados por laminação convencional, e são usados frequentemente na indústria automotiva, em estruturas navais e para transporte de óleo e gás [1,2]. Um dos mecanismos responsáveis pelo aumento da resistência mecânica e tenacidade é o refino do tamanho de grão, que se consegue por meio da laminação controlada e com a adição, em pequenas proporções, de Nb, V e Ti [1].

Além da redução no tamanho de grão, o efeito da microestrutura também é preponderante. A obtenção de uma microestrutura adequada é realizada por meio de transformações de fase no resfriamento continuo ou transformações isotérmicas, sendo que a segunda é tecnologicamente mais adequada ao favorecer a formação de fases como bainita [3]. A bainita é um microconstituinte formado por ferrita e carbonetos, em que a transformação acontece em estágios separados: primeiro tem-se a formação de ferrita, seguida da precipitação dos carbonetos [4]. Segundo Krauss & Thompson [5] a bainita, morfologicamente, pode ser classificada como nodular, colunar, superior, inferior, alotriomórfica e inversa, sendo as bainitas superior e inferior as mais conhecidas. Existem três tipos de bainita superior: I, livre de carbonetos; II, com carbonetos finos entre as ripas; III, com carbonetos paralelos às ripas. Na bainita inferior, os cristais de ferrita têm morfologia do tipo plaquetas e contêm carbonetos finos alinhados em seu interior, formando ângulos de 55 a 60 graus com seu eixo maior, em que os precipitados são cementita ou carbeto ε [6]. Para algumas aplicações, a presença de bainita nos aços não é tão vantajosa, pois a existência de precipitados reduz a tenacidade. Objetivando a obtenção de aços com menor quantidade de precipitados, foram desenvolvidos os aços livre de intersticiais cuja formação da cementita é inibida pelo uso de elementos tais como o Si [5]. A adição de Si inibe a formação de precipitados e favorece a retenção de austenita rica em carbono, conferindo maior tenacidade ao aço [7]; essa microestrutura é chamada de superbainita [8]. No entanto, para esses aços, a austenita retida transforma-se em martensita por meio de deformação [9].

A análise microestrutural de materiais normalmente é feita pelas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, que permitem identificar as principais fases e constituintes presentes na microestrutura dos materiais. Quando se analisa a microestrutura de materiais metálicos, como o aço, constituído normalmente por perlita, ferrita, bainita, martensita e/ou constituinte martensita-austenita, essas técnicas de análise não permitem identificar completamente as suas diferenças morfológicas. Adicionalmente, ao contrário da bainita superior ou inferior, formada isotermicamente em aços de baixo carbono, a bainita formada em resfriamento contínuo exibe uma variedade de finas características morfológicas diferentes [10,11] de difícil distinção por microscopia óptica e, frequentemente, por microscopia eletrônica. Uma das ferramentas que podem ser empregadas para resolver as limitações dessas técnicas é a caraterização microestrutural usando microscopia de força atômica (MFA), que utiliza uma sonda muito fina para varrer a amostra, em que a deflexão desta permite gerar um mapa topográfico da superfície [12]. A grande vantagem dessa técnica é a obtenção de imagens de superfície com alta resolução, sem a necessidade de vácuo ou tratamento de superfície [13]. Neste trabalho foi realizada a caraterização microestrutural de aços de baixo carbono, um deles com adição de Nb, submetidos a diferentes tratamentos térmicos, por meio de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de força atômica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizadas amostras de aços de baixo carbono com e sem adição de Nb submetidas a diferentes tratamentos térmicos, com o objetivo de se obter diferentes microestruturas. As composições químicas dos aços utilizados são apresentadas na Tabela 1. O aço I se caracteriza por um conteúdo maior de Al e por não conter Nb, quando comparado ao aço I-Nb. A presença do Al é normalmente usada em pequenas proporções como desoxidante e os nitretos de Al agem como inibidores do grão austenítico. Segundo [14], o Al e o Si podem inibir a formação de carbetos favorecendo a ferrita bainítica e a austenita retida.

2.2 Tratamentos térmicos

As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos utilizando-se um forno mufla com retorta de quartzo, na posição vertical, com

©2015 Universidad Simón Bolívar

módulo de controle de temperatura e atmosfera natural. O controle de temperatura foi feito com auxílio de um termopar tipo K inserido em um furo até o centro da amostra. Este termopar foi também ligado a uma interface instalada em um microcomputador, que permitiu o monitoramento dos perfis térmicos durante o progresso da transformação. A dimensão aproximada das amostras é de 50 mm × 20 mm × 20 mm.

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos aços I e I-Nb.

Aço	*C*	*Mn*	*Si*	*Al*	*P*	*S*	*N*	*Nb*
I	0,15	1,39	0,39	0,39	0,016	0,009	0,004	------
I-Nb	0,15	1,42	0,37	0,052	0,023	0,009	0,004	0,031

Um grupo de amostras do aço I-Nb foi austenitizado a 1000 °C por um intervalo de 30 min; uma das amostras foi temperada em água mais gelo e as outras duas foram resfriadas a uma taxa constante (resfriamento ao ar, taxa de -2,1 ºC.s^{-1}), sendo este resfriamento interrompido por têmpera em água gelada nas temperaturas 720 ºC (temperatura de início de transformação da austenita em ferrita) e 498 °C (temperatura de fim de transformação da austenita em perlita). As taxas de resfriamento foram medidas no intervalo de temperatura entre 500 e 800ºC, empregando o termopar tipo K inserido na amostra.

Outro grupo com as amostras do aço I foi austenitizado a 950 ºC por um intervalo de tempo de 30 min; uma das amostras foi temperada em água mais gelo e as outras duas foram resfriadas a uma taxa constante (resfriamento ao ar), sendo este resfriamento interrompido por têmpera em água gelada nas temperaturas 732 e 630 ºC, temperaturas de início, Ar_3, e de fim, Ar_1, de transformação da austenita em ferrita, respectivamente. A temperatura de austenitização do aço I foi escolhida com base no trabalho realizado por Cota *et. al.* [15] que estudaram a influência da temperatura de austenitização na cinética de formação da ferrita. O tamanho de grão austenítico prévio das amostras dos aços I e I-Nb foi o mesmo, 26 µm (número ASTM equivalente 7,5) [16]. As temperaturas Ar_3 e Ar_1 de transformação da austenita-ferrita foram determinadas por análise térmica diferencial em trabalho desenvolvido por Cota *et. al.* [16] segundo metodologia descrita em [1,17]. Em seu trabalho, Cota *et. al.* [16] realizou a diferenciação temporal das curvas de resfriamento visando acentuar os desvios da curva do calor gerado durante o progresso da transformação. O início da transformação da austenita foi medido no ponto em que a curva (dT/dt) × T sofre um desvio da curva principal.

2.3 Caracterização microestrutural

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e de varredura por sonda mecânica utilizando a técnica de microscopia de força atômica (MFA). As imagens por MFA foram obtidas em um equipamento Dimension 3000 usando sonda de silício em modo intermitente no SDT/CETEC-MG.

A preparação metalográfica para as amostras de MO consistiu em lixamento das amostras com lixas d'água de granulometria de # 240 a 1200, seguida de polimento em panos com pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm, e ataque com nital 2% por imersão de 40 s. Para as amostras de MEV, a preparação metalográfica foi análoga à descrita anteriormente, exceto pelo ataque químico utilizando nital 4% por imersão de 20 s. O tamanho de grão foi medido de acordo com a norma ASTM E 112-13 [18], com a aplicação de linhas-teste retas sobre a microestrutura. As linhas-teste foram aplicadas diretamente sobre as micrografias das amostras e, neste caso, observou-se a escala utilizada anexada na micrografia.

A preparação metalográfica das amostras para AFM consistiu no lixamento e no polimento, similar ao descrito para a caracterização por microscopia óptica e eletrônica. No entanto, o polimento final foi realizado com solução de OPS (*Oxide Polishing Suspensions*, isto é, uma suspensão de óxidos de tamanho de partículas de 40 nm. As amostras foram atacadas com nital 2% com tempo de imersão aproximado de 2 s. Também foi utilizado para caracterização por MFA o ataque químico composto de 2 mL ácido fluorídrico (HF), 5 ml de ácido nítrico (HNO_3), 30 ml de ácido láctico ($C_3H_6O_3$) e

©2015 Universidad Simón Bolívar

63 ml de água destilada, conforme sugerido pelo Metals Handbook [19].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização microestrutural por microscopia óptica e eletrônica de varredura

A Figura 1 mostra microestruturas obtidas por microscopia óptica das amostras dos aços I-Nb e I na condição temperada, respectivamente. Em ambos os casos, observa-se que a microestrutura predominante é a martensítica, com formação de ferrita alotriomórfica (α) delineando o contorno de grão austenítico prévio. Conforme descrito por Babu [20], a ferrita alotriomórfica é o primeiro produto de decomposição da austenita e, frequentemente, não é suprimida pela têmpera de aços de baixo carbono. Apesar de a formação de ferrita alotriomórfica ser propiciada pelo resfriamento da amostra a taxas de resfriamento baixas, a pequena formação desta ferrita se explica pela reduzida temperabilidade dos aços: baixo teor de carbono e o tamanho de grão austenítico pequeno. Contudo, a formação do alotriomorfo no contorno de grão permite avaliar o efeito da temperatura de austenização e da composição química no tamanho de grão. A caraterização permitiu estabelecer que o tamanho de grão autenítico para ambos os aços é similar, em torno de 26 μm. Apesar de o aço com Nb apresentar carbonitretos de Nb nos contornos de grão [21], já que o tamanho de grão entre ambos os aços é semelhante [22].

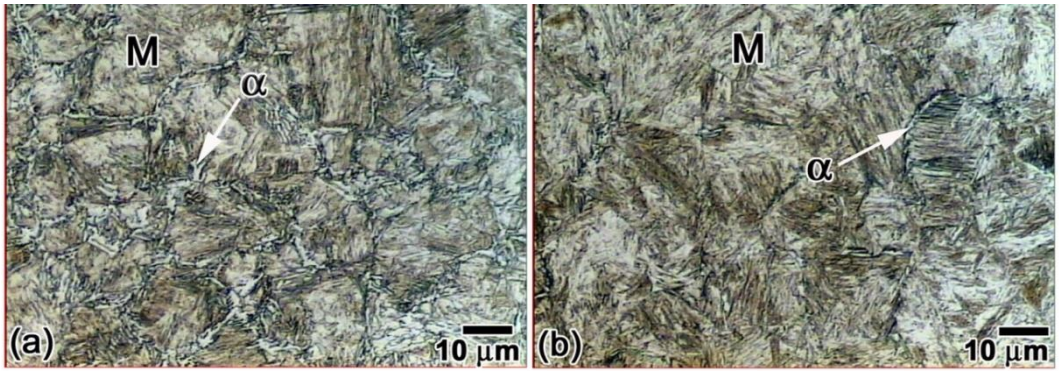


Figura 1. Micrografias para: a) aço I-Nb temperado a 1000 ºC; b) aço I temperado a 950 °C. α (ferrita alotriomórfica), M (martensita).

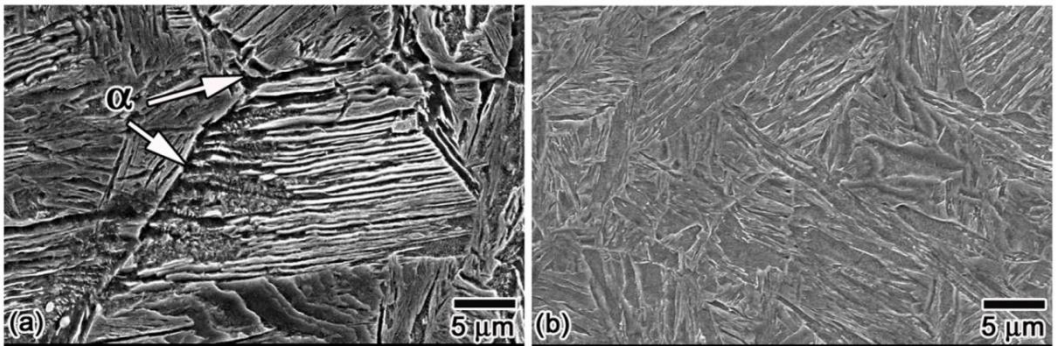


Figura 2. Imagens de MEV, no modo de elétrons secundários para: a) aço I-Nb temperado a 1000 °C e b) aço I temperado a 950 °C. α (ferrita alotriomorfa).

As Figura 2a e 2b mostram as micrografias obtidas por MEV das amostras dos aços I-Nb e I na condição temperada, respectivamente. A Figura 2a confirma que a microestrutura para essa condição de tratamento térmico é essencialmente martensítica. As imagens corroboram a presença de uma fase no contorno de grão austenítico; para essas condições e segundo a morfologia desta estrutura e condições de resfriamento, a fase observada corresponde à ferrita alotriomórfica, conforme descrito por Babu [4,20].

©2015 Universidad Simón Bolívar

Com relação à amostra do aço sem Nb, verifica-se a formação de uma morfologia predominantemente martensítica (Figura 2b). Observa-se que o contorno de grão do aço I-Nb é marcado pela presença do alotriomorfo (Figura 2a), enquanto no aço I (Figura 2b) a formação de ferrita alotriomorfa não é tão marcante.

Revisando as imagens de MEV da Figura 2a, a ferrita alotriomorfa está fracionada e é mais fina no aço com Nb, o que coincide com as observações de Hong *et. al.* [23], que indicam que os carbetos de Nb bloqueiam o avanço do contorno de grão ferrítico, mas, simultaneamente, promovem a nucleação de mais grãos de ferrita. Por outro lado, no aço sem Nb (Figura 2b), os alotriomorfos de ferrita crescem livremente no contorno de grão austenítico, pois não existe elemento que evite seu avanço, o que também favorece o alargamento da ferrita.

Na figura 3a são apresentadas as microestruturas das amostras do aço I-Nb, austenitizadas a 1000 °C, resfriadas ao ar até 720 e 498 °C, respectivamente, e temperadas. Essas temperaturas (Ar_3 e Ar_1) foram determinadas utilizando a técnica DTA por Cota *et. al.* [1] para temperatura de austenitização de 1000 ºC e tempo de permanência a essa temperatura de 30 min. Observa-se que a microestrutura é bifásica, constituída de uma pequena fração volumétrica de ferrita poligonal e um volume majoritário de martensita (Ar_3).

A ferrita poligonal (levemente alongada no contorno de grão) cresceu durante o resfriamento ao ar, a partir dos contornos de grão como alotriomorfos que, posteriormente, avançaram no interior do grão austenítico, mudando sua forma para poligonal. O crescimento da ferrita foi interrompido posteriormente pela têmpera, que levou à transformação da austenita restante em martensita. Na Figura 3b, observa-se uma microestrutura de ferrita e perlita, resultado do resfriamento contínuo ao ar até 498 °C, em que a transformação inicia-se da mesma forma que no caso da Figura 3a, porém, o avanço da ferrita alotriomórfica somente foi interrompido ao final da transformação total da austenita.

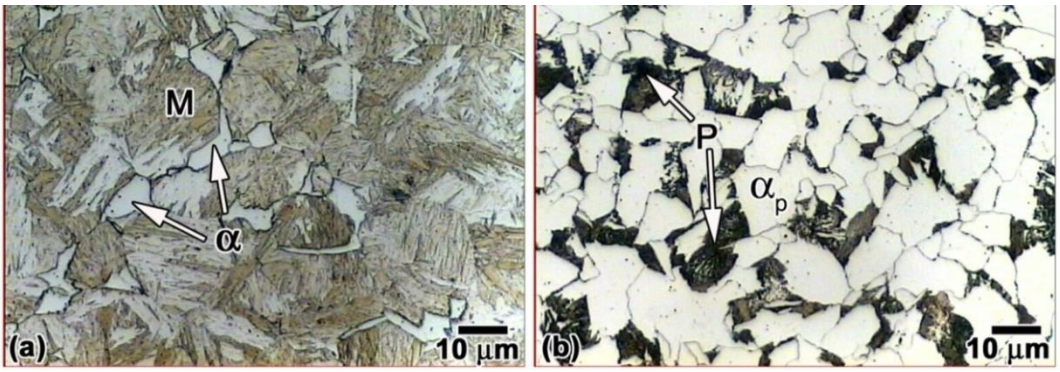


Figura 3. Micrografias para aço I-Nb temperado em: a) 720 e b) 498 ºC, durante o resfriamento contínuo. M (martensita), P (perlita), α_p (ferrita poligonal).

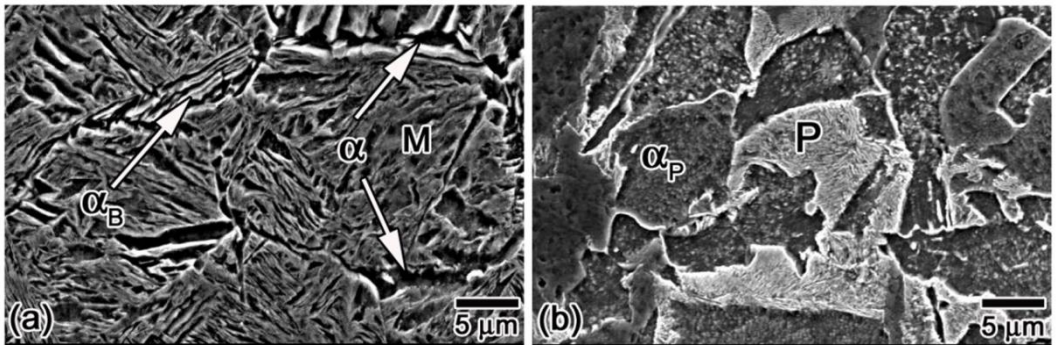


Figura 4. Imagens de MEV do aço I-Nb temperados: a) 720 e b) 498 °C, durante o resfriamento contínuo. M (martensita), α (ferrita alotriomorfa), α_B (ferrita bainítica), α_p (ferrita poligonal).

©2015 Universidad Simón Bolívar

A Figura 4 mostra as microestruturas obtidas por MEV das amostras do aço I-Nb, austenitizadas a 1000 °C, e temperadas durante o resfriamento contínuo nas temperaturas de 720 e 498 °C, respectivamente. Observa-se, na Figura 4a, uma pequena fração de ferrita, nos contornos de grão, e constituinte ferrita bainítica (α_B), na matriz martensítica. Enquanto a estrutura martensítica em aços baixo carbono aparece como ripas agrupadas tendo a mesma orientação cristalográfica, a ferrita bainítica se encontra como ripas ferríticas mais grosseiras e austenita finamente alongada remetendo a uma bainita superior. Como se trata de um aço com baixo carbono, não se espera a formação de cementita entre as placas de ferrita. Igualmente, a largura das placas fornece indícios sobre a temperatura de formação da bainita, sendo que as placas mais espessas (2,0 µm) formam-se entre 600 e 500 °C [6]; o que indica que, para este caso, a transformação inicia-se nos primeiros microssegundos após a têmpera. Na Figura 4b, observa-se uma microestrutura composta de perlita e ferrita conforme descrito na Figura 3b; no entanto, a melhor resolução do MEV permite identificar a perlita como fina, o que sugere que o resfriamento da amostra foi menor a -2,0 $^oC.s^{-1}$, afirmação realizada com base nos resultados de Cizek *et al.* [24], Zhao *et. al.* [25] e Wu *et. al.* [26].

Com relação ao aço I, sem Nb, a microestrutura das amostras temperadas à temperatura de início de transformação da austenita em ferrita (Figura 5a), 732 ^{o}C, é similar à apresentada pela amostra do aço com adição de Nb (Figura 3a), isto é, a microestrutura é composta de ferrita poligonal e martensita. A Figura 5b apresenta a micrografia das amostras do aço I temperada durante o resfriamento contínuo à temperatura de 630 ^{o}C (temperatura de fim de transformação da austenita em ferrita). Em geral, a microestrutura é ferrítica; porém, é observada a presença de grãos com coloração marrom, que indica a formação de uma fase fina, não resolvida mediante MO. Para ambas as condições não é claro o efeito do Nb nas amostras resfriadas ao ar até Ar_3, porém, fica claro, com a formação majoritária de martensita, que as medições de Cota [15,16] da temperatura de início da transformação, em torno de 720 e 732 °C, para os aços com e sem Nb, são coerentes. Para o aço sem Nb, não é possível identificar a fase de cor marrom (letra D na figura 5b), que pode corresponder a perlita ou bainita muito fina. Em ambos os casos, o constituinte formado cresceu a partir de austenita resfriada rapidamente.

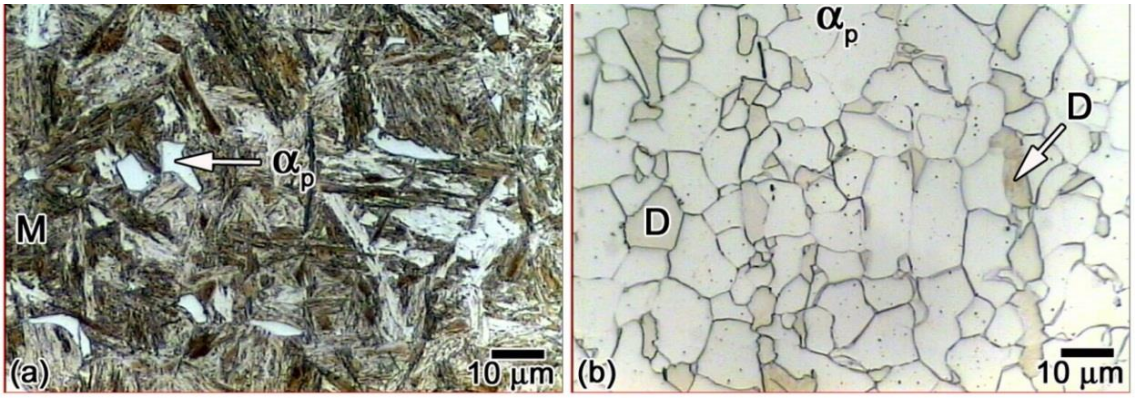


Figura 5. Micrografias para aço I temperado: a) 732 e b) 630 ^{o}C, durante o resfriamento contínuo. Os grãos de cor marrom (D) não são resolvidos com suficiência, mediante MO, para identificar a presença ou não de uma fase fina: M (martenista), α_p (ferrita poligonal).

A caracterização por MEV das amostras do aço I é apresentada na Figura 6. Observa-se na Figura 6a, para a amostra temperada em 732 ^{o}C, que uma pequena fração de ferrita nucleou-se de forma alotriomórfica e cresceu, tornando-se ferrita poligonal em torno de uma matriz martensítica, conforme também descrito na microscopia óptica na Figura 5a.

No entanto, na Figura 6b, observa-se a ferrita poligonal e uma estrutura no interior de alguns grãos ferríticos; essa estrutura pode corresponder a uma

microestrutura bainítica ou martensítica, derivada da têmpera, o que indicaria que a 630 °C (temperatura Ar_1) ainda apresentava austenita. Cabe salientar a ausência de perlita, o que apoia a teoria da formação de fases metaestáveis. Os indícios apontam à martensita como a fase formada, mas, para sua identificação, é necessário o uso de técnicas de caracterização com resolução espacial suficiente para delimitar suas características morfológicas. Neste sentido, a microscopia de força atômica pode prover mais informações que suportem a análise. Yang e Fang [14] destacam a possibilidade da formação de bainita granular em aços baixo carbono com adições de Mn e Mo durante o resfriamento contínuo, consistindo de uma matriz ferrítica e ilhas. Estas ilhas, segundo os autores, podem ser martensita e austenita retida (MA); martensita, bainita e austenita retida ou outras estruturas metaestáveis. Em um modelo proposto por Qiao *et. al.* [27], e evidenciado por Silva [28] para ARBL, durante a austenitização, o carbono da austenita não se difunde rapidamente favorecendo uma segregação gerando regiões ricas e pobres de carbono. No resfriamento, a ferrita nucleia em regiões empobrecidas de carbono e cresce separadamente permitindo a difusão do carbono para a austenita remanescente. Portanto, a formação mais provável apresentada em (b) seria a bainita granular (BG).

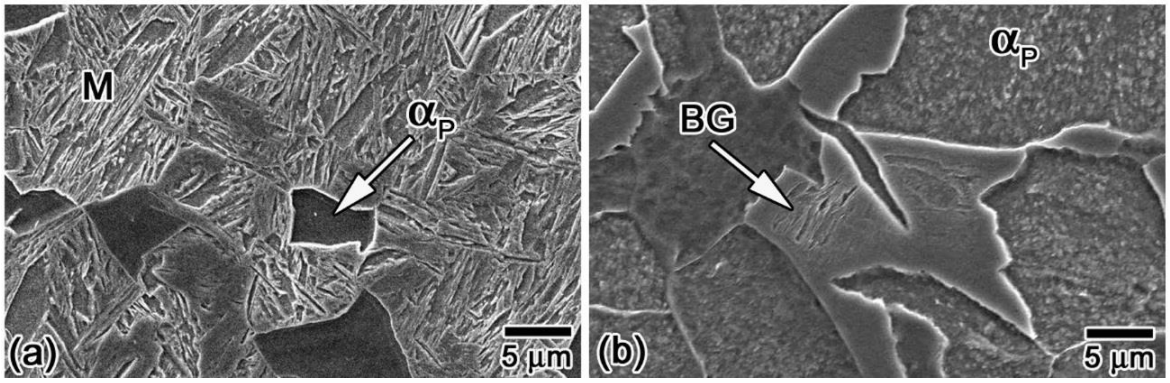


Figura 6. Imagens do aço I temperado em a) 732 e b) 630 ºC, durante o resfriamento contínuo. MEV. M (martensita), α_p (ferrita poligonal), BG (bainita granular).

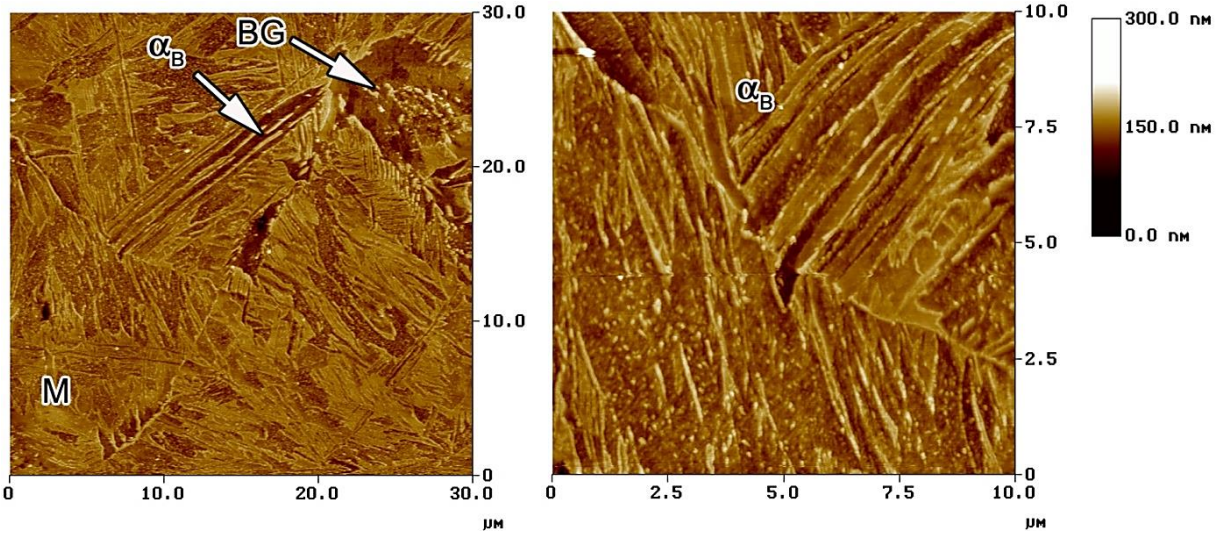


Figura 7. Imagens de MFA para aço I-Nb, temperado desde 1000 °C. M (martensita), α_B (ferrita bainítica) e BG (bainita granular).

3.2 Caracterização microestrutural por microscopia de força atômica

A Figura 7 apresenta imagens obtidas por MFA da amostra do aço I-Nb na condição temperada. Na Figura 7a, existe uma região de morfologia multifásica de ferrita, martensita e bainita, a última denominada como ferrita bainítica (Bainita B_2), de acordo com Bramfitt [10] (B). Na Figura 7b, observa-se um contorno austenítico prévio, delineando a martensita e a ferrita bainítica. Segundo Krauss & Thompson [5], a ferrita bainítica pode se formar com o aumento da taxa de resfriamento em aços de baixo carbono, formando arranjos de placas paralelas podendo conter partículas ou filmes de cementita e/ou constituinte MA (martenista-austenita). O constituinte MA observado nos aços de ARBL está associado à transformação incompleta da fase austenita em bainita [29], isto é, o constituinte MA apenas deve ser levado em consideração nos casos em que a velocidade de resfriamento conduz a uma microestrutura bainítica. Santos *et. al.* [30] observaram microestrutura similar em ARBL submetidos à soldagem por atrito com pino não consumível. Os autores descrevem essa microestrutura como bainita superior degenerada, com análises de difração de raios-X de alta energia que indicaram a presença do constituinte MA. A bainita cresce a partir do contorno de grão, tornando-se mais espessa neste, como descrito por Bhadeshia [31]; esta caraterística é típica das ripas bainíticas formadas por uma subestrutura de placas finas. Os grãos austeníticos originais são divididos pelas placas de bainita, sendo que, entre os espaços remanescentes de austenita, é formada a martensita. Essa subdivisão dos grãos originais, pelas placas de bainita, age como um mecanismo de refino do tamanho de grão, como explicado por Liu *et. al.* [3], que atribuem a esse mecanismo as propriedades de tenacidade e resistência nos aços compostos com bainita-martensita.

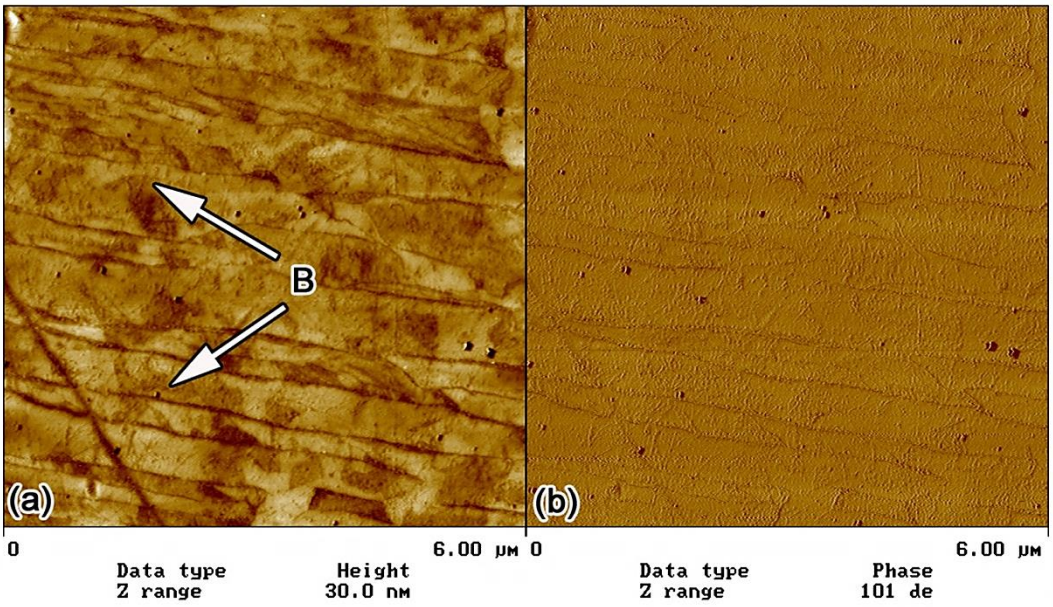


Figura 8. Imagens de MFA para aço I-Nb, temperado de 1000 °C. a) modo topográfico, b) contraste de fase. B (bainita livre de carbonetos).

Para conhecer a verdadeira natureza dessa fase, é necessário distinguir a presença ou não de precipitados, MA ou austenita retida, assim como o reconhecimento da subestrutura da bainita. A Figura 8 corresponde às imagens de MFA da amostra do aço I-Nb na condição temperada. O ataque químico utilizado foi o 162B [19]. Trata-se de um ataque específico para revelar a morfologia da martensita. Na Figura8a, observa-se uma imagem topográfica, enquanto, na Figura8b, tem-se a mesma região, obtida simultaneamente, monitorando-se a diferença de fase na oscilação da sonda ao longo da varredura (modo PCM). Essas imagens permitem observar, claramente, as ripas de bainita livres de precipitados,

©2015 Universidad Simón Bolívar

sem a presença de subestrutura. Portanto, para o aço de baixo carbono com adição de Nb, a têmpera a partir de 1000 °C resulta na formação de ferrita poligonal, ferrita bainítica e granular, bainita livre de carbonetos e martensita. A formação de ferrita alotriomórfica é resultado da baixa temperabilidade do aço. Para essa condição, a presença de austenita retida não foi confirmada.

A Figura 9a mostra a imagem obtida por microscopia de força atômica da amostra do aço I-Nb, austenitizada a 1000 °C e temperada durante o resfriamento contínuo à temperatura de 720 °C. A microestrutura é constituída de ferrita poligonal, ferrita bainítica e martensita. Nessa amostra, observam-se regiões com morfologia semelhante a da bainita, conforme descrito por Krauss *et. al.* [5], grupos de ripas paralelas de ferrita e carbonetos. No detalhe da Figura 9b, observa-se um arranjo microestrutural de ferrita com formato acicular em um grupo de placas paralelas. Segundo Olasola *et. al.* [32], no caso de aços de baixo carbono, não há presença de cementita entre as lamelas e a fase desconhecida pode ser o microconstituinte MA.

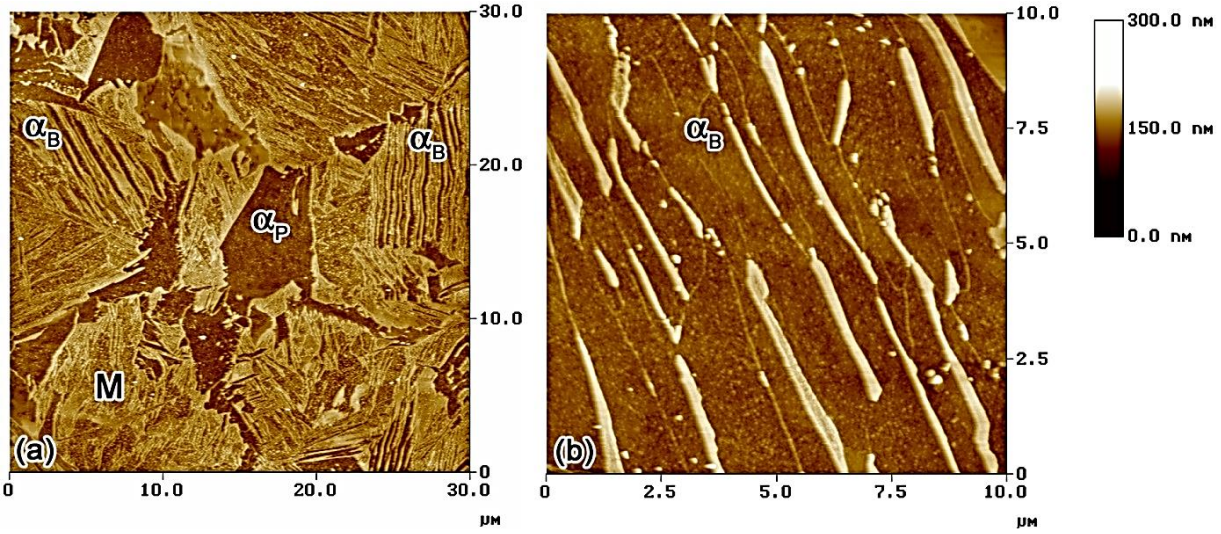


Figura 9. a) Imagens de MFA para aço I-Nb, temperado a 720 °C durante o resfriamento contínuo. M (martensita), α_p (ferrita poligonal) e α_B (ferrita bainítica) e b) detalhe da microestrutura evidenciando a presença de ferrita bainítica.

Por outro lado, Caballero *et. al.* [33] explicam que a fase entre as ripas de bainita corresponde à austenita retida, já que o tamanho fino das lamelas de austenita inibe a formação de martensita. Garcia-Mateo *et. al.* [34] explicam a impossibilidade da transformação da austenita retida, pela alta densidade de discordâncias formada nos limites γ/α_B, impossibilitando a formação dos núcleos de martensita. Long *et. al.* [35], para aços com baixo teor de carbono, essa combinação microestrutural de bainita e austenita, com alta densidade de discordâncias, é a mais vantajosa para alcançar o encontro de elevada resistência e tenacidade. De fato, a microestrutura indicada trata-se da ferrita bainítica (α_B) com finas lamelas de austenita retida.

A Figura 10 apresenta detalhes com quantificação em z da microestrutura apresentada na Figura 9a. É possível observar em detalhes a ferrita bainítica, cuja descrição morfológica é frequentemente de difícil visualização por microscopia eletrônica de varredura. A MFA das amostras estudadas neste trabalho é a única que permite quantificação em z, especialmente importante na caracterização de fases que apresentam mudança de relevo, como é o caso das microestruturas bainíticas e martensíticas. A formação do constituinte MA ou austenita retida fica destacada em alto relevo e a ferrita em baixo relevo.

A Figura 11 mostra a imagem obtida por microscopia de força atômica da amostra do aço I-Nb, austenitizada a 1000 °C, e temperada durante o resfriamento contínuo à temperatura de 498 °C. A microestrutura típica para essa condição é de colônias de perlita fina e ferrita poligonal (Figura 11a); porém, destaca-se a formação de uma estrutura com formato de placas próximo das colônias de perlita (Figura 11a). Inicialmente, descarta-se que

©2015 Universidad Simón Bolívar

as placas correspondam à formação de martensita, tanto pelo formato, como, principalmente, pelo que parece o local de início da nucleação, que seria o contorno da colônia de perlita, pois a martensita nucleia de forma homogênea no interior dos grãos [36,37].

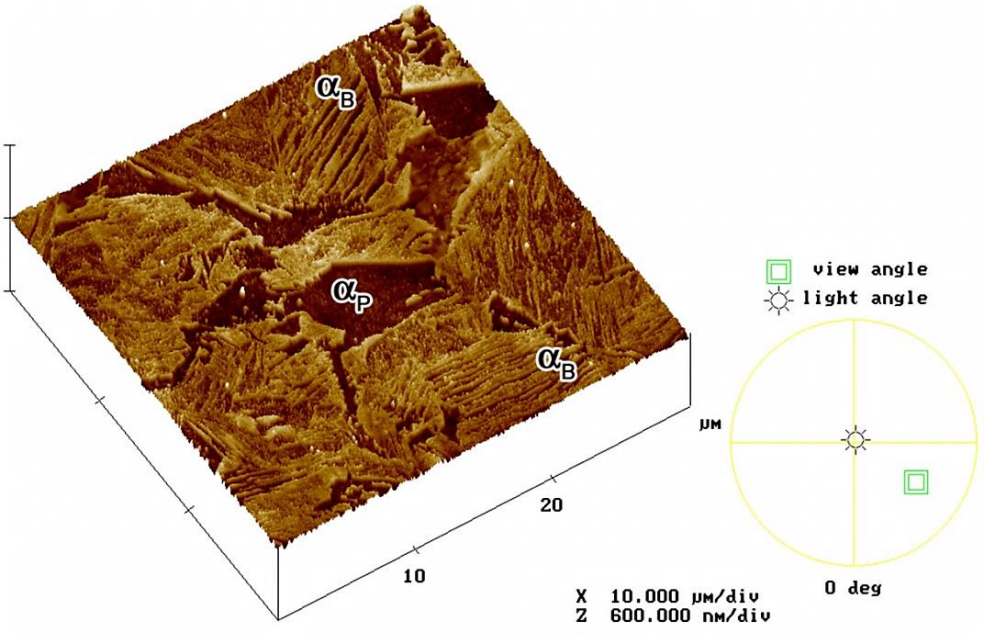


Figura 10. Imagem com quantificação em z mostrando detalhes da formação da ferrita, ferrita bainítica e martensita na amostra temperada a 720 °C. M (martensita), α (ferrita alotriomórfica), α_p (ferrita poligonal), α_B (ferrita bainítica).

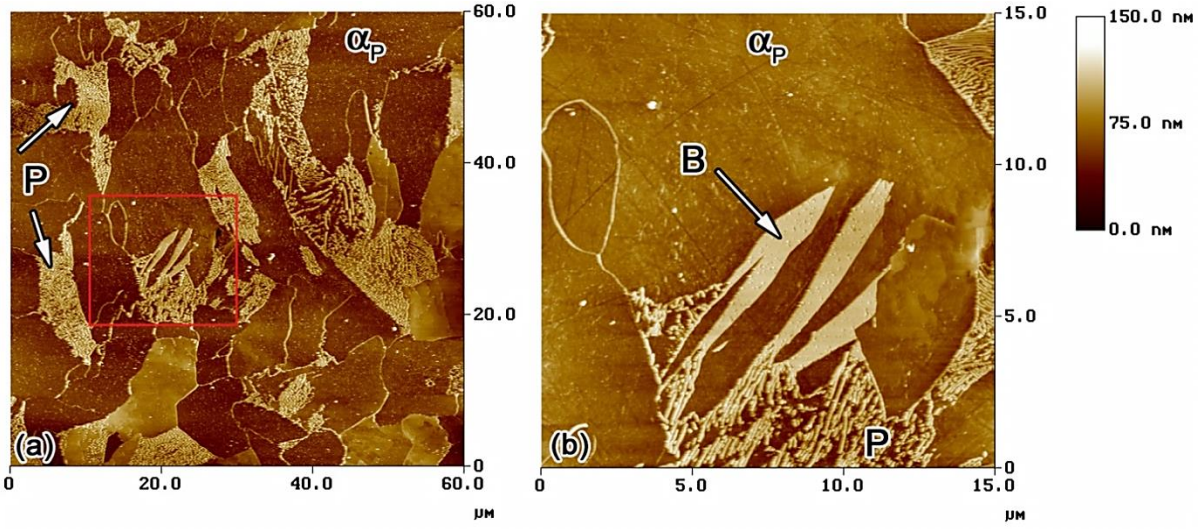


Figura 11. Imagens de MFA para aço I-Nb, temperado de 498 °C durante o resfriamento contínuo. a) Estrutura típica apresentando colônias de perlita fina e ferrita poligonal; b) Ripas de bainita (*Shaves*) formadas a partir dos contornos das colônias da perlita.

A outra possibilidade é a formação de placas de bainita constituída de agregado de ripas muito finas de ferrita, denominada de ferrítica bainítica. Essas placas crescem a partir de contornos de grão com taxas de resfriamento relativamente baixas, já que os pequenos cristais requerem menor força motriz para

©2015 Universidad Simón Bolívar

seu desenvolvimento [38]. Apesar da baixa temperatura de transformação, Kolmskog *et. al*. [39] demostraram, por meio de microscopia confocal a *laser* e difração de raios-X *in situ* num acelerador sincrotron, que a transformação bainítica acontece a temperaturas tão baixas quanto M_s.

Detalhes da colônia de perlita apresentada na Figura 11 (a) para o aço I-Nb temperatura de 498 ºC é mostrado em magnificação maior e com quantização em z na Figura 12. A ferrita é mostrada em baixo relevo e a cementita em alto relevo. Observa-se no interior da colônia de perlita um grão ferrítico alongado. A quantização em z da MFA é uma de suas vantagens, a qual é particularmente útil na caracterização de microestruturas que apresentem relevo superficial.

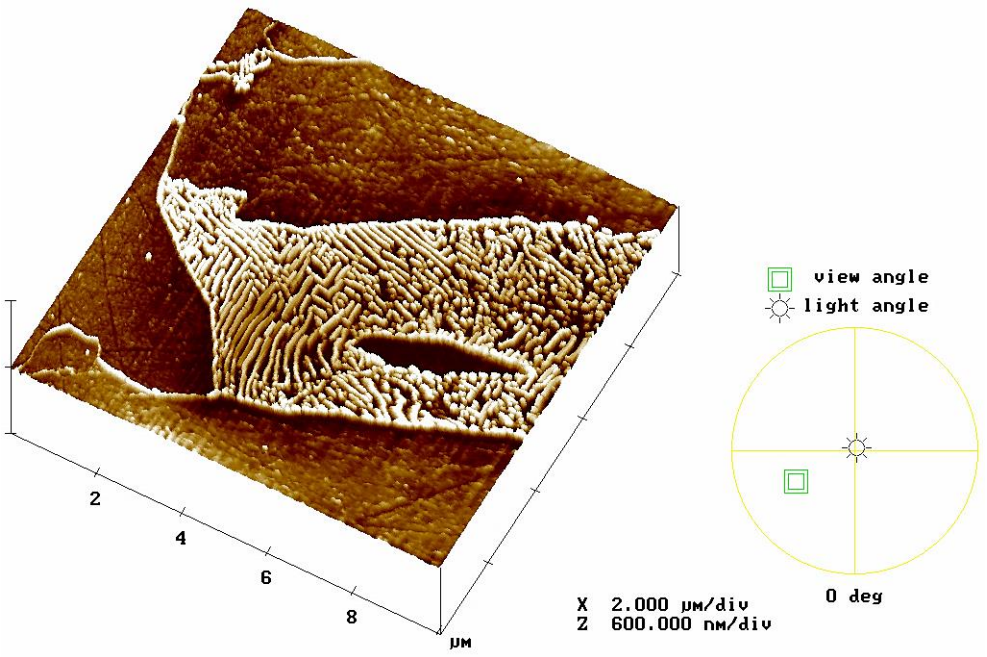


Figura 12. Colônia de perlita em matriz ferrítica para o aço I-Nb temperado de 498 ºC.

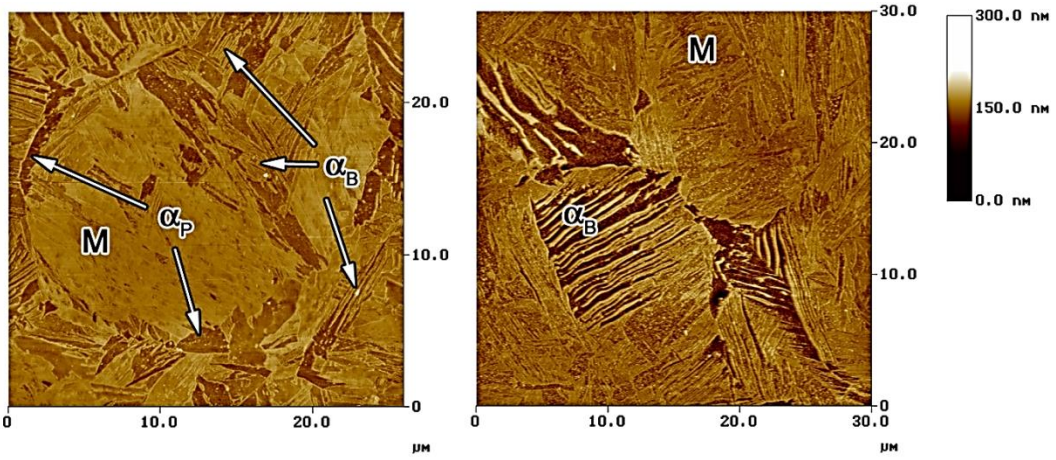


Figura 13. Imagens de MFA para aço I, temperado a 950 °C. a) Presença de ferrita no contorno de grão; b) detalhe das colônias de perlita, evidenciando que se trata da variante grosseira. M (martensita), α (ferrita alotriomórfica), α_B (ferrita bainítica).

A Figura 13 mostra imagens de MFA do aço I na condição temperada. A microestrutura é essencialmente martensítica, com ferrita alotriomórfica e ferrita bainítica (ou estrutura B_2). Com relação à Figura 13a, observa-se uma pequena quantidade de ferrita no contorno austenítico (ferrita alotriomórfica), enquanto, na Figura 13b, destaca-se, além da martensita, a ferrita bainítica (α_B). Comparativamente ao aço microligado com Nb, este apresenta ferrita alotriomórfica menos evidente, que pode estar relacionado ao efeito do Nb em aumentar o tempo de transformação para ferrita alotriomórfica para aços de baixo carbono [15,40].

Tal efeito está relacionado à segregação de átomos de Nb no contorno de grão austenítico prévio suprimindo a nucleação da ferrita, diminuindo a cinética de transformação pelo conhecido efeito de arraste do soluto. Adicionalmente, o Nb provoca a diminuição da temperatura Ar_3 [15,16,40]. Neste trabalho, a temperatura Ar_1 foi 498 ºC para o aço com adição de Nb e 630 ºC para o aço sem adição de Nb, o que favorece para os aços I o crescimento de maior quantidade de alotriomorfo ao longo dos grãos austeníticos, ao manter por mais tempo a presença da estrutura de γ.

A Figura 14 mostra imagens MFA da amostra do aço I, austenitizada a 950 °C e temperado durante o resfriamento contínuo à temperatura de 732 °C. Observa-se, na Figura 14a, uma região ferrítica parcialmente transformada em bainita numa matriz martensítica. Na Figura 14b, a microestrutura de ferrita bainítica parece ser mais grosseira do aquela apresentada pelo aço com Nb (Figura 9b). Comparando as imagens do aço com Nb da Figura 7 com as do aço sem Nb da Figura 14, no segundo caso, ripas de ferrita parecem mais finas; de fato, Lee *et. al.* [40], estudando o efeito do Nb e da taxa de resfriamento em aços de baixo carbono com teores crescentes de Nb, observaram que o aumento no teor de Nb e o aumento da taxa de resfriamento favoreceram a formação de ferrita bainítica mais grosseira.

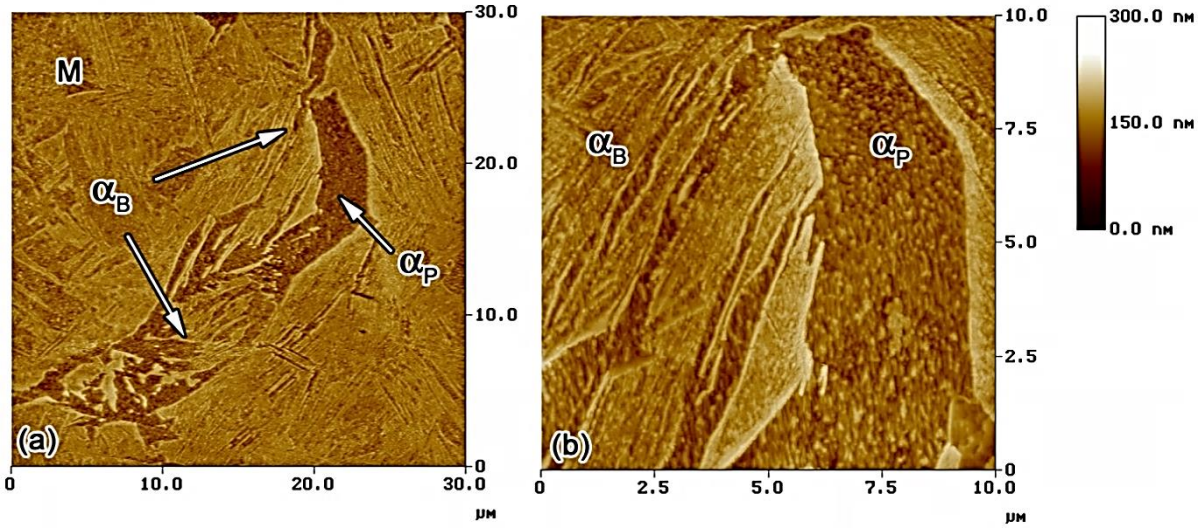


Figura 14. a) imagens de MFA para aço I, temperado a 950 °C, com resfriamento contínuo até 732 °C. a) presença de ferrita no contorno de grão; b) detalhe evidenciando a presença de bainita. M (martensita), αp (ferrita poligonal) e α_B (ferrita bainítica).

A Figura 15 mostra imagens de MFA da amostra do aço I, austenitizada a 950 °C e temperada durante o resfriamento contínuo à temperatura de 630 °C. A análise prévia revelou a formação de ferrita poligonal e grãos com uma estrutura muito fina não resolvida por MO (Figura 5b), mas que aparentemente trata-se de martensita, segundo os resultados de MEV (Figura 6).

A resolução da MFA revelou no interior dos grãos uma estrutura muito fina de ripas, mas pouco definida, as quais podem corresponder a bainita ou martensita (Figura 15a). Para o aço de baixo carbono, as duas possibilidades são válidas, portanto, é preciso o uso de outra técnica que permita elucidar essa questão. Para isso, uma possibilidade é o ensaio de nanoindentação (Figura

©2015 Universidad Simón Bolívar

15b), o qual evidenciou uma dureza maior no agregado compacto, o que pode corresponder à martensita ou ao constituinte MA, oriundo da austenita não transformada. Normalmente o objetivo da maioria dos testes de nanoindentação é extrair o módulo elástico e a dureza em amostras de pequena escala usando medições carga-deslocamento [41,42]. Durante um ensaio típico de nanoindentação, força e deslocamento são registrados à medida que o indentador é pressionado sobre a superfície do material. Conforme se verifica na Figura 15b, a área impressa do indentador é menor no agregado compacto indicando uma dureza maior. A dureza média da ferrita foi (2,9 ± 0,3) GPa e do agregado compacto em torno de (7,6 ± 0,3) GPa.

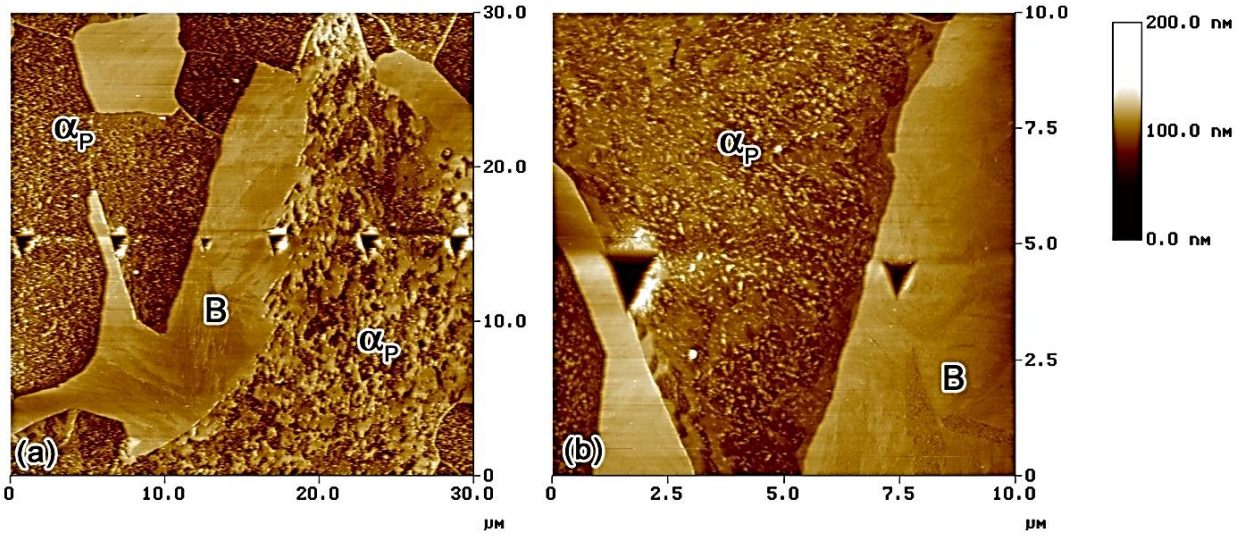


Figura 15. a) imagens de MFA para aço I, resfriado continuadamente de 950 °C até 630 °C e temperado a partir desta. a) Microestrutura ferrítica com bainita; b) ensaio de nanoidentação indicando a maior dureza da constituinte compacto.

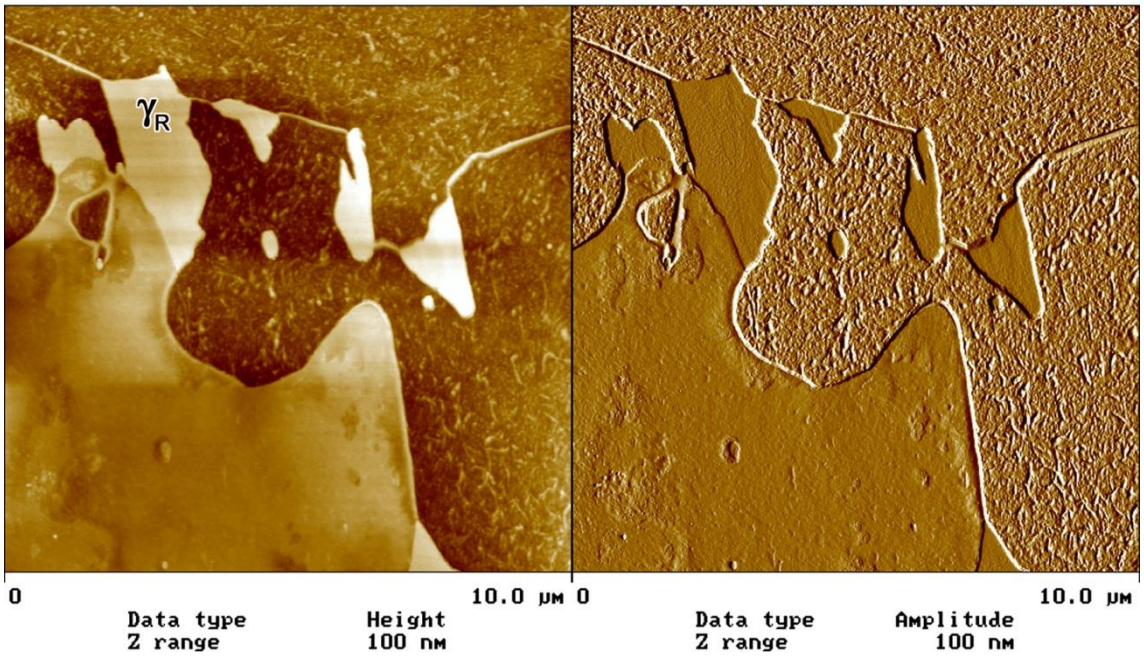


Figura 16. Imagem de MFA indicando os contrates a) topográfico e b) de fase para aço I, resfriado continuadamente de 950 °C até 630 °C e temperado a partir desta.

Medições de nanodureza realizadas por Shuman *et. al*. [43] no aço I-Nb contemplaram valores entre 3,2 – 3,7 GPa para a ferrita. Furnémont *et. al.* [44] estudando aços baixo carbono multifásicos (0,16%p.C, 1,3Mn, 0,38 Si, 0,013Nb) encontram valores de nanodureza de (4,8 ± 0,2), (7,0 ± 0,8) (10,0 ± 1,1) e (16,7 ± 1,9) para a ferrita, bainita, austenita residual e martensita, respectivamente. Por outo lado, Moon *et. al.* [45] reportaram nanodureza de 3,5 GPa para a ferrita em um aço 0,15C, 1,61 Mn, 0,139 Si. Para um aço microligado com Nb e Ti (0,11C, 1,5 Mn, 0,16 Si 0.015 Ti 0.02 Nb), os autores reportaram uma dureza de 3,85 GPa. Taylor *et. al.* [46] reportaram medições de nanodureza 3,33 e 8,67 para a ferrita e martensita, respectivamente, em um aço baixo carbono (0,15C, 1,93Mn, 0,64Si). Altuna *et. al.* [47] trabalhando com aço baixo carbono (0,1C, 0,96Mn, 0,19Si) de microestrutura inicial ferrita-perlita aqueceu o aço por 20 min acima de Ac_3 em atmosfera de argônio e mediu a nanodureza das fases oriundas da têmpera subsequente. Os autores reportaram durezas de (3,17±0,64) e (9,73±1,59) GPa para a ferrita e martensita, respectivamente.

Avaliando a dureza entre os microconstituintes presentes nos aços estudados neste trabalho, a bainita é o microconstituinte mais provável de maior dureza indicado na Figura 15b. Detalhes morfológicos desta bainita não foram possíveis devido ao ataque químico suave, mas resultados de nanodureza indicaram a presença deste microconstituinte em concordância com a literatura consultada que indica uma nanodureza em torno de 7,6 GPa. Em um relatório envolvendo várias instituições de ensino e pesquisa e empresas da *Research Fund. for Coal and Steel* [48], um dos materiais abordados foram os aços baixo carbono multifásicos que teve sua caracterização dedicada a nanodureza instrumentada apresentada no capítulo 3, tarefa 3,2. A técnica foi utilizada visando determinar a nanodureza dos diferentes microconstituintes bem como determinar a razão entre a matriz e as segundas fases de alta dureza. Os autores observaram que a nanodureza de uma matriz predominantemente de ferrita bainítica variou entre 3,6-5,3 GPa. Para bainita como segunda fase a razão de dureza em relação a esta matrix foi de 1,35 (em torno de 4,9 a 7,2) aumentando para 3,5 quando martensita não revenida estava presente. A nanodureza das ilhas de martensita revenida variaram entre 6,7-10,3 GPa.

Todavia, foi encontrado nanodureza da ordem de 9,4 GPa indicando que a austenita retida (γ_R) também pode estar presente. A Figura 16 apresenta a microestrutura para o aço I temperado a partir de 630 ºC com contraste topográfico (a) e de contraste de fase (b), onde é indicado produto microestrutural com formato da austenita retida. De fato, o aço sem adição de Nb apresenta maior quantidade de Al que tem sido indicando como favorecedor da formação de austenita retida [14].

4. CONCLUSÕES

Foi realizada a caracterização microestrutural de dois aços de baixo carbono, com e sem adição de Nb, que foram tratados termicamente sob diferentes condições e caracterizados por microscopia óptica, eletrônica de varredura e de força atômica. Pode-se concluir:

Para os aços com baixo teor de carbono, a presença ou não de Nb não resulta em mudanças significativas do ponto de vista microestrutural, quando os aços são temperados. Em ambos os casos, a presença de ferrita alotriomórfica se forma nos contornos de grão, uma matriz martensítica, com a presença minoritária de ferrita bainítica identificada pela MFA.

Para os aços com e sem Nb, temperados a partir de Ar_3, a MO e o MEV indicam que as microestruturas são semelhantes, compostas por martensita e ferrita poligonal. Porém, a MFA revela que os aços com Nb apresentaram também a ferrita bainítica, enquanto o aço sem Nb confirma a presença de uma estrutura bainítica com ripas mais grosseira.

No caso dos aços temperados a partir de Ar_1, para os aços com Nb, a MO e o MEV revelam a presença de uma estrutura com ferrita poligonal e perlita; a MFA indica a presença de placas que correspondem a agrupamentos de ripas de bainita, que crescem a partir do contorno de grão, indicando que a transformação bainítica é possível por meio de resfriamentos a temperaturas tão baixas (498 °C).

Para o aço sem Nb temperado desde Ar_1 (630 °C), a MO mostra a presença de ferrita poligonal e outra fase nos contornos da colônia de perlita. A MEV não foi suficientemente claro para revelar a estrutura completamente, sendo possível sua identificação por MFA, que indicou que se tratava de uma estrutura em placas, que, posteriormente, por nanoindentação, revelaram-se como bainita. A MFA e os ensaios de nanoindentação também indicaram a presença de

©2015 Universidad Simón Bolívar

austenita retida.

5. AGRADECIMIENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e Fapemig. TFAS agradece ao STM do Instituto Senai-Cetec-MG.

6. REFERENCIAS

[1]. Cota AB, Modenesi PJ, Barbosa R, Santos DB. Scr. Mater.. 1999; 40 (2): 165-169.

[2]. Niakan H, Najafizadeh A. Mater. Sci. Eng. A. 2010; 527 (21): 5410-5414.

[3]. Liu K, He TQ, Wan XL, Bhandari K, Wu KM. Mater. Charact. 2011; 62 (3): 340-345.

[4]. Bhadeshia, HKDH. Bainite in Steels: Transformation, microstructure and properties, 2da Ed. Cambridge (Inglaterra): Institute of Materials, Minerals and Mining, 2001.

[5]. Krauss G, Thompson SW. ISIJ Int. 1995; 35 (8): 937-945.

[6]. Ohtani H, Okaguchi S, Fujishiro Y, Ohmori Y. Metall. Trans. A. 1990; 21 (3): 877-888.

[7]. Viáfara C, Vélez JM. Ingeniería y Ciencia. 2005; 1 (2): 83-96.

[8]. Cobox OFH, Reyes JLT, García LCF. Scientia et Technica, v. 36, n. 4, pp. 107-111, 2007

[9]. Caballero FG, Miller MK, Garcia-Mateo C, Cornide J, Santofimia MJ. Scr. Mater. 2010; 67 (10): 846-849.

[10]. Bramfitt, B.L., Spper, J.G., "A Perpective on the Morphology of Bainite", Metall. Trans. A, v. 21, pp. 817-829, 1990

[11]. Ohmori Y, Ohtsubo H, Jung YC, Okaguchi S, Ohtani H. Metall. Mater. Trans. A. 1994; 25: 1981-1990.

[12]. Neves BRA, Vilela JMC, Andrade MS. Cerâmica. 1198; 44 (290): 212-219, 1998.

[13]. Ros-Yáñez T, Houbaert Y, Mertens A. Mater. Charact. 2001; 47: 93-104.

[14]. Yang Z-G, Fang H-S. Current Opinion in Solid Sate & Materials Science. 2005; 9: 277-286.

[15]. Cota AB, Lacerda CAM, Oliveira FLG, Araujo FGS. REM: Revista da Escola de Minas. 2002; 55 (4): 273-277.

[16]. Cota AB, Lacerda CAM, Oliveira FLG, Machado FA, Araujo FGS. Scr. Mater. 2004; 51: 721-725.

[17]. Cota AB, Modenesi PJ, Barbosa RANM, Santos DB. Matéria: 1999; 3 (2).

[18]. ASTM E112-13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. West Conshohocken: ASTM International, 2013.

[19]. Mehl RF. Atlas of Microstructures of Industrial Alloys: Metals Handbook. Vol. 7: ASM. 1972, p. 200-201.

[20]. Babu SS. Current Opinion in Solid Sate & Materials Science. 2004; 8: 274-278.

[21]. Cota AB, Oliveira FLG, Barbosa ALR, Lacerda CAM, Araujo FGS. Mater. Res. 2003; 6 (2): 117-121.

[22]. Hu F, Hodgson PD, Wu KM. Mater. Lett. 2014: 122: 240-243.

[23]. Hong SC, Lim SH, Hong HS, Lee KJ, Shin DH, Lee KS. Mater. Sci. Eng. A. 2003; 355 (1): 241-248.

[24]. Cizek P, Wynne BP, Davies CHJ, Muddle BC, Hodgson PD. Metall. Trans. A. 2002; 33 (5), 1331-1349.

[25]. Zhao MC, Yang K, Xiao FR, Shan YY. Mater. Sci. Eng. A. 2003; 355 (1), 126-136.

[26]. Wu KM, Bhadeshia HKDH. Scr. Mater. 2012; 67 (1), 53-56.

[27]. Qiao ZX, Liu YC, Yu LM, Gao ZM. Journal of Alloys and Compounds. 2009; 475: 560–564.

[28]. Silva, R.J.F. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2010, 70p.

[29]. Hrivnak I, Matsuda F, Ikeuchi K. Trans. JWRI. 1992; 21 (2): 149-171.

[30]. Santos TFA, Hermenegildo TFC, Afonso CRM, Marinho RR, Paes MTP, Ramirez AJ. Eng. Fract. Mech. 2010; 77: 2931-2945.

[31]. Bhadeshia HKDH, Christian JW. Metall. Trans. A. 1990; 21 (3): 767-797.

[32]. Olasolo M, Uranga P, Rodriguez-Ibabe JM, López B. Mater. Sci. Eng. 2011; 528 (6): 2559-2569.

[33]. Caballero FG, Roelofs H, Hasler S, Capdevila C, Chao J, Cornide J, Garcia-Mateo C. Mater. Sci. Technol. 2012; 28 (1): 95-102.

[34]. Garcia-Mateo C, Caballero FG, Sourmail T, Kuntz M, Cornide J, Smanio V, Elvira R. Mater. Sci. Eng. A. 2012; 549: 185-192.

[35]. Long XY, Zhang FC, Kang J, Lv B, Shi XB. Mater. Sci. Eng. A. 2014; 594: 344-351.

[36]. Krauss G. Mater. Sci. Eng. A. 1999; 273: 40-57.

[37]. Torres-López, EA, Arbeláez-Toro JJ, Hincapié-Zuluaga DA. Tecno Lógicas. 2013; 31: 151-179.

[38]. Takayama N, Miyamoto G, Furuhara T. Acta Mater. 2012; 60 (5): 2387-2396.

[39]. Kolmskog P, Borgenstam A, Hillert M, Hedström P, Babu SS, Terasaki H, Komizo YI. Metall. Mater. Trans. A. 2012; 43 (13): 4984-4988.

[40]. Lee Y-K, Hong J-M, Choi C-S, Lee J-K. Mater. Sci. Forum. 2005; 475-479: 65-68.

©2015 Universidad Simón Bolívar

[41]. Fischer-Cripps AC. Nanoidentation, Vol. 1. New York (USA): Springer, 2004. P. 164.

[42]. Schuh CA. Mater. Today. 2006; 6 (5): 32-40.

[43]. Schuman DJ, Oliveira FLG, Andrade MS, Cota AB. Microsc Microanal (supp 3). 2005; 11: 98-101.

[44]. Furnémont Q, Kempf M, Jacques PJ, Göken M, Delannay F. Mat. Sci. Eng. A. 2002; 328: 26-32.

[45]. Moon J, Kima S, Jang J, Lee J, Lee C. Mat. Sci. Eng. A. 2008; 487: 552–557.

[46]. Taylor MD, Choi KS, Sun X, Matlock DK, Packard CE, Xu L, Barlat F. Mat. Sci. Eng. A. 2014; 597: 431–439.

[47]. Altuna MA, Gutiérrez I. Revista de Metalurgia. 2008; 44 (1): 19-28.

[48]. Di Schino A, Gutierrez I, López B, Alonso E., Jorge D, Medina S, Rancel L, Cobo S, Eliasson J, Zajac S, Pettersson H, Östberg G, Klein M, Sonnleitner M. Luxembourg: Publications Office of the European Union. 2009. Research Fund for Coal and Steel: final report, 181 pp.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE DLC DEPOSITADOS SOBRE ACEROS AISI 304 Y AISI 1020

Gil Capote[1], Gil C. Mastrapa[2], Jhon J. Olaya[3]*

1: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Carrera 45, No 26-85 – Edificio Uriel Gutiérrez, Bogotá D.C., Colombia. 2: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, Rua Marques de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro, Brasil. 3: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Carrera 45, No 26-85 – Edificio Uriel Gutiérrez, Bogotá D.C., Colombia.

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



RESUMEN

En este trabajo se produjeron películas de DLC (*Diamond-like Carbon*) sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020. Las películas fueron depositadas utilizando la técnica de descarga en plasma DC-pulsada PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) empleando hexano (C_6H_{14}) como gas precursor. Con el objetivo de elevar la adherencia de las películas a los substratos de acero, una intercapa de silicio amorfo fue depositada utilizando la misma técnica de deposición y gas silano (SiH_4) como precursor. Las películas de DLC fueron caracterizadas a través de sus propiedades mecánicas y tribológicas, así como de su resistencia a la corrosión.

Los resultados experimentales demostraron que la utilización de la intercapa de silicio amorfo aumenta considerablemente la adherencia de las películas a los substratos de acero. Un aumento considerable en la dureza permitió la disminución del coeficiente de fricción y un incremento a la resistencia al desgaste, así como un aumento de la resistencia a la corrosión en la superficie de los aceros.

Palabras Claves: DLC, PECVD, tribología, corrosión, aceros.

WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF DLC COATINGS DEPOSITED ON AISI 304 AND AISI 1020 STEELS

ABSTRACT

In this work, DLC films were produced on AISI 304 stainless steel and AISI 1020 carbon steel substrates. The films were deposited using the pulsed - DC discharge PECVD technique and hexane (C_6H_{14}) as a precursor atmosphere. With the aim of improving the adhesion, an interlayer of amorphous silicon was deposited using the same deposition technique and silane gas (SiH_4) as precursor. The mechanical and tribological properties, as well as corrosion resistance, were determined in the DLC films.

The experimental results showed that the use of the amorphous silicon interlayer significantly increases the adhesion of the films on steel substrates. The high films hardness values allowed the reduction of the friction coefficient and increased wear resistance. The corrosion resistance of the steel surfaces also was improved.

Keywords: DLC, PECVD, tribological, corrosion, steels.

1. INTRODUCCIÓN

Películas de *Diamond-like Carbon* (DLC) han sido obtenidas utilizando plasmas producidos en atmósferas ricas en hidrocarburos [1]. Dentro de estos materiales se puede producir carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) a través de la descomposición de hidrocarburos, con una microestructura compuesta por aglomerados con enlaces sp^2 interconectados por átomos de carbono con enlaces sp^3. Las propiedades mecánicas de las películas, así como importantes propiedades electrónicas, pueden ser predeterminadas variando la relación entre los enlaces sp^3/sp^2 [1].

La deposición de películas de a-C:H puede ser realizada empleando varias técnicas de deposición química en fase vapor (CVD), métodos de erosión catódica, de descarga por arco, por láser pulsado y por deposición asistida por haz de iones, principalmente [1]. La síntesis por plasma es una forma versátil de obtener películas protectoras de DLC con diferentes propiedades. Estas películas están siendo muy utilizadas en procesos industriales debido a sus atrayentes propiedades mecánicas y tribológicas, tales como: elevada dureza y módulo de elasticidad, alta resistencia al desgaste y a la corrosión química, bajo coeficiente de fricción y transparencia óptica.

La principal limitación que presentan las películas protectoras duras de DLC para aplicaciones industriales está dada por la relativa baja adherencia de las mismas sobre superficies metálicas, causada por la alta tensión compresiva del material [2-5]. Con el objetivo de disminuir ese efecto y obtener una alta adherencia de las películas de DLC en aceros, una fina intercapa de silicio amorfo ha sido depositada como interface utilizando la técnica de descarga en plasma PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) y el gas silano (SiH_4) como precursor [6-11]. Esta intercapa causa un gradual cambio en el coeficiente de dilatación térmica y contribuye a disminuir el efecto de la tensión total compresiva de la película.

En este trabajo son presentados los resultados obtenidos de la deposición de películas protectoras duras y adherentes de DLC en superficies de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020. Las películas fueron depositadas utilizando la técnica de descarga en plasma DC-pulsada bipolar PECVD y hexano (C_6H_{14}) como gas precursor. Una intercapa de silicio amorfo fue depositada utilizando la misma técnica de deposición y gas silano con el objetivo de elevar la adherencia de las películas a los substratos de aceros. Las películas de DLC fueron caracterizadas a través del estudio de sus propiedades mecánicas y tribológicas, así como del comportamiento de la resistencia a la corrosión en función de la tensión de autopolarización aplicada al substrato durante el crecimiento.

Un aspecto importante a resaltar en el trabajo es la metodología seguida para la deposición de la intercapa de silicio amorfo. La síntesis de la intercapa se realizó utilizando tres etapas, en las cuales se combinó la variación de la presión del gas silano, la tensión aplicada a los sustratos y finalmente mezclando el gas precursor silano con el hexano. Otro aspecto importante del trabajo fue el empleo del gas hexano como gas precursor en la deposición de las películas de DLC. El estudio de las propiedades de las películas de DLC depositadas utilizando este precursor es importante una vez que el hexano por tener una alta presión de vaporización acepta la dilución de otros hidrocarburos y pudiera ser utilizado para la dilución de nanopartículas. La incorporación de nanopartículas en las películas de DLC, y por consiguiente la modificación de sus propiedades, está siendo muy empleada en estudios donde se requiere de propiedades especificas de las películas, especialmente para aplicaciones en la industria médico-farmacéutica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas de DLC y la intercapa de silicio amorfo fueron depositadas utilizando un sistema DC-pulsado PECVD modificado, en el cual se emplea una fuente de corriente DC-pulsada bipolar y asimétrica [11]. La forma de los pulsos emitidos por la fuente consiste en un pulso positivo constante de 40 V, seguido de un pulso negativo variable en amplitud. Como gases precursores fueron utilizados hexano y silano, respectivamente.

Los sustratos de acero AISI 304 y AISI 1020 fueron pulidos y limpiados ultrasónicamente en un baño de acetona antes de ser colocados en la cámara de deposición. Adicionalmente, sustratos de Si(100) fueron usados con la finalidad de medir la tensión de las películas depositadas. Los sustratos fueron colocados sobre el cátodo donde se aplicó la tensión de autopolarización negativa. Antes de comenzar el proceso de deposición, un plasma de argón fue

©2015 Universidad Simón Bolívar

aplicado durante 30 minutos para remover posibles impurezas en las superficies de los aceros. Con el objetivo de incrementar la adherencia de las películas de DLC sobre los sustratos metálicos, una intercapa de silicio amorfo de aproximadamente 300 nm de espesor fue depositada siguiendo los siguientes pasos: (1) plasma de silano por 10 minutos con presión de 3 Pa y una tensión aplicada de -4 kV; (2) plasma de silano por 20 minutos a una presión de 7 Pa y -800 V; (3) plasma de silano y hexano (disminuyendo gradualmente el flujo de silano y aumentando el de hexano) por 30 minutos a una presión de 7 Pa y -800 V de tensión. Las películas de DLC fueron crecidas con hexano a una presión de 7 Pa hasta un espesor de aproximadamente 2 µm. Con el objetivo de estudiar las propiedades de las películas de DLC, la tensión de autopolarización aplicada al cátodo fue variada ajustando la salida de la fuente entre -500 V y -1400 V.

La tensión total compresiva de las películas de DLC fue determinada utilizando la medida de la curvatura del sistema recubrimiento-sustrato de silicio antes y después de la deposición con un perfilómetro y aplicando la ecuación de Stoney [12]. Esta medida fue realizada utilizando sustratos de silicio debido a que sus superficies son más lisas y regulares que las de los aceros, facilitando la medición que se realiza con el perfilómetro. La intercapa de silicio amorfo también fue depositada sobre los sustratos de silicio, por lo que la interface intercapa-película de DLC es la misma que si se depositara sobre los aceros. La dureza de las películas fue determinada utilizando un nanoindentador Hysitron TI 750 ™ con una punta Vickers. La carga máxima aplicada fue de 10 mN y al menos 10 medidas válidas fueron realizadas en cada muestra. En todas las mediciones la profundidad alcanzada por la punta no traspasó el 10% del espesor de la película para evitar la interferencia del sustrato en la medida. El valor de la dureza fue determinado siguiendo la metodología descrita por Oliver y Pharr [13].

La rugosidad (R_a) de las películas fue medida utilizando la técnica de microscopía láser confocal de barrido. Un microscopio LSM 700 con un láser de estado sólido con longitud de onda de 405 nm fue usado. El área de superficie analizada fue de 120 x 120 µm. El coeficiente de fricción y la tasa de desgaste fueron determinados empleando un tribómetro CETR UMT-2M-110 y la técnica de *ball-on-disk*, usando modo rotativo y en condiciones ambientales (20 ºC, 40% HR). Las mediciones fueron realizadas a una velocidad de rotación de 10 mm/s y manteniendo la carga aplicada constante en 4 N. Una bola de acero inoxidable y los sustratos de acero recubiertos con las películas de DLC fueron usados en este par tribológico. La tasa de desgaste fue determinada utilizando la ley de Archard [14].

El grado de adherencia de las películas de DLC a los sustratos de acero fue determinado midiendo la carga crítica con la técnica de rayado con un equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. Se empleó un indentador Rockwell C 200 µm de radio, con una carga desde 1 a 20 N, manteniendo la velocidad de desplazamiento constante en 0.1 mm/s. La carga crítica fue determinada como el valor de carga aplicada para la cual la película comienza a ser arrancada del sustrato, medida a través de un sensor acústico.

La resistencia a la corrosión de las películas de DLC depositadas a diferentes tensiones de autopolarización del sustrato fue evaluada utilizando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica. Estos ensayos se realizaron con un potenciostato GAMRY reference 600 a temperatura ambiente en solución de NaCl al 3,5%, potencial inicial de -0,3 V y potencial final de 0,4 V con respecto al potencial de corrosión, con velocidad de barrido de 0,5 mV/s y área de la muestra expuesta a la solución de 0,159044 cm^2. Los ensayos se realizaron siguiendo las recomendaciones dadas en la norma ASTM G5 y se empleó un contraelectrodo de grafito de alta pureza y un electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE-*Satured Calomel Electrode*).

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

Las tensiones compresivas de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización (V_b) aplicada a los sustratos son presentadas en la Figura 1. Valores de tensión compresiva entre 0,6 – 1,2 GPa fueron determinados, siendo las tensiones mayores en las películas depositadas utilizando valores negativos de V_b mayores. Como ha sido demostrado en trabajos anteriores [1,10,15], con el aumento de V_b se obtienen películas de DLC menos hidrogenadas y consecuentemente más tensionadas y más duras. Los valores de tensión compresiva determinados en estas películas son significativamente menores a los obtenidos en

©2015 Universidad Simón Bolívar

películas depositadas sin la utilización de la interface de silicio amorfo y por técnicas convencionales de PECVD (~3,5 GPa), como ha sido reportado en previos estudios [10,15,16].

La Figura 2 muestra los valores de dureza en las películas producidas en función de la tensión de autopolarización aplicada a los sustratos. Dos grupos de resultados pueden ser observados: (1) películas de DLC con elevada dureza (≥ 20 GPa) y (2) películas hidrogenadas con características poliméricas y menor dureza (≤ 15 GPa). Estos resultados muestran que para valores negativos mayores de V_b (entre -800 V y -1100 V), y consecuentemente mayores energías de bombardeo iónico, es posible inducir la formación de átomos de carbono enlazados a través de hibridaciones sp^3 [1,17,18], favoreciendo el crecimiento de películas de DLC con alta dureza. En las películas depositadas con valores negativos de V_b mayores a -1200 V, donde la energía de los iones de bombardeo es aún mayor, se observa una disminución en la dureza. Estos resultados sugieren que solamente un estrecho rango de energías de los iones en el plasma favorece la deposición de películas de DLC con las mejores propiedades mecánicas, tal como fue sugerido en trabajos anteriores [18,19].

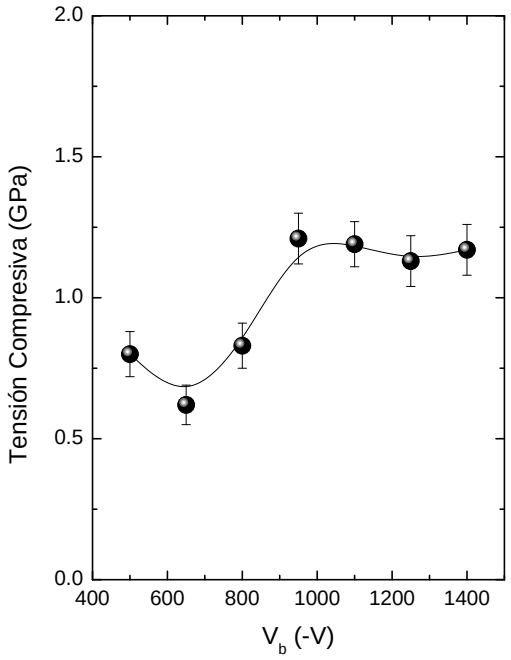


Figura 1. Tensión total compresiva de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

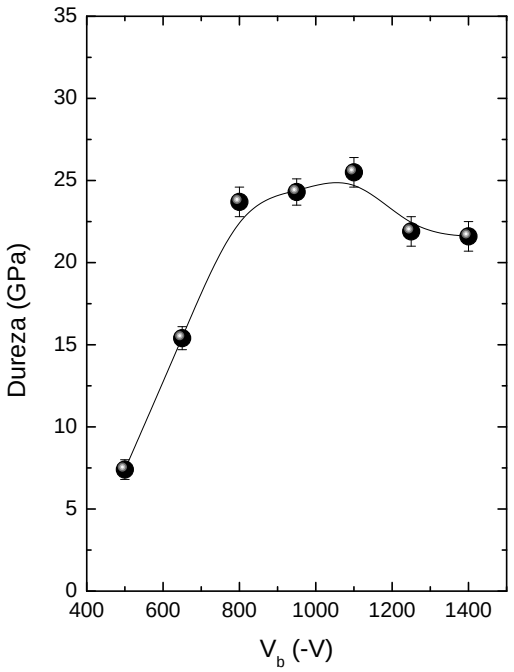


Figura 2. Dureza de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

Las rugosidades de las superficies de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada a los sustratos se muestran en la Figura 3. Bajos valores de rugosidad, entre 85 – 120 nm, fueron determinados en todas las superficies de las películas. No obstante, los valores más elevados se observan en las películas que fueron depositadas utilizando las mayores tensiones negativas de autopolarización (-1250 V y -1400 V). Este comportamiento posiblemente se deba a un bombardeo más energético, que favorece un proceso de erosión en la superficie de esas películas.

Los coeficientes de fricción (COF) en función de la tensión de autopolarización aplicada a los sustratos durante la deposición se muestran en la Figura 4. Todos los coeficientes de fricción determinados son inferiores a 0,1 para las películas depositadas con valores negativos de V_b menores a -1100 V. Valores mayores de COF (0,12 y 0,13) fueron obtenidos en las películas depositadas usando mayores V_b (-1250 V y -1400 V). Estos resultados se relacionan bien con las mediciones de la rugosidad de las superficies, es decir, las muestras más rugosas presentan mayor COF como consecuencia de un bombardeo más energético, que favorece un proceso de erosión en la superficie de esas películas.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Similares resultados fueron obtenidos en trabajos anteriores cuando una bola de acero es deslizada sobre una superficie recubierta con películas de DLC [20,21]. Esta significativa disminución en los coeficientes de fricción de superficies metálicas recubiertas con películas de DLC es muy atrayente para su utilización en aplicaciones industriales.

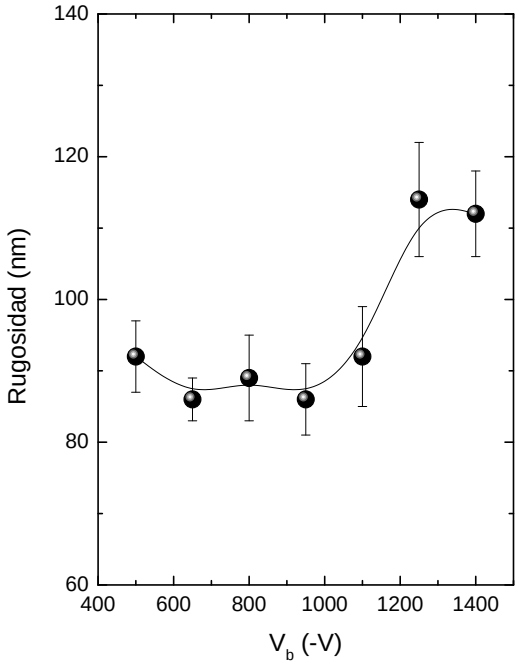


Figura 3. Rugosidad de la superficie de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

En la Figura 5 se presentan las tasas de desgaste calculadas en función de la tensión de autopolarización. Pequeños valores de tasas de desgaste (menores a $1x10^{-7}$ $mm^3.N^{-1}.m^{-1}$) fueron determinados en las películas de DLC depositadas empleando tensiones de autopolarización entre -800 V y -1100 V. Estas películas corresponden a las que presentan características más marcadas de DLC, tal como fue mostrado en el estudio de sus propiedades mecánicas. Para los recubrimientos que presentan características poliméricas (depositados usando -500 V y -650 V) mayores tasas de desgaste fueron obtenidas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las medidas de dureza, donde en estas películas la dureza es menor. En las películas depositadas con tensiones de -1250 V y -1400 V, las cuales presentan mayor rugosidad en su superficie y mayor coeficiente de fricción, el desgaste fue mayor. Es muy probable que en estas películas que fueron depositadas con altas energías de bombardeo iónico se favorezcan las características grafíticas en el material que reducen su resistencia al desgaste. Estos resultados refuerzan la interrelación que existe entre la rugosidad, el coeficiente de fricción y el desgaste en superficies. Los resultados obtenidos en este estudio son similares a los presentados en estudios de películas de DLC cuando una fuerza de 5 N y una velocidad de deslizamiento de 10 mm/s son utilizadas [22]. Esta elevada resistencia al desgaste mecánico de las películas de DLC también es atrayente para su utilización en aplicaciones industriales.

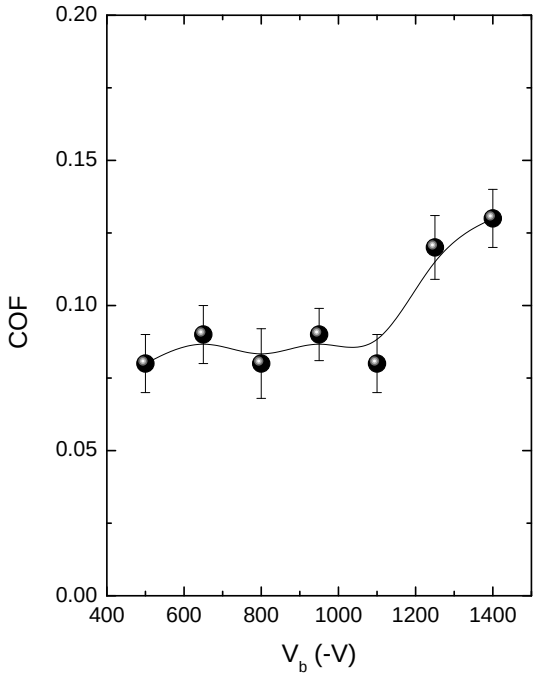


Figura 4. Coeficientes de fricción (COF) de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

El grado de adherencia de los recubrimientos de DLC a los sustratos de acero fue analizado a través de la medición de la carga crítica utilizando una prueba de rayado con una punta Rockwell C, variando la carga aplicada desde 1 N hasta 20 N. Cuando las películas fueron depositadas directamente sobre las superficies de los aceros, las mismas no se adhirieron. Los valores de carga crítica determinados en función de la tensión de autopolarización aplicada para los dos tipos de aceros (inoxidable AISI 304 y al carbono AISI 1020) son presentados en la Figura 6. Los mayores

©2015 Universidad Simón Bolívar

valores de carga crítica fueron determinados en las películas que se depositaron utilizando tensiones de autopolarización de -650 V y -800 V para ambos aceros. Estas películas se caracterizan por presentan los menores valores de tensión compresiva (ver Figura 1). Por otro lado, los menores valores de carga crítica se observan en las películas que fueron depositadas a V_b negativas mayores, así como en la película que presenta características poliméricas. Los resultados obtenidos muestran que los valores de carga crítica, y por consiguiente la adherencia al sustrato, dependen del tipo de material, presentado una mayor adherencia las películas que fueron depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304.

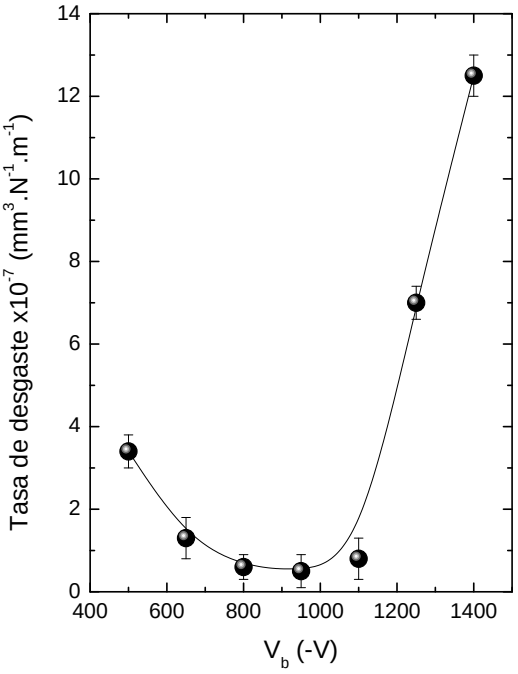


Figura 5. Tasas de desgaste de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

Aunque las tensiones residuales no fueron medidas en las películas de DLC depositadas directamente sobre los sustratos de acero, el comportamiento de la adherencia de las películas a estos sustratos en función de la tensión de polarización aplicada es inverso al de las tensiones residuales determinadas. Este podría ser un factor que influye en la buena adherencia de las películas. Los resultados obtenidos también demuestran la fuerte dependencia de las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas de DLC depositadas vía plasma con la tensión de autopolarización aplicada al sustrato y consecuentemente con la energía de bombardeo de los iones [1,17,18].

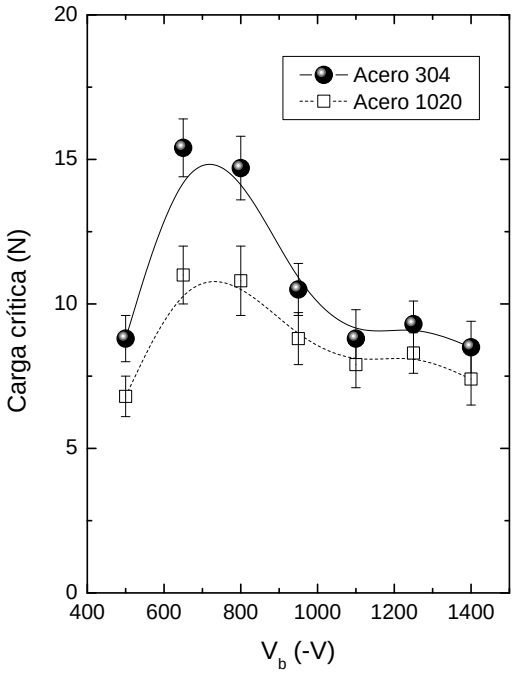


Figura 6. Carga crítica determinada con la prueba de rayado en las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato para los dos tipos de aceros estudiados.

Las curvas de polarización potenciodinámicas para las superficies recubiertas con películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones negativas de autopolarización sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020 son presentadas en las Figuras 7 y 8, respectivamente. En las figuras también se muestran las curvas para ambos aceros sin la utilización de películas protectoras de DLC. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas son reportados en la Tabla 1. Valores más positivos de potencial de corrosión ($E_{corr.}$) se obtuvieron para todas las superficies recubiertas con películas de DLC. Este incremento en la resistencia a la corrosión de las películas protectoras de DLC también se evidencia en el desplazamiento de las curvas de polarización hacia las regiones con menores densidades de corriente de corrosión, como puede observarse en las Figuras 7 y 8. La densidad de corriente de corrosión ($i_{corr.}$) para todas las superficies recubiertas se redujo considerablemente para ambos sustratos

©2015 Universidad Simón Bolívar

recubiertos. Superficies que presentan menores valores de densidad de corriente de corrosión y altos potenciales muestran una mayor resistencia a la corrosión [25]. Estos resultados demuestran que las películas protectoras de DLC aumentan considerablemente la resistencia a la corrosión electroquímica de las superficies de los aceros y protegen sus superficies de los ataques de los iones agresivos. Consecuentemente, se puede decir que las películas protectoras de DLC son un material potencialmente anticorrosivo para aplicaciones industriales que lo requieran. También se observa que el grupo de recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero inoxidable presentan la mejor resistencia a la corrosión. Esto puede ser explicado por las buenas propiedades anticorrosivas que presenta la capa pasiva de óxido que se forma en la superficie del material [23,24]. La resistencia a la corrosión en películas delgadas está influenciada por la concentración de defectos en su microestructura, como microporos, que permiten que el electrolito corrosivo se difunda desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato, generado así zonas anódicas en la interfase y perdida de adherencia el en sistema recubrimiento-sustrato.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas para las películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones de autopolarización sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020.

V_b (-V)	*Acero inoxidable AISI 304*		*Acero al carbono AISI 1020*	
	$E_{corr.}$ (V)	$i_{corr.}$ (nA/cm^2)	$E_{corr.}$ (V)	$i_{corr.}$ (nA/cm^2)
Sin película	-0.144	35.3	-0.782	412
500	0.229	0.81	-0.039	7.7
650	-0.110	0.13	-0.545	6.3
800	-0.061	0.16	-0.525	9.1
950	0.139	0.15	-0.526	2.3
1100	0.041	0.04	-0.421	4.8
1250	-0.034	0.22	-0.374	17.8
1400	-0.112	0.09	-0.013	0.3

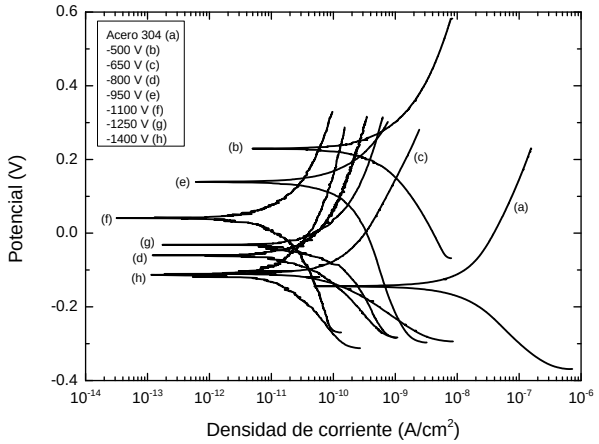


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones negativas de autopolarización sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304.

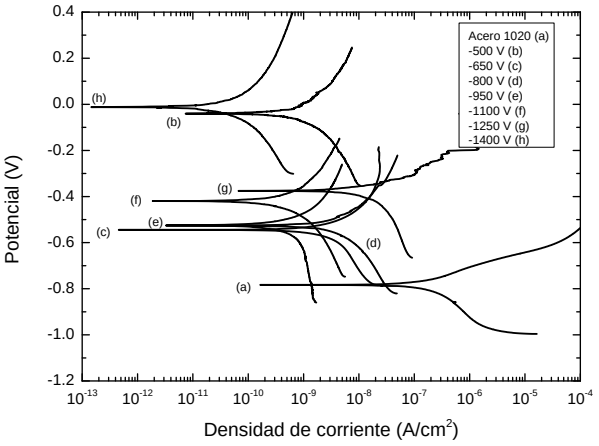


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones negativas de autopolarización sobre los sustratos de acero al carbono AISI 1020.

4. CONCLUSIONES

La utilización de una fina intercapa de silicio amorfo permitió la deposición de películas protectoras de DLC duras, adherentes y poco tensionadas sobre superficies de aceros, empleando un sistema asimétrico y bipolar DC-pulsado PECVD y hexano como gas precursor. El análisis de las películas de DLC mostró que sus propiedades mecánicas y tribológicas dependen de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato durante el crecimiento, y consecuentemente, de la energía de los iones de bombardeo. La reducción de la tensión

©2015 Universidad Simón Bolívar

total compresiva de las películas fue fundamental para el aumento de la adherencia sobre las superficies de los aceros utilizados. Los resultados obtenidos sugieren que la adherencia de las películas de DLC depende del material del sustrato, obteniendo una mayor adherencia en las películas depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304. Por otro lado, la dureza en las películas aumenta con el incremento de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

Los resultados obtenidos confirman que la rugosidad de la superficie está fuertemente correlacionada con el coeficiente de fricción entre superficies en contacto, mientras que el grado de dureza de las películas está estrechamente vinculado a la resistencia al desgaste. De igual forma, se demostró que las películas de DLC incrementan considerablemente la resistencia a la corrosión y prevén a las superficies metálicas del ataque de iones agresivos. Las propiedades tribológicas y anticorrosivas determinadas en las películas de DLC convierten a estos recubrimientos protectores atrayentes para diversas aplicaciones industriales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las agencias brasileñas FAPESP y CNPq, así como a la agencia colombiana Colciencias por el soporte financiero brindado y al Dr. V.J. Trava-Airoldi por su asesoría y colaboración.

6. REFERENCIAS

[1]. J. Robertson, Mat. Sci. Eng. R. 2002; 37: 129-281.

[2]. S.J. Bull, Diamond and Relat. Mater. 1995; 4: 827-836.

[3]. M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi, J. Mater. Process. Technol. 2003; 141: 127-131.

[4]. P. Mosaner, M. Bonelli, A. Miotello, Appl. Surf. Sci, 2003; 208-209: 561-565.

[5]. S. Takeuchi, A. Tanji, H. Miyazawa, M. Murakawa, Thin Solid Films. 2004; 447-448: 208-211.

[6]. A. Grill, B. Meyerson, V. Patel, J. Mater. Res. 1988; 3: 214-217.

[7]. Y. Jun, J.Y. Choi, K.R. Lee, B.K. Jeong, S.K. Kwon, Ch.H. Hwang, Thin Solid Films. 2000; 377-378: 233-238.

[8]. Q. Zhang, S.F. Yoon, S. Zhgoon, B. Gan, J. Ahn, A. Revkov, A. Rusli, Thin Solid Films. 2000; 360: 274-277.

[9]. V.J. Trava-Airoldi, L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat, Surf. Coat. Technol. 2007; 202: 549-554.

[10]. G. Capote, L.F. Bonetti, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, Thin Solid Films. 2008; 516: 4011-4017,.

[11]. V.J. Trava-Airoldi, G. Capote, L.F. Bonetti, J. Fernandes, E. Blando, R. Hubler, P.A. Radi, L.V. Santos, E.J. Corat, J. Nanosc. Nanotech. 2009; 9: 3891-3897.

[12]. G.G. Stoney, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 1909; 82: 172-175.

[13]. W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 1992; 7: 1564-1583.

[14]. M.G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, Wear. 2003; 255: 1-13.

[15]. G. Capote, F.L. Freire Jr., Mat. Sci. Eng. B. 2004; 112: 101-105.

[16]. L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Thin Solid Films. 2006; 515: 375-379.

[17]. M.A. Tamor, W.C. Vassell, J. Appl. Phys. 1994; 76: 3823-3830.

[18]. Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein, Phys. Rev. B. 1990; 41: 10468-10480.

[19]. J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 1991; 21: 199-333.

[20]. M.G. Kim, K.R. Lee, K.Y. Eun, Surf. Coat. Technol. 1999; 112: 204-209.

[21]. A. Tanaka, M. Suzuki, T. Ohana, Tribol. Lett. 2004; 17: 917-924.

[22]. P.A. Radi, L.V. Santos, L.F. Bonetti, G.C. Rodrigues, V.J. Trava-Airoldi, Surf. Coat. Technol. 2008; 203: 741-744.

[23]. C. Liu, M. Xu, W. Zhang, S. Pu, P.K. Chu, Diamond and Relat. Mater. 2008; 17: 1738-1742.

[24]. H.G. Kim, S.H. Ahn, J.G. Kim, S.J. Park, K.R. Lee, Diamond and Relat. Mater. 2005; 14: 35-41.

[25]. J.V. Manca, M. Nesladek, M. Neelen, C. Quaeyhaegens, L. de Schepper, W. de Ceuninck, Microelectron. Reliab. 1999; 39: 269-273.

©2015 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).

©2015 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.

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

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

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

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

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

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

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

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 142-147

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

2.1.1.- Títulos

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

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

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

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

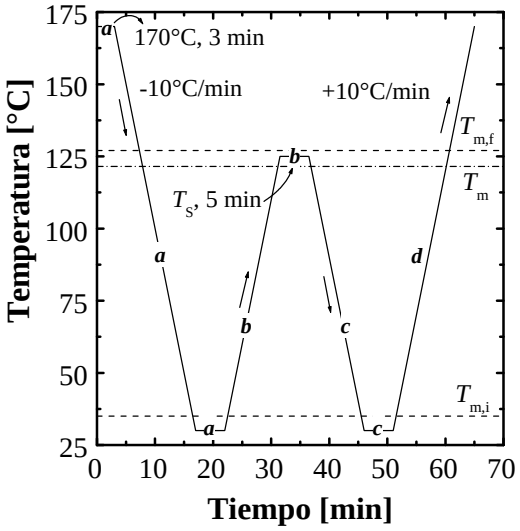


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.

©2015 Universidad Simón Bolívar

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".

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.

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 142-147

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

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

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los…)

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

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

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

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

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

[1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.

[2]. Brydson JA. Plastics Materials, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).

[3]. Yoshimura M, Suda H, "Hydrothermal 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.

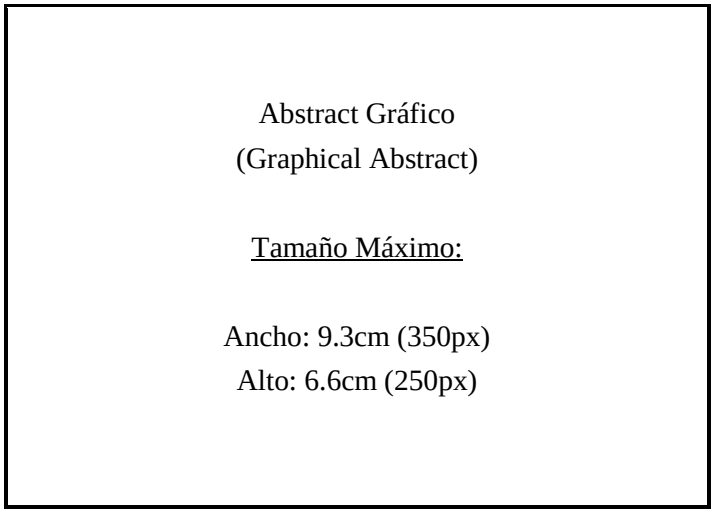
[7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803

[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).

©2015 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.

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 142-147

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.

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 148-149

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.

©2015 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 148-149