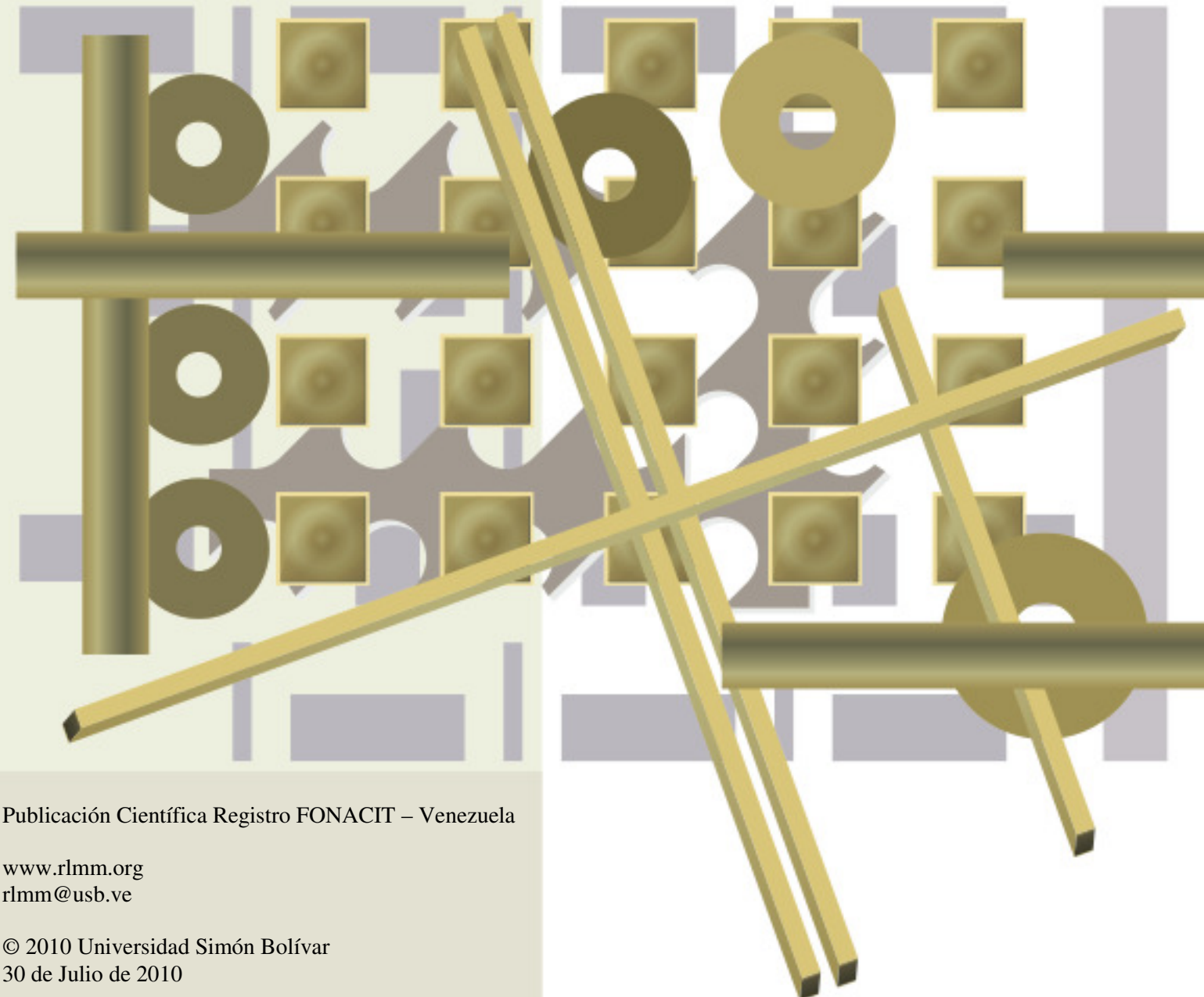


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales





Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

www.rlmm.org

ISSN 0255-6952

Volumen 30, No. 2 (2010)

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 Gerentes o de Campo / Managing Editors

Cerámicas

(Ceramics):

Dr. Norberto Labrador

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Metales

(Metals):

Dr. José Gregorio La Barbera

Escuela de Metalurgia

Universidad Central de Venezuela

Caracas, Venezuela

Nuevos Materiales y Procesos

(New Materials and Processes):

Dr. Pedro Delvasto

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales

(Polymers and Biomaterials):

Dra. María Luisa Arnal

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Dr. Sebastián Muñoz-Guerra

Dpto. de Ingeniería Química

Universidad Politécnica de Cataluña

Barcelona, España

Consejo Editorial / Editorial Board

Alfonso, Bencomo (Venezuela)

Arenas, Freddy (Venezuela)

Ballester Pérez, Antonio (España)

Briceño, J. Mauro (Venezuela)

Burgos Sola, José (Cuba)

Caballero, Armando (Venezuela)

Camero, Sonia (Venezuela)

Carda Castelló, Juan B. (España)

Castillo, Rudy (Venezuela)

Codaro, Eduardo N. (Brasil)

de Arenas, Irene (Venezuela)

Gandini, Alessandro (Portugal)

González, Gema (Venezuela)

Hidalgo, Benjamín (Venezuela)

Hilders, Oswaldo (Venezuela)

Lira Olivares, Joaquín (Venezuela)

Manero, Octavio (México)

Manrique, Milton (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)

Prieto, Pedro (Colombia)

Rojas de Gáscue, Blanca (Venezuela)

Urbina de N., Caribay (Venezuela)

Vallés, Enrique (Argentina)

Vélez, Mariano (EE.UU.)

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC

Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV

Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Johan J. Sánchez*, USB

Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

Patrocinadores:

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela

UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

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

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa)

Impreso por el *Servicio de Producción de Impresos de la Dirección de Servicios* de la USB.
1er Tiraje: Caracas, 26 de Enero de 2010

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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



CONTENIDO: Volumen 30, No. 2 (2010)

CONTENTS: Volume 30 Nr. 2 (2010)

Editorial RLMM	99
----------------------	----

CONTRIBUCIONES INVITADAS:

Aplicación de la Mecánica de la Fractura Post-Cedencia a Polímeros <i>M.Ll. Maspoch, E. Franco-Urquiza, J. Gámez-Pérez, M. Sánchez-Soto, J. I. Velasco, O.O. Santana, A. B. Martínez (España)</i>	101
--	-----

CONTRIBUCIONES ORIGINALES:

Dependencia de la T_c con Espesor Relativo en Bicapas Ferro-Antiferro del Sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ <i>L. Marín, M.E. Gómez, D.F. Reyes, L.A. Rodríguez (Colombia)</i>	119
Biodefosforización de Minerales de Hierro <i>P. Delvasto, A. Ballester, C. García-Balboa, J M. Igual, J.A. Muñoz, F. González, M.L. Blázquez (Venezuela/España)</i>	124
Resistividad Eléctrica en función de la Temperatura para la $CU_{90}CO_5NI_5$ sintetizada por Aleado Mecánico <i>D. Reyes, M.E. Gómez, M. López, P. Pietro (Colombia/Chile)</i>	136
Caracterización Microestructural de las Aleaciones base Cobre $Cu_{95}Co_5$ y $Cu_{90}Co_5Ni_5$ obtenidas por Aleado Mecánico y Sinterización <i>M. López, V. Ortiz, M.E. Gómez, D. Reyes, R. Mangalaraja, P. Pietro, J. Jiménez (Chile/Colombia/España)</i>	141
Aleaciones Eutectoides Zinc-Aluminio + 2 - 6% de Plata como Ánodos de Sacrificio <i>L.A. Hernández-Alvarado, L.S. Hernández, G. Torres (México)</i>	149
Síntesis y Caracterización de Matrices Orgánicas e Inorgánicas conteniendo Pigmentos Naturales <i>D. Fernández-Quiroz, S.R. Vásquez-García, N. Flores-Ramírez, G. Luna-Bárcenas, O. Gutierrez-Arriaga (México)</i>	159
Caracterización de Catalizadores 0,8% Pd/TiO ₂ Sol-Gel usados en Reacciones de Hidrodecloración Catalítica en Fase Líquida <i>A.N. Ardila Arias (Colombia)</i>	164

Polvos Nanométricos de Zirconia, por Síntesis Hidrotérmica Micro-Onda <i>D. Gutiérrez-Campos, R.M. Rodríguez, L. Arellano, I. García, A. Mijares, A. Ruiz, H. Reverón</i> (Venezuela).....	181
A Small-Angle Light Scattering Instrument to Study Soft Condensed Matter <i>A. Romo-Uribe, B. Alvarado-Tenorio, M.E. Romero-Guzmán (México)</i>	190
Propiedades Semiconductoras de Películas Anódicas de Ti: Influencia de las Transformaciones Estructurales <i>P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J.E. Peraza-Rosas, I. González (Colombia/México)</i>	201
Estudio de Materiales Compuestos de Titanato de Aluminio Al_2TiO_5 Estabilizado con Ilmenita FeTiO_3 y Reforzado con Al_2O_3 y TiO_2 <i>I. Barrios de Arenas, J. Reyes Gasga (Venezuela/México)</i>	210
Instrucciones para Autores	222
Información sobre la Revista	226



Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2010, **30** (2): 99-100

El presente editorial de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* corresponde al segundo número publicado del volumen 30, año 2010 (segundo semestre del año 2010), en el cual se presentan un artículo invitado y once (11) artículos regulares de autores del ámbito iberoamericano en diversas áreas de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Todos los artículos, como es costumbre de la *RLMM*, fueron sometidos a la consideración y arbitraje de tres expertos de al menos dos países iberoamericanos para su revisión y evaluación.

Como indicamos en el editorial correspondiente al volumen 28, número 1, año 2008, la *RLMM* fue escogida como medio de difusión para publicar artículos derivados de los trabajos a ser presentados en la décima edición del congreso IBEROMET. El *X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales* se desarrolló en Cartagena, Colombia del 13 al 17 de Octubre de 2008, en el campus de la UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE BOLÍVAR. De todos los artículos en extenso (cerca de 300) enviados a participar en el IBEROMET 2008 se escogieron dos grupos:

- (a) Un grupo de 180 artículos que un comité *ad hoc* nombrado por los organizadores del evento arbitró y escogió para conformar un número especial de la *RLMM* que fue ya publicado. Este número especial constituyó el SUPLEMENTO No. 1 (2009) de la *RLMM* publicado el año pasado.
- (b) El mismo comité *ad hoc* señalado anteriormente escogió 41 artículos para ser enviados a la *RLMM* y ser sometidos al proceso de arbitraje regular de la revista. Finalmente hemos terminado de procesar dichos artículos y podemos reportar lo siguiente: 20 fueron aceptados (2 fueron publicados en el volumen 29, número 1; 3 publicados en el volumen 29, número 2; 7 fueron publicados en el volumen 30, número 1; y 8 aparecen en este número), 19 han sido rechazados y 2 fueron retirados por los autores.

A partir de este número queremos darle la más cordial bienvenida al **Dr. José Gregorio La Barbera Sosa**, profesor de la Escuela de Metalurgia de la Universidad Central de Venezuela (UCV), quien se une a nuestro equipo editorial como editor de campo en el área de Metalurgia. Asimismo nos gustaría agradecer la excelente labor que realizó el Prof. Jorge Stella para la *RLMM*, quien trabajó como Editor de Campo en el área de Metalurgia por los últimos cinco años.

Los invitamos a visitar el sitio web de la RLMM en:

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

en donde encontrarán acceso gratuito a todos los artículos publicados por nuestra revista en los últimos 10 años.

La edición de este número de la *RLMM* ha sido posible gracias al apoyo del FONDO NACIONAL DE CIENCIA TECNOLOGÍA E INVESTIGACIÓN (FONACIT) y de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

APLICACIÓN DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA POST-CEDENCIA A POLÍMEROS

Maria Lluïsa MasPOCH*, Edgar Franco-Urquiza, José Gámez-Pérez, Miguel Sánchez-Soto,
José I. Velasco, Orlando O. Santana, Antonio B. Martínez

Centre Català del Plàstic. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) C/Colom 114, 08222 Terrassa

* E-mail: maria.lluisa.maspoch@upc.edu

Recibido: 07-May-2010; Revisado: 28-May-2010; Aceptado: 21-Jun-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

La técnica del trabajo esencial de fractura (EWF) se ha utilizado en la caracterización a fractura de materiales que desarrollan una amplia ductilidad y donde ocurre una completa cedencia antes del inicio de la propagación de la grieta. De esta manera, la técnica EWF caracteriza la fractura post-cedencia determinando dos parámetros: el trabajo esencial específico de fractura (w_e), relacionado con la superficie donde ocurre el proceso real de fractura, y el trabajo no esencial específico de fractura (w_p), relacionado con el trabajo plástico realizado en la zona exterior de la zona de fractura. La técnica EWF ha sido utilizada satisfactoriamente, especialmente en polímeros, permitiendo el estudio de la influencia de distintas variables sobre el comportamiento a fractura. Su elevada sensibilidad así como su fácil aplicabilidad le confieren amplias ventajas sobre otras técnicas tales como la integral J . En este trabajo se describen los fundamentos de la técnica EWF y se recopilan algunos ejemplos de su aplicación, presentando un breve resumen de las aportaciones más relevantes realizadas por nuestro grupo de investigación sobre la técnica del EWF.

Palabras Clave: *Mecánica de la fractura post-cedencia (PYFM), trabajo esencial de fractura (EWF), fractura de polímeros, nanocompuestos*

Abstract

The Essential Work of Fracture (EWF) technique has been used for the ductile materials characterization, where yielding phenomenon occurs before crack propagation. The EWF method characterizes the post-yielding fracture, determining two parameters: the specific essential work of fracture, w_e related with the real fracture process area, and the specific non-essential work of fracture, w_p that corresponds with the work done in the outer region of the crack tip. The EWF technique has been successfully employed especially with polymers, allowing the study of the influence of many variables on the fracture behavior, unavailable using other techniques such as J integral. In this work, the fundamentals of the technique and examples of application are reviewed, presenting a brief summary of the most relevant contributions of our group to the EWF method.

Keywords: *Post-yielding fracture mechanics (PYFM), essential work of fracture (EWF), Fracture of polymers, nanocomposites*

1. INTRODUCCIÓN

La mecánica de la fractura tiene sus inicios en 1913 cuando Inglis [1] estudió la rotura de placas sometidas a tracción, las cuales contenían un defecto en forma de elipse. Poco después, en 1920, Griffith [2] llevó más allá el trabajo de Inglis al estirar la elipse hasta convertirla en una grieta, relacionando por primera vez el tamaño del defecto con la tensión aplicada. Sin embargo, este método estaba limitado únicamente a materiales frágiles, y no fue hasta la década de los 50 que Irwin extendió ésta teoría a materiales más dúctiles a través del concepto de la *tasa de liberación de energía* [3]. Posteriormente, Irwin utilizó el método de Westergaard [4] para

mostrar que los esfuerzos locales y los desplazamientos cercanos a la punta de la grieta tenían una solución general, la cual podría ser descrita por una simple constante [5]. Este parámetro sería conocido poco después como el *factor de intensidad de tensiones* (K), el cual caracteriza por completo las condiciones de tensión en la punta de la grieta para un material linealmente elástico, relacionando el esfuerzo aplicado y el esfuerzo localizado en la punta de la grieta.

Después de que los fundamentos de la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM) fueran establecidos (alrededor de la década de los 60), diversos científicos comenzaron a estudiar la plasticidad desarrollada en la punta de la grieta. De

esta forma, Wells [6], en 1961, presentó el concepto de *desplazamiento de apertura en la punta de la grieta* (CTOD), el cual serviría para modelar la fractura bajo condición de deformación plástica significativa. Por otra parte, Rice [7], en 1968, extendió el método de la *tasa de liberación de energía* hacia materiales más dúctiles, al considerar la deformación plástica como un comportamiento elástico no lineal y definiendo el concepto de la *integral de contorno J* (o simplemente *integral J*), para describir el flujo de energía en la región de la punta de la grieta, mostrando que la tasa de liberación de energía puede ser expresada como una integral de contorno independiente de la línea de integración. Este concepto llevó al desarrollo de la Mecánica de la Fractura Elastoplástica (EPFM), la cual involucra una deformación plástica extensa por delante de la punta de la grieta. Por su parte, Broberg [8,9], en 1968, planteó el uso de un simple parámetro relacionado con la descripción del proceso de fractura durante el crecimiento estable de una grieta. De esta manera se desarrolló la teoría de la Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (PYFM), donde la fractura de un material se desarrolla bajo condiciones previas de cedencia [8, 9]. Sin embargo, no fue hasta 1977 cuando Cotterell y Reddel [10] aplicaron las teorías de Broberg en el desarrollo de la técnica del *trabajo esencial de fractura* (EWF), la cual permite determinar las propiedades a fractura de materiales dúctiles.

A pesar de que los numerosos trabajos publicados demuestran la satisfactoria aplicación de la técnica EWF sobre materiales dúctiles (láminas metálicas y/o poliméricas), existen todavía algunas controversias sobre la influencia de algunas variables experimentales tales como: la velocidad de deformación, el espesor de la probeta, la calidad de la entalla, etc., las cuales pueden llegar a limitar la aplicabilidad de ésta técnica.

2. METODOLOGÍA DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA

La idea fundamental de Broberg [9] consiste en separar en dos términos la energía total de fractura (W_f) de una probeta de doble entalla sometida a tracción (DDENT): la zona interior del proceso de fractura (FPZ) y la zona plástica exterior de fractura (OPZ). Ambas zonas son fácilmente identificables, tal y como se esquematiza en la Figura 1.

En la zona interior del proceso de fractura ocurre el proceso real de fractura, dando lugar a la creación de

dos nuevas superficies. La energía asociada a este proceso es el trabajo esencial de fractura (W_e), el cual es proporcional a la sección del ligamento $\ell \cdot t$ (Figura 1a).

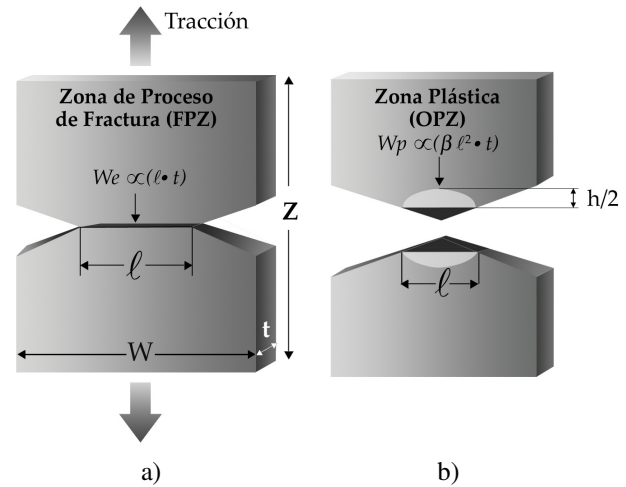


Figura 1. Esquema de la probeta DDENT: a) antes de ser ensayada a tracción y b) después de ser ensayada a tracción.

En la zona plástica exterior de fractura tienen lugar el resto de fenómenos asociados a la fractura dúctil, tales como la deformación plástica y otros procesos disipativos (cizalla, crazes o cavitación, entre otros). La energía involucrada en la OPZ, denominada trabajo no-esencial de fractura o trabajo plástico (W_p), es proporcional al volumen de la región deformada (Figura 1b). Esto queda resumido mediante la siguiente expresión:

$$W_f = W_e + W_p = w_e \cdot \ell \cdot t + \beta \cdot w_p \ell^2 \cdot t \quad (1)$$

donde w_e es el trabajo esencial específico de fractura por unidad de área de ligamento, ℓ es la longitud del ligamento, t es el espesor de la probeta, β es el factor de forma de la zona plástica y w_p es el trabajo no-esencial específico de fractura por unidad de volumen. Dividiendo ambos términos de la ecuación 1 por la sección de ligamento ($\ell \cdot t$), se obtiene que el trabajo específico de fractura (w_f) es:

$$w_f = W_f / \ell \cdot t = w_e + \beta w_p \quad (2)$$

El procedimiento experimental consiste en ensayar varias probetas DDENT con distinta longitud de ligamento, y a partir de las curvas fuerza vs. desplazamiento (Figura 2a) se determina la energía de fractura (W_f) como el área bajo la curva L-d.

De acuerdo con la ecuación 2, es posible determinar w_e y βw_p representando los valores de w_f en función de ℓ , y ajustándolos a la ecuación de una recta por

regresión lineal, correspondiendo la ordenada en el origen a w_e y la pendiente al término plástico, tal y como se representa en la Figura 2b.

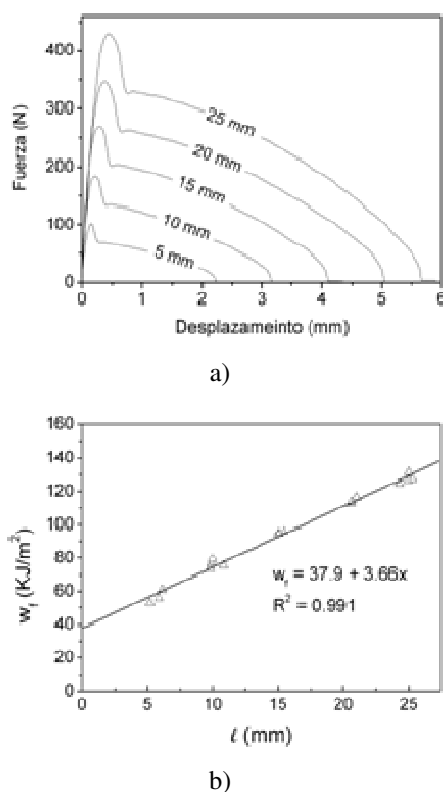


Figura 2. Determinación de los parámetros de fractura: a) curvas fuerza vs. desplazamiento (curvas L-d) y b) regresión lineal de la representación gráfica de w_f vs. l [11].

Teóricamente, el trabajo esencial específico de fractura (w_e) es una constante del material que depende únicamente del espesor y es equivalente a J_{IC} [12], lo cual ha sido sustentado experimentalmente por diferentes autores [13-16] y contrastado con los valores de CTOD [17]. No obstante, en comparación con el método de la integral J, la técnica EWF presenta ciertas ventajas de procedimiento, tales como su simplicidad en el desarrollo experimental o su aplicabilidad a espesores muy delgados [18-21].

A pesar de que la técnica EWF ha ganado adeptos por parte de diversos centros de investigación, su aplicación se ve limitada ya que actualmente no existen modelos matemáticos que permitan utilizar los datos obtenidos por la técnica EWF para la simulación de la fractura de los materiales. En este sentido, se pueden resaltar tanto los trabajos desarrollados por Knockaert, Pardoén, Chen y Cotterell en la simulación numérica para la fractura

de probetas tipo DDENT [22-25], como el trabajo realizado recientemente por Chen et al [26], quienes investigaron la correlación entre los parámetros de fractura y la estructura molecular de polímeros amorfos y dúctiles.

Es igualmente destacable que la aplicación del método EWF se haya extendido, a parte del Modo I de apertura, a los otros dos modos de propagación de grieta: cizalla (Modo II) [27, 28] y desgarre (Modo III) [29, 30]. Adicionalmente, la técnica EWF ha sido utilizada para evaluar la energía de adhesión en juntas y uniones adhesivas [31-33].

3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES PARA LA APLICACIÓN DEL ENSAYO EWF

En 1993, Gray llevó a cabo el primer intento de normalizar el método EWF dentro del comité técnico número 4 de la European Structural Integrity Society (ESIS TC-4) [34], en donde se establecieron las siguientes recomendaciones:

- La zona del ligamento debe estar completamente en cedencia antes de que la grieta inicie su propagación.
- Para poder emplear la ecuación 2, las probetas deben estar realmente bajo un estado de tensión plana, lo cual se verifica al aplicar el criterio de Hill [35].
- La forma de las curvas fuerza vs. desplazamiento (L-d) deben ser similares para todas las probetas ensayadas de diferente longitud de ligamento, ya que produce el desarrollo de una geometría de fractura común a todas las probetas (Figura 2a).
- Las longitudes de ligamento deben encontrarse dentro del siguiente rango:

$$\max(3t-5\text{mm}) < \ell < \min(W/3, 2r_p) \quad (3)$$

Siendo W el ancho de la probeta DDENT, mientras que r_p es el radio de la zona plástica, el cual se define como:

$$2r_p = (\pi/8)(Ew_e/\sigma_y^2) \quad (4)$$

donde E y σ_y representan el módulo de elasticidad y la tensión de cedencia, respectivamente. Ambos parámetros deberán ser obtenidos para un mismo material, mediante ensayos a tracción y bajo condiciones de ensayo similares.

También se recomendó medir la altura de la zona plástica (h en la Figura 1b) para poder determinar el factor de forma (β), proponiendo tres formas

geométricas distintas: rombo, círculo o elipse.

Este primer protocolo de norma se revisó en 1997 [36] y posteriormente en el 2001 [37], acordando que el criterio de Hill se podría complementar por la existencia de una uniformidad en el estado de tensiones. Lo anterior se verifica a través de un valor de tensión máxima ($\sigma_{\max}$), el cual debe ser similar en todas las probetas ensayadas, independientemente de la longitud de ligamento (ℓ).

A pesar de todas las revisiones y trabajos realizados por el comité TC-4 de la ESIS [38,39] aún existen algunas cuestiones que causan controversia, representando un desafío para la investigación. En la literatura, se pueden encontrar muchos trabajos que profundizan en aspectos experimentales y/o metodológicos de la técnica EWF, así como en la mejora del análisis de los datos o incluso en relacionar los parámetros EWF con otros parámetros intrínsecos del material. En la Tabla 1 se indican algunos de estos temas, introduciendo la bibliografía encontrada.

Tabla 1. Temas relacionados con la validez y evaluación de la técnica EWF.

Aspecto metodológico	Estudio	Referencias
Probetas ensayadas	• Dimensiones de la probeta DDENT. • Utilización de videoextensómetro. • Método de agudización de la entalla. • Rango de longitudes de ligamento	[40-48]
Condiciones de ensayo	• Velocidad de ensayo. • Temperatura de ensayo • Aplicación de la técnica EWF en modo III.	[20, 29, 42, 49-65]
Análisis de los resultados	• Propuesta de partición de energía. • Propuesta de la nueva forma de la zona plástica. • Propuesta de relación w_e-J_0.	[40, 63, 66-75]

En un intento por profundizar en la técnica EWF, algunos de los temas presentados en la Tabla 1 han sido desarrollados dentro del Centre Català del Plàstic, a continuación se describen brevemente una

selección de los mismos.

Dimensiones de la probeta DDENT [42]

De acuerdo con la teoría del trabajo esencial de fractura, el parámetro w_e representa la tenacidad del material, por lo que es independiente de la geometría de la probeta. Para verificar lo anterior, se han realizado trabajos [76-81] que reflejan la dependencia de los parámetros EWF con distintas variables, que en el caso de estudio con un polipropileno isotáctico (iPP) fueron las siguientes:

- Ancho de la probeta DDENT (W): 30-60 mm
- Longitud de la probeta DDENT (Z): 20-150 mm
- Rango de longitud del ligamento de la probeta DDENT
- Espesor de la probeta DDENT (t): 38-2500 μm

En este trabajo se concluyó que el ancho de la probeta (W en la Figura 1) no influye drásticamente en los valores de w_e ni en βw_p , en los rangos estudiados, lo cual indicaría que ambos parámetros de fractura son propiedades intrínsecas del material, siempre y cuando los mecanismos de fractura no varíen. La longitud de la probeta (Z en la Figura 1) tampoco parece influir en los parámetros EWF, ya que al variar Z en el rango de 40 hasta los 100 mm, los valores del trabajo esencial y no esencial específico de fractura fueron constantes. Con respecto a la longitud del ligamento se observó que la longitud mínima no parece estar supeditada al criterio $\ell > (3-5) \cdot t$, ya que se encontró que ℓ era válida para valores comprendidos entre 5 y 6 mm, y que era independiente del espesor de la probeta. Finalmente, el espesor (t) de la probeta DDENT tuvo un efecto significativo en los parámetros de fractura del iPP estudiado, ya que un incremento de t produjo una clara disminución en los valores de w_e , un resultado que puede estar relacionado tanto con la morfología como con los mecanismos de fractura, según se pudo apreciar a través de microscopía electrónica de barrido (SEM)[42].

Utilización de videoextensómetro [47]

La teoría del trabajo esencial de fractura indica que toda la energía involucrada durante el proceso de fractura es absorbida tanto en la zona de proceso de fractura como en la zona plástica. Sin embargo, se argumenta que parte de la energía viscoelástica puede encontrarse almacenada en la probeta DDENT (fuera de la OPZ), siendo liberada lentamente posterior a la fractura. Esto puede ser una fuente de error en la medición de los parámetros EWF, tal como ha sido

indicado por Fung et al. [82], debido a que esta energía viscoelástica no se encuentra incluida dentro de la energía total de fractura, al ser recuperable.

Por tal motivo, se propuso medir la deformación de las probetas DDENT con la ayuda de un videoextensómetro [47]. En este procedimiento se propone la colocación de dos marcas extensométricas separadas por una distancia igual a la longitud del ligamento (ℓ) de cada probeta.

Después de comparar el procedimiento con y sin videoextensómetro, se concluyó que su uso no afectaba significativamente los valores de w_e ni su precisión, encontrando desviaciones estándar muy similares. Por otro lado, el uso del extensómetro supuso una reducción significativa (aproximadamente 10 %) en los valores de βw_p , lo que indicaría que la energía viscoelástica almacenada fuera de las marcas extensométricas introduce un error sistemático en la determinación del trabajo plástico. Las deformaciones de las probetas DDENT, durante el ensayo hasta la fractura, se han podido cuantificar mediante un sistema de correlación digital de imágenes (GOM-Aramis™) que permite visualizar el campo de deformaciones en 3D [11] (Figura 3).

Método de agudización de la entalla [43]

La normalización de la técnica EWF supone aún un reto, siendo la calidad y la agudización de la entalla uno de los puntos clave para ello, tal como se ha podido constatar en diversas series de *Round Robin* del TC-4 de la ESIS [38,39].

En un trabajo reciente [43], se utilizó un nuevo procedimiento para la agudización de las entallas de las probetas DDENT, el cual se basó en la técnica de ablación térmica por pulsos de radiación láser en periodos de femtosegundos (femtoláser). Este procedimiento se comparó con el método convencional de agudización de la entalla con hoja de afeitar.

Los resultados de este trabajo [43] muestran que el radio del fondo de la entalla no parece ser crítico por debajo de 10 μm . No obstante, los parámetros de fractura son muy sensibles a la deformación plástica inducida durante el proceso de entallado, afectando considerablemente los valores de w_e . Así, se comprobó que para obtener parámetros intrínsecos es necesario, por un lado, medir la deformación a través de un videoextensómetro y además utilizar un proceso de entallado que evite inducir deformación plástica, tal y como es el caso de la agudización por femtoláser.

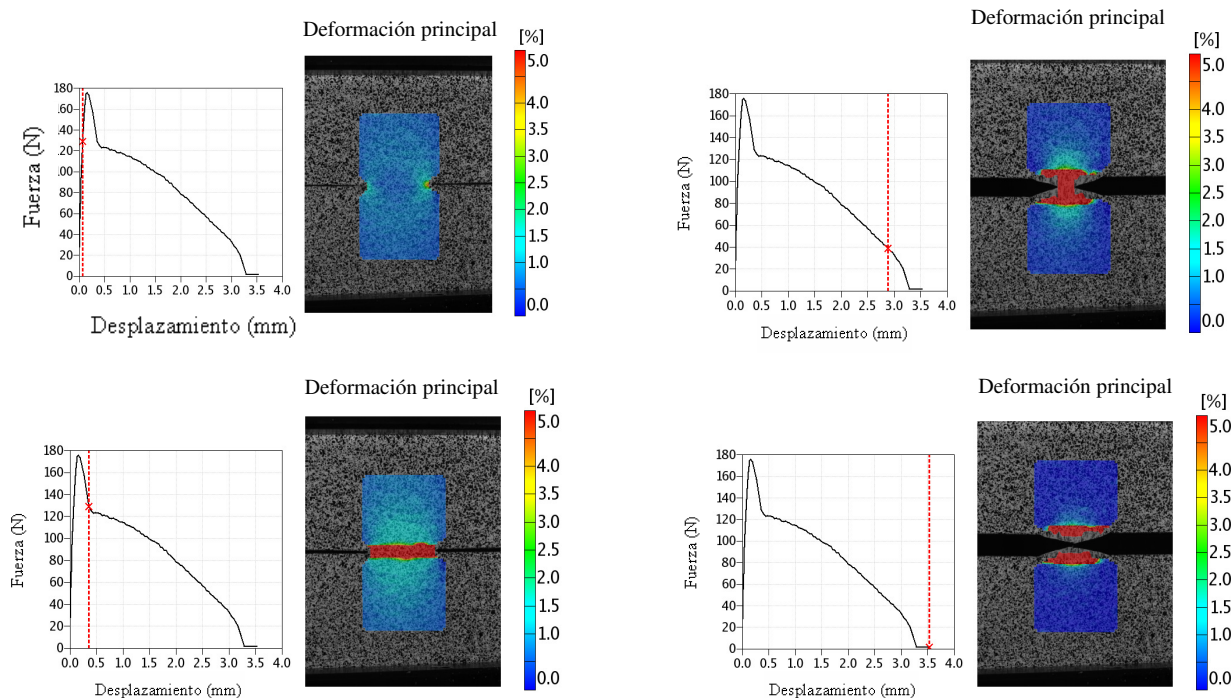


Figura 3. Cuvas L-d con fotografías digitales que muestran el desarrollo del campo de deformaciones durante la fractura de una probeta DDENT.

Aplicación de la técnica EWF en Modo III [29]

La técnica EWF se ha aplicado principalmente en la caracterización a fractura de películas de polímeros dúctiles bajo la configuración de apertura (Modo I). No obstante, la técnica también se ha utilizado en la configuración de desgarro (Modo III). Habitualmente, ésta es la configuración más utilizada en los ensayos de control de calidad a nivel industrial, aunque únicamente se suele determinar la energía de desgarro (ensayo de Elmendorf). Durante la fractura de una probeta de desgarro (también conocida como probeta “trouser”) se pueden identificar dos zonas de deformación plástica diferenciadas, las cuales se esquematizan en la Figura 4.

La zona A es la región de la zona plástica (OPZ) en la que el ancho (h) varía proporcionalmente con la longitud de ligamento (ℓ_A). En la zona B, por el contrario, h es constante e independiente de la longitud de ligamento que ha sufrido el desgarro. Los parámetros de fractura se pueden determinar para cada una de estas zonas, siguiendo dos modelos.

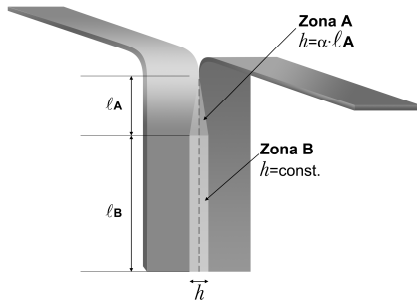


Figura 4. Esquema de la probeta de desgarro (“trouser”), donde se indican las zonas de deformación A y B.

Modelo de la zona A

En la zona A, el tamaño de la OPZ aumenta durante el desgarro, por lo que se deduce que:

$$W_f = w_{IIIe} \cdot \ell_A \cdot t + w_{IIIp} \cdot S_A \cdot t = w_{IIIe} \cdot \ell_A \cdot t + w_{IIIp} \cdot \alpha \cdot \ell_A^2 \cdot t \quad (5)$$

$$w_{IIIp} = w_{IIIe} + w_{IIIp} \cdot \alpha \cdot \ell_A \quad (6)$$

donde S_A es el área de la zona deformada plásticamente, la cual puede expresarse como $S_A = \alpha \cdot \ell_A^2$; mientras que el término α es el factor de forma que, en este modelo, es igual a la relación $h/2\ell_A$. Ensayando probetas con diferentes longitudes de ligamento que cumplan con este modelo, se puede determinar (aplicando la ecuación 6) el trabajo esencial específico de fractura de desgarro (w_{IIIe}) mediante la intersección en el eje-y de la gráfica w_{IIIp}

vs. ℓ_A .

Modelo de la zona B

En el modelo de la zona B, el ancho de la OPZ (h_B) se encuentra totalmente saturado (Figura 4), por lo que el trabajo total de desgarro en la zona B viene dado por:

$$W_{IIIp} = w_{IIIe} \cdot \ell_B \cdot t + w_{IIIp} \cdot S_B \cdot t = w_{IIIe} \cdot \ell_B \cdot t + w_{IIIp} \cdot h_B \cdot \ell_B \cdot t \quad (7)$$

$$w_{IIIp} = w_{IIIe} + w_{IIIp} \cdot h_B \quad (8)$$

donde ℓ_B es la longitud del ligamento de la Zona B, y S_B es el área de la zona plástica correspondiente a la zona B, la cual puede representarse como $S_B = h_B \cdot \ell_B$.

De acuerdo con la ecuación 8, al ensayar varias probetas “trouser”, se pueden obtener distintos anchos (h_B) correspondientes a la OPZ, por lo que el trabajo específico de desgarro w_{IIIe} se podría obtener por regresión lineal representando en una gráfica los valores de w_{IIIp} vs. h_B .

Sin embargo, para algunos polímeros, la variación del valor de h_B puede llegar a ser demasiado pequeña, por lo que sería inviable obtener unos parámetros de fractura precisos. Otra alternativa para poder evaluar el w_{IIIe} sería utilizando el valor de w_{IIIp} calculado en la Zona A (ecuación 6) y determinando los parámetros w_{IIIp} y h_B de la zona B. La energía de saturación de desgarro (w_{IIIp}) en esta zona se obtendría mediante el valor de la carga constante de propagación de fractura (P_B):

$$w_{IIIp} = \frac{2 \cdot P_B}{t} \quad (9)$$

y el ancho desarrollado (h_B) en saturación. Este último, puede ser medido directamente en las probetas post-mortem. El valor de w_{IIIe} en la zona B se puede obtener, de esta manera, para varias probetas (ecuación 8).

Propuesta de partición de energía [40, 66]

Según la teoría del EWF, w_f considera toda la energía disipada dividida por la sección del ligamento $\ell \cdot t$ (ecuación 2). No obstante, si se llega a observar cuidadosamente las probetas DDENT, y si se relaciona el proceso de fractura con la forma de las curvas obtenidas, se sugiere que al separar las contribuciones energéticas de iniciación y de propagación, se pueden interpretar mejor los términos involucrados en el proceso de deformación y fractura de probetas DDENT.

Hasta la fecha, se han propuesto dos métodos para dividir la energía consumida durante la fractura de una probeta DDENT [66,75], los cuales se representan en la Figura 5.

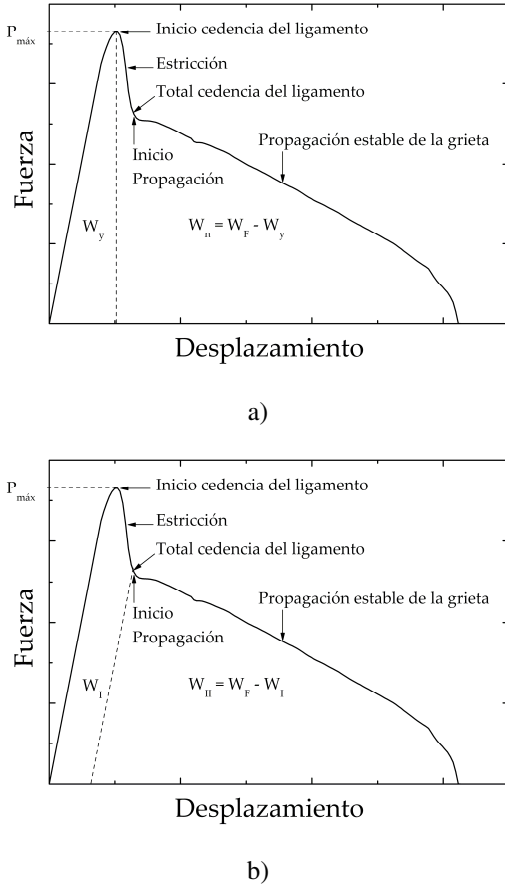


Figura 5. Representación de los métodos de partición de energía: a) Método de trabajo a cedencia [75] y b) Método de trabajo de iniciación [66].

En el método de trabajo a cedencia y trabajo de estricción y propagación, propuesto por Karger-Kocsis et al [75], la fuerza máxima de la curva fuerza vs. desplazamiento (Figura 5a) divide la energía de fractura en dos componentes: el trabajo de cedencia ($W_{f,y}$) y el trabajo de estricción y propagación ($W_{f,n}$):

$$w_f = w_{f,y} + w_{f,n} = (w_{e,y} + \beta w_{p,y} \ell) + (w_{e,n} + \beta w_{p,n} \ell) \quad (10)$$

En el método de trabajo de iniciación, propuesto por Ferrer-Balas et al [66], el punto para la partición de la energía se define al final de la estricción del ligamento (Figura 5b), justo antes del inicio de la propagación de la grieta. Así, la energía de fractura se separa en dos términos, W_I (proceso de iniciación, el cual se refiere al proceso de estricción de la sección de ligamento, que es un fenómeno de

deformación plástica incluido en éste término) y W_{II} (propagación de grieta y disipación de energía en zona plástica). La energía elástica absorbida durante la cedencia del ligamento se consume durante la propagación de la grieta, por lo tanto, se considera parte de W_{II} (propagación) y se resta de W_I (iniciación).

$$w_f = w_{f,I} + w_{f,II} = (w_{e,I} + \beta w_{p,I} \ell) + (w_{e,II} + \beta w_{p,II} \ell) \quad (11)$$

Cuando se compararon ambos métodos en láminas de u-PVC [40], el método de trabajo a cedencia pareció dar mejores resultados al relacionar los parámetros con los valores obtenidos a velocidades de impacto. Sin embargo, para materiales con una marcada estricción antes de que ocurra la propagación de grieta, el método de trabajo de iniciación mostró mejores resultados.

Propuesta de la nueva forma de la zona plástica [67]

Bajo condiciones geométricas y de ensayo similares, el término plástico (βw_p) puede utilizarse como un parámetro comparativo entre diferentes materiales. El factor de forma (β) depende del material, y está relacionado con la geometría de la zona plástica desarrollada durante la fractura de la probeta DDENT. Por otra parte, el valor de w_p no se puede determinar directamente a través de la regresión lineal obtenida de la representación gráfica de w_f vs. ℓ , lo que justifica la necesidad de medir β con la mayor precisión posible.

En el primer protocolo de norma del EWF [34], se sugirió representar la forma de la zona plástica en base a tres diferentes geometrías: circular, elíptica y romboidal, las cuales se esquematizan en la Figura 6. No obstante, es común observar que la zona plástica desarrolla una forma intermedia entre las geometrías elíptica y romboidal [78, 83, 84]. Por esta razón, se propuso una nueva geometría de la zona plástica, la cual es el resultado de la intersección entre dos parábolas, y se identifica también como “forma de ojo”. Dichas geometrías se pueden definir utilizando la siguiente ecuación:

$$h = k \cdot \beta \cdot \ell \quad (12)$$

donde k es una constante que depende de la forma de la zona plástica, la cual toma los valores de 1.27 para las geometrías circular y elíptica, y de 2 y 1.5 para las geometrías romboidal y parabólica respectivamente.

De esta manera, β se puede determinar como la pendiente de la regresión lineal [34], obtenida al representar gráficamente la altura total de la zona plástica (h) frente a la longitud de ligamento (ℓ), dividida por el factor k .

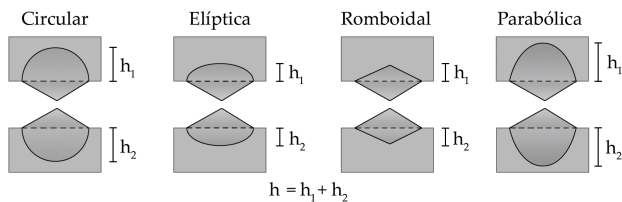


Figura 6. Esquema representativo de las distintas formas en las que puede desarrollarse la zona plástica durante el proceso de fractura de probetas DDENT.

Índice de ductilidad [85-87]

En algunos trabajos de investigación, se ha detectado que al ensayar probetas DDENT de polipropileno (PP) y/o copolímeros (EPBC) se podían presentar distintos tipos de fractura, que van desde los que presentan una extensa ductilidad en la punta de la grieta hasta los que desarrollan una fractura totalmente frágil. En el primer caso se produce una notoria estricción de la sección del ligamento sin que la grieta llegue a propagar, mientras que en el otro extremo, la fractura frágil va acompañada de la aparición de crazes [68, 85-88], los cuales forman parte de un micromecanismo de deformación asociado a un proceso de cavitación, desarrollándose microvacíos y fibrillas (similares a microgrietas). Las diferencias encontradas se revelaron en la forma de las curvas L-d, y su evaluación ha permitido clasificar los diferentes comportamientos a fractura, al aplicar la técnica EWF, en:

1. Frágil: rápida propagación de la grieta, sin apenas deformación plástica. Las superficies de fractura son lisas, y a contra luz se pueden apreciar pequeñas grietas localizadas por debajo de la sección fracturada.
2. Inestabilidad dúctil: la grieta comienza a deformarse plásticamente. Mientras tanto, la energía acumulada de forma elástica se almacena en la punta de las entallas, donde se alcanza un valor crítico, ocasionando una propagación inestable de la grieta y una rotura repentina. Las probetas post-mortem muestran un emblanquecimiento en los extremos del ligamento, lo que indica el desarrollo de una deformación plástica.
3. Post-cedencia: se presentan todas las condiciones establecidas para poder aplicar satisfactoriamente la técnica EWF.
4. Enromamiento: se caracteriza por una extensa deformación plástica en la punta de la entalla, la cual evita la propagación estable de la grieta.

5. Estricción: las probetas DDENT no muestran propagación de la grieta durante la cedencia de la sección del ligamento, la cual continúa deformándose plásticamente, comportándose casi como una probeta de tracción, resultando en la formación de un cuello.

En un intento por relacionar los diferentes tipos de fractura observados, se definió un índice de ductilidad:

$$D_L = \frac{d_r}{\ell} \quad (13)$$

este índice de ductilidad (D_L) se determina como el cociente del desplazamiento a rotura (d_r) de una probeta DDENT y de su respectiva longitud de ligamento.

La Tabla 2 muestra la correspondencia obtenida al comparar la ductilidad promedio con los diferentes tipos de fractura.

Se puede postular que para poder cumplir satisfactoriamente con todas las condiciones establecidas para la aplicación de la técnica EWF, D_L deberá estar dentro del rango: $0.15 < D_L < 1$.

4. APLICACIONES DEL EWF

Las primeras publicaciones acerca del uso de la técnica EWF son atribuidas a Cotterel, Reddel y Mai [10, 89, 90] siendo aplicada a polímeros por primera vez en 1986 [91]. Desde entonces, la técnica EWF se ha utilizado principalmente en películas y láminas poliméricas, aunque también se pueden encontrar estudios en metales [16, 22, 24, 79, 92-102] y otros materiales, tales como asfaltos [103, 104], papel [105-107] u hormigón [108].

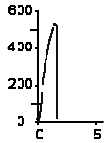
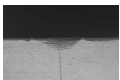
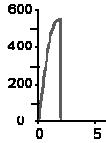
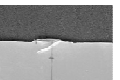
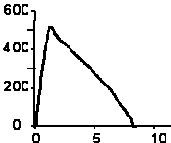
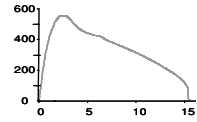
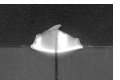
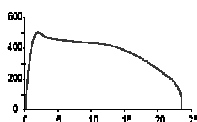
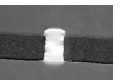
En la Tabla 3 se muestra una selección de publicaciones en las cuales se ha utilizado la técnica EWF para caracterizar el comportamiento a fractura de distintos materiales poliméricos.

Por otra parte, la técnica EWF ha sido de gran utilidad tanto para caracterizar y optimizar la composición de mezclas [15, 18, 45, 57, 60, 72, 109-133] y polímeros reforzados (compuestos) [17, 19, 50, 56, 60, 134-163], así como para evaluar el efecto de distintos agentes de acoplamiento [17, 50, 51, 53, 117, 136, 141, 143, 144, 149, 164-167]. Además, la técnica EWF también ha sido utilizada en sistemas poliméricos multicapas [30, 168, 169].

La técnica EWF permite analizar la relación que existe entre los procesos de fractura y diversos parámetros microestructurales [170]. De este modo,

algunos casos en los cuales aparecen fenómenos complejos tales como el envejecimiento o la degradación [134, 171-173] así como la transición dúctil-frágil [42, 174, 175], han podido ser evaluados a través de la aplicación de la técnica EWF.

Tabla 2. Tipos de fractura, curvas L-d típicas y sus respectivos niveles de ductilidad (D_L) [85, 87].

Tipo de fractura	Curva L-d	Aspecto de la probeta DDENT postmortem	Rango del índice de ductilidad
Frágil			$D_L < 0.1$
Inestabilidad dúctil			$0.1 < D_L < 0.15$
Post-cedencia			$0.15 < D_L < 1$
Enroscamiento			$1 < D_L < 1.5$
Estricción			$1.5 < D_L$

La elevada sensibilidad de la técnica EWF hace que sea de un particular interés para estudiar la relación procesado-propiedades [13, 87, 121, 169, 176-182], optimizar los parámetros de procesado [183, 184], e incluso para evaluar la influencia del recocido en diferentes sistemas poliméricos [67, 185, 186].

La técnica EWF ha sido utilizada satisfactoriamente para estudiar la influencia que distintos parámetros morfológicos tales como: el peso molecular [12, 171, 175, 187, 188], la anisotropía [26, 189-191], la densidad de enredos moleculares [180, 192, 193] y la estructura cristalina o morfología [41, 176, 186,

194-196] tienen sobre la tenacidad a fractura de películas y láminas delgadas.

Tabla 3. Resumen de referencias bibliográficas acerca de la aplicación de la técnica EWF a polímeros.

Polímero	Referencias
Polietileno (LDPE, HDPE, LLDPE)	[54, 71, 77, 122, 141, 142, 146, 168, 177, 178, 191, 194, 197-202]
Polipropileno PP	[39, 42, 44, 52, 56, 59, 66, 87, 118, 143-145, 149, 150, 161, 169, 196, 203-208]
Poliésteres (PET, PBT, PETG)	[30, 41, 55, 61, 77, 78, 80, 84, 112, 125, 151, 172, 181, 186, 187, 192, 202, 209-215]
Poliamidas (PA6, PA66)	[51, 73, 76, 77, 91, 116, 124, 128, 129, 131, 137, 139, 140, 147, 162, 165, 216-220]
Policarbonato PC	[13, 14, 47, 133, 173, 216, 217, 221-225]
Poliestirénicos (PS, ABS, HIPS)	[19, 44, 52, 129, 223, 226-228]
Poli(propileno-carbonato)	[82, 155, 188]
Poli(oxi-metileno) POM	[229]
Polímeros halogenados (PVC, PVDF)	[40, 179, 182, 185, 195, 230, 231]
Elastómeros termoplásticos	[80, 130]
Acetato-celulosa	[222]
Poliéteramida PEI	[222]
Poliimida PI	[60, 77, 115, 222]
Poli(éter-éter cetona) PEEK	[20, 222, 232, 233]
Poli(etileno-naftalato) PEN	[21, 162, 187, 222]
Poli(fenileno-éter) PPE	[218]
Resinas epoxy	[234]
Poli(metil-metacrilato) PMMA	[235]
Poliuretano	[190, 236]
Biopolímeros	[237, 238]

5. APLICACIONES DE LA TÉCNICA EWF EN NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Hace pocos años que la técnica EWF comenzó a utilizarse en la caracterización a fractura de nanocompuestos poliméricos [160, 239-242], aunque

es preciso destacar que en éste trabajo solamente se hará referencia a los polímeros reforzados con arcillas modificadas. La elevada sensibilidad de la técnica EWF ha permitido evaluar la influencia de variables como el tipo de modificador orgánico, el contenido de carga, el grado de exfoliación o la orientación de las láminas de arcilla, sobre la tenacidad de películas de nanocompuestos. En este sentido, algunos autores [160, 239] emplearon la técnica EWF para comparar el efecto tanto del contenido de arcilla como del uso de un agente de acoplamiento, sobre la tenacidad a fractura de películas de PP. Los autores encontraron que al añadir arcilla, la tenacidad de los nanocompuestos (w_e) disminuía considerablemente con respecto a la del PP sin modificar, y no se observaron cambios considerables al introducir a los nanocompuestos el agente de acoplamiento. No obstante, la presencia de la arcilla promovió un incremento apreciable en el trabajo plástico disipado, independientemente del contenido de arcilla montmorillonita (MMT).

Diversos autores han aplicado la técnica EWF para evaluar el efecto que produce la compatibilidad molecular, la morfología y el contenido de arcilla sobre los parámetros de fractura [160, 242]. Es conocido que la mayoría de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos se encuentran modificadas orgánicamente [243]. Esta modificación favorece la difusión molecular siempre y cuando exista una afinidad entre el modificador orgánico y la matriz polimérica [244-247]. En un estudio reciente [240], se demostró que la compatibilidad molecular puede influir drásticamente en la morfología de las láminas de arcilla (Figura 7) y en su grado de exfoliación. Los nanocompuestos EVOH/OMMT compatibles desarrollaron una morfología laminar, marcada por el deslizamiento de las láminas durante el procesado (Figura 7a); mientras que en los nanocompuestos no compatibles se desarrolló una morfología con láminas dobladas y enrolladas (Figura 7b).

Por otra parte se observó que el grado de exfoliación disminuía a medida que aumentaba el contenido de arcilla, promoviendo el desarrollo de partículas aglomeradas.

El comportamiento a fractura, evaluado a través de la técnica EWF, resultó ser muy sensible a la morfología desarrollada en ambos tipos de nanocompuestos. En ambos casos, el trabajo esencial específico de fractura se vio influenciado tanto por el contenido de arcilla como por la cristalinidad,

correspondiente al primer calentamiento. La evolución del factor de forma con respecto al porcentaje de arcilla, indicó que en los nanocompuestos compatibles, las partículas de arcilla transfieren los esfuerzos de forma efectiva; mientras que en los nanocompuestos no compatibles, las partículas de arcilla promueven la deformación plástica a bajos niveles de tensión, de acuerdo con los valores obtenidos del trabajo plástico específico y las observaciones realizadas por SEM.

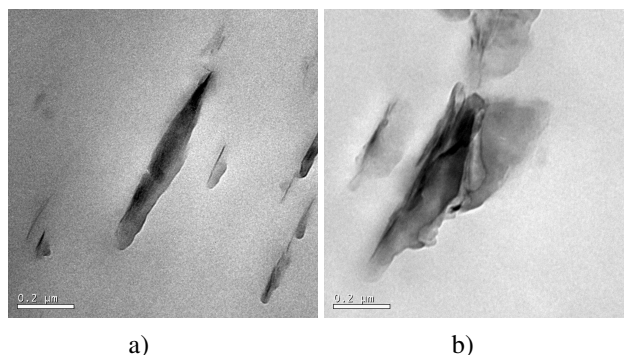


Figura 7. Micrografías TEM representativas de una morfología: a) laminar y b) enrollada.

En nanocompuestos EVOH/OMMT compatibles [241] se observó, a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM), una marcada orientación de las láminas de arcilla. El eje longitudinal de la arcilla se encontraba dispuesto paralelamente a la dirección del flujo. Para poder evaluar el efecto de la orientación de las partículas sobre el comportamiento a fractura, se prepararon probetas DDENT en la dirección del flujo de fundido (MD) y en la dirección transversal al flujo (TD). Así, la sección de ligamento quedaba perpendicular o paralela al flujo del fundido. A través de observaciones por SEM de las superficies de fractura de las probetas DDENT en ambas configuraciones (MD y TD), se cuantificó la estricción del ligamento (Fig. 8). Para un contenido de arcilla similar (2.5 %), las probetas DDENT correspondientes a los nanocompuestos ensayados en la dirección MD, mostraron una estricción del ligamento menor que en los nanocompuestos ensayados en TD, siendo ésta última muy similar al valor obtenido en el EVOH sin modificar [241]. A mayores aumentos, las superficies de fractura de los nanocompuestos presentaron un alto nivel de fibrilación, siendo más evidente para las probetas DDENT ensayadas en MD que en TD, lo cual se atribuyó a la disposición de las partículas de arcilla dentro de la matriz polimérica. Todo lo anterior

permitió sugerir que las partículas de arcilla restringen el flujo plástico durante el proceso de fractura.

Con respecto a los parámetros de fractura, los resultados mostraron que las partículas de arcilla actúan como efectivo refuerzo, ya que la tenacidad aumentó en ambas configuraciones (MD y TD). No obstante, el término plástico no mostró una tendencia clara, por lo que fue necesario determinar el factor de forma para poder explicar los valores encontrados en ambas configuraciones. En los nanocompuestos ensayados en MD, β aumentó con el contenido de arcilla; mientras que en TD, β tendió a disminuir debido a que en esta configuración, el eje más largo de las partículas de arcilla se encontraba orientado paralelamente a la propagación de la grieta, lo que promovió una transferencia de esfuerzos menor que en la dirección MD.

Por otra parte, w_p disminuyó para ambas configuraciones (MD y TD) debido a que las arcillas restringen el flujo plástico durante el proceso de fractura.

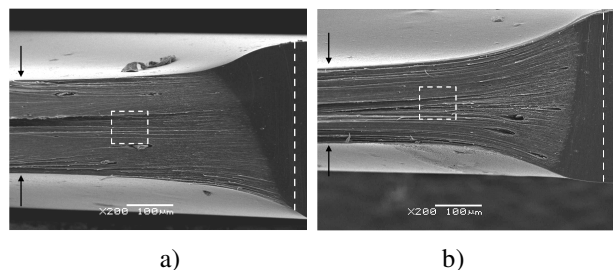


Figura 8. Micrografías SEM correspondientes a la superficie de fractura de nanocompuestos de EVOH que muestran la diferencia en la estricción de la zona del ligamento cuando son ensayados en la dirección: a) MD y b) TD. La línea discontinua indica la zona de la entalla, mientras que las flechas señalan la estricción.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer tanto al Ministerio de Educación y Ciencia como al Ministerio de Ciencia y Tecnología Españoles la financiación de los proyectos MAT 2000-1112, MAT 2003-08480-C03-02, MAT 2006-13354-C02-01 y MAT 2007-62450.

7. REFERENCIAS

[1] Inglis CE, *Trans R Inst Naval Architects* 1913; **60**: 219-241.

[2] Griffith AA, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A* 1921; **221**: 163-198.

[3] Irwin GR. *Fracture dynamics*. in *Fracturing of Metals (Proc. 1947 ASM Symposium, Cleveland)* 1949. Cleveland, Ohio: American Society for Metals, p. 147-166.

[4] Westergaard HM, *Journal of Applied Mechanics* 1939; **6**: 49-53.

[5] Irwin GR, *Journal of Applied Mechanics* 1957; **24**(3): 361-364.

[6] Wells AA, *British Welding Journal* 1961; **11**: 563-570.

[7] Rice JR, *Journal of Applied Mechanics* 1968; **35**: 379-389.

[8] Broberg KB, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1971; **19**(6): 407.

[9] Broberg KB, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1975; **23**: 215.

[10] Cotterell B, Reddel JK, *International Journal of Fracture* 1977; **13**: 267-277.

[11] Gamez-Perez J, J. V, Franco-Urquiza E, Velasco JI, Maspoch ML, *under review*.

[12] Mai Y-W, Cotterell B, Horlyck R, Vigna G, *Polym. Eng. Sci.* 1987; **27**: 804.

[13] Paton CA, Hashemi S, *Journal Materials Science* 1992; **27**: 2279-2290.

[14] Wu J, Mai YW, Cotterell, *J Mater Sci* 1993; **28**: 3373-3384.

[15] Sanchez JJ, Santana OO, Gordillo A, Maspoch ML, Martinez AB, "Essential Work of Fracture of Injection Moulded Samples of PET and PET/PC Blends", in *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives II*, Blackman B, Pavan A, Williams JG, Editors. 2004, Elsevier Ltd. and ESIS. 77-84.

[16] Pardo T, Marchal Y, Delannay F, *Eng Fract Mech* 2002; **69**(5): 617-631.

[17] Xie XL, Yu ZZ, Zhang QX, Zhen GW, Mai YW, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2007; **45**(12): 1448-1458.

[18] Lach R, Weidisch R, Janke A, Knoll K, *Macromol. Rapid Commun.* 2004; **25**(24): 2019-2024.

[19] Antich P, Vazquez A, Mondragon I, Bernal C, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 2006; **37**(1): 139-150.

[20] Rae PJ, Brown EN, Orler EB, *Polymer* 2007; **48**(2): 598-615.

- [21] Arkhireyeva A, Hashemi S, *Polymer* 2002; **43**: 289-300.
- [22] Knockaert R, Doghri I, Marchal Y, Pardoen T, Delannay F, *International Journal of Fracture* 1996; **81**(4): 383-399.
- [23] Pardoen T, Marchal Y, Delannay F, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1999; **47**(10): 2093-2123.
- [24] Cotterell B, Pardoen T, Atkins AG, *Eng Fract Mech* 2005; **72**(6): 827-848.
- [25] Chen YH, Mai YW, Tong P, Zhang LC, "Numerical Simulation of the Essential Fracture Work Method", in *Fracture of Polymers, Composites and Adhesion*, Williams JG, Pavan A, Editors. 2000, Elsevier: Amsterdam. 175.
- [26] Chen HB, Wu JS, *Macromolecules* 2007; **40**(12): 4322-4326.
- [27] Kwon HJ, Jar PYB, *Polymer* 2005; **46**(26): 12480-12492.
- [28] Kwon HJ, Jar PYB, *International Journal of Fracture* 2007; **145**(2): 123-133.
- [29] Wong JSS, Ferrer-Balas D, Li RKY, Mai YW, MasPOCH ML, Sue HJ, *Acta Mater* 2003; **51**(16): 4929-4938.
- [30] Kim HS, Karger-Kocsis J, *Acta Mater* 2004; **52**(10): 3123-3133.
- [31] Duan K, Hu XZ, Mai YW, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2004; **18**(1): 39-53.
- [32] Haughie DW, Buckley CP, Wu JJ, *Biomaterials* 2006; **27**(21): 3875-3881.
- [33] Schuller T, Lauke B, *Eng Fract Mech* 2006; **73**(16): 2252-2263.
- [34] Gray A, *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, ESIS, Editor. 1993, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4.
- [35] Hill R, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1952; **1**: 19.
- [36] Clutton E, *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, ESIS., Editor. 1997, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4.
- [37] Clutton E, "Essential Work of Fracture", in *Fracture Mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites*, Moore DR, Pavan A, Williams JG, Editors. 2001, Elsevier Science, Ltd.: Oxford. 177-195.
- [38] Clutton E, "ESIS TC4 Experience with the Essential Work of Fracture Method", in *Fracture of polymers, composites and adhesives*, Williams JG, Pavan A, Editors. 2000, Elsevier Science, Ltd.: Oxford. 187-199.
- [39] Williams JG, Rink M, *Eng Fract Mech* 2007; **74**(7): 1009-1017.
- [40] MasPOCH ML, Gamez-Perez J, Karger-Kocsis J, *Polymer Bulletin* 2003; **50**(4): 279-286.
- [41] MasPOCH ML, Hénault V, Ferrer-Balas D, Velasco JI, Santana OO, *Polymer Testing* 2000; **19**: 559-568.
- [42] MasPOCH ML, Ferrer D, Gordillo A, Santana OO, *Journal of Applied Polymer Science* 1999; **73**: 177-187.
- [43] Martinez AB, Segovia A, Gamez-Perez J, MasPOCH ML, *Eng Fract Mech* 2009; **76**(9): 1247-1254.
- [44] Pettarin V, Frontini PM, Elicabe GE, *Polymer Testing* 2005; **24**(2): 189-196.
- [45] Lach R, Schneider K, Weidisch R, Janke A, Knoll K, *Eur. Polym. J.* 2005; **41**(2): 383-392.
- [46] Duan K, Hu XZ, Stachowiak G, *Compos. Sci. Technol.* 2006; **66**(16): 3172-3178.
- [47] Gamez-Perez J, Santana O, Martinez AB, MasPOCH ML, *Polymer Testing* 2008; **27**(4): 491-497.
- [48] Korsunsky AM, Nguyen GD, Kim K, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2006; **423**(1-2): 192-198.
- [49] Tjong SC, Bao SP, Hang GD, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2005; **43**(21): 3112-3126.
- [50] Bao SP, Tjong SC, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 2007; **38**(2): 378-387.
- [51] Ozkoc G, Bayram G, Bayramli E, *J Mater Sci* 2008; **43**(8): 2642-2652.
- [52] Wainstein J, Fasce LA, Cassanelli A, Frontini PM, *Eng Fract Mech* 2007; **74**(13): 2070-2083.
- [53] Tjong SC, Xu SA, Mai YW, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2002; **40**(17): 1881-1892.
- [54] Fayolle B, Verdu J, *Polym. Eng. Sci.* 2005; **45**(3): 424-431.
- [55] Light ME, Lesser AJ, *J Mater Sci* 2005; **40**(11): 2861-2866.
- [56] Saminathan K, Selvakumar P, Bhatnagar N, *Polymer Testing* 2008; **27**(3): 296-307.

- [57] Santana OO, Maspoch ML, Martínez AB, *Polymer Bulletin* 1997; **39**(4): 511-518.
- [58] Wong J, Ferrer-Balas D, Maspoch M, Li R, Mai Y, *ABSTR PAP AM CHEM S* 2002; **223**: D93-D93.
- [59] Fayolle B, Tcharkhtchi A, Verdu J, *Polymer Testing* 2004; **23**(8): 939-947.
- [60] Ragosta G, Musto P, Abbate M, Russo P, Scarinzi G, *Macromol. Symp.* 2005; **228**: 287-298.
- [61] Hashemi S, Xu Y, *J Mater Sci* 2007; **42**(15): 6197-6204.
- [62] Arkhireyeva A, Hashemi S, *Eng Fract Mech* 2004; **71**(4-6): 789-804.
- [63] Arkhireyeva A, Hashemi S, *Polym. Eng. Sci.* 2002; **42**(3): 504-518.
- [64] Korsunsky AM, Kim K, *International Journal of Fracture* 2005; **132**(3): L37-L44.
- [65] Korsunsky AM, Nguyen GD, Houlsby GT, *International Journal of Fracture* 2005; **135**(1-4): L19-L26.
- [66] Ferrer-Balas D, Maspoch ML, Martínez AB, Santana OO, *Polymer Bulletin* 1999; **42**: 101-108.
- [67] Ferrer-Balas D, Maspoch ML, Martínez AB, Santana OO, *Polymer* 2001; **42**(4): 1697-1705.
- [68] Ferrer-Balas D, Maspoch ML, Martínez AB, Ching E, Li RKY, Mai Y-W, *Polymer* 2001; **42**(6): 2665-2674.
- [69] Martínez AB, Segovia A, Gamez-Perez J, Maspoch ML, *Eng Fract Mech* 2010; En prensa.
- [70] Karger-Kocsis J, Ferrer-Balas D, *Polymer Bulletin* 2001; **46**(6): 507-512.
- [71] Kwon HJ, Jar RYB, *Polym. Eng. Sci.* 2007; **47**(9): 1327-1337.
- [72] Liu Y, Xie BH, Yang W, Zhang WQ, Feng JM, Yang MB, *Polymer Testing* 2007; **26**(3): 388-395.
- [73] Pegoretti A, Ricco T, *Eng Fract Mech* 2006; **73**(16): 2486-2502.
- [74] Kwon HJ, Jar PYB, *Eng Fract Mech* 2007; **74**(16): 2471-2480.
- [75] Karger-Kocsis J, Czigány T, Moskala EJ, *Polymer* 1997; **38**: 4587.
- [76] Saleemi AS, Nairn JA, *Journal of Applied Polymer Science* 1990; **30**: 211.
- [77] Chan WYF, Willams JG, *Polymer* 1994; **35**: 1666.
- [78] Hashemi S, *Polym. Eng. Sci.* 1997; **37**(5): 912-921.
- [79] Marchal Y, Delannay F, *International Journal of Fracture* 1996; **80**: 295-310.
- [80] Maspoch ML, Santana OO, Grando J, Ferrer-Balas D, Martínez AB, *Polymer Bulletin* 1997; **39**: 249-255.
- [81] Karger-Kocsis J, Czigány T, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40**(8): 1809-1815.
- [82] Fung KL, Zhao HX, Wang JT, Meng YZ, Tjong SC, Li RKY, *Polym. Eng. Sci.* 2004; **44**(3): 580-587.
- [83] Mouzakis DE, Gahleitner M, Karger-Kocsis J, *Journal of Applied Polymer Science* 1998; **70**: 873-881.
- [84] Karger-Kocsis J, Czigány T, Moskala EJ, *Polymer* 1998; **39**: 3939.
- [85] Maspoch ML, Gamez-Perez J, Gordillo A, Sánchez-Soto M, Velasco JI, *Polymer* 2002; **43**: 4177-4183.
- [86] Gamez-Perez J, Muñoz P, Santana OO, Gordillo A, Maspoch ML, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; **101**: 2714-2724.
- [87] Gamez-Perez J, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*. Tesis Doctoral, Terrassa (España): Universidad Politécnica de Cataluña, 2006.
- [88] Gamez-Perez J, Muñoz P, Velasco JI, Martínez AB, Maspoch ML, *J Mater Sci* 2005; **40**: 1967-1974.
- [89] Mai YW, Pilko KM, *J Mater Sci* 1979; **14**: 386-394.
- [90] Mai YW, Cotterell B, *J Mater Sci* 1980; **15**: 2296-2306.
- [91] Mai YW, Cotterell B, *International Journal of Fracture* 1986; **32**: 105-125.
- [92] Marchal Y, Delannay F, Froyen L, *Scr. Mater.* 1996; **35**(2): 193-198.
- [93] Levita G, Parisi L, Mcloghlin S, *Journal of Material Science* 1996; **31**: 1545-1553.
- [94] Marchal Y, Walhin JF, Delannay F, *International Journal of Fracture* 1997; **87**(2): 189-199.
- [95] Marchal Y, Delannay F, *Mater Sci Tech Ser* 1998; **14**(11): 1163-1168.
- [96] Wnuk MP, Read DT, *International Journal*

- of *Fracture* 1986; **31**(3): 161-171.
- [97] Mai YW, Cotterell B, *International Journal of Fracture* 1984; **24**: 229-236.
- [98] Monsalve A, Morales R, *Rev. Metal.* 2004; **40**(6): 431-435.
- [99] Pardoën T, Hachez F, Marchioni B, Blyth PH, Atkins AG, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2004; **52**(2): 423-452.
- [100] Lu G, Yu TX, Huang X, *Int. J. Veh. Des.* 2005; **37**(2-3): 224-251.
- [101] Chehab B, Brechet Y, Glez JC, Jacques PJ, Mithieux JD, Veron M, Pardoën T, *Scr. Mater.* 2006; **55**(11): 999-1002.
- [102] Chia JYH, Cotterell B, Cheong AYH, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2006; **428**(1-2): 67-72.
- [103] Andriescu A, Hesp SAM, Youtcheff JS, "Essential and plastic works of ductile fracture in asphalt binders", in *Bituminous Binders 2004*. 2004, Transportation Research Board National Research Council: Washington. 1-8.
- [104] Kodrat I, Sohn D, Hesp SAM, *Transp. Res. Record* 2007; **1998**: 47-55.
- [105] Seth RS, *Tappi J* 1995; **78**(10): 177-183.
- [106] Seth RS, Robertson AG, Mai YW, Hoffmann JD, *Tappi J* 1993; **76**(2): 109-116.
- [107] Tanaka A, Otsuka Y, Yamauchi T, *Tappi J* 1997; **80**(5): 222-226.
- [108] Zhu PW, Edward G, *Polymer* 2004; **45**(8): 2603-2613.
- [109] Staudinger U, Satapathy BK, Thunga M, Lach R, Weidisch R, Knoll K, *Acta Mater* 2007; **55**(17): 5844-5858.
- [110] Li ZM, Yang W, Huang R, Fang XP, Yang MB, *Macromol. Mater. Eng.* 2004; **289**(5): 426-433.
- [111] Satapathy BK, Lach R, Weidisch R, Schneider K, Janke A, Knoll K, *Eng Fract Mech* 2006; **73**(16): 2399-2412.
- [112] Vincent L, Connolly SN, Dolan F, Willcocks PH, Jayaweera SAA, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006; **86**(1): 155-164.
- [113] Wan CY, Zhang Y, Zhang YX, Qiao XY, Teng GM, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2004; **42**(2): 286-295.
- [114] Fung KL, Li RKY, *Polymer Testing* 2005; **24**(7): 863-872.
- [115] Musto P, Ragosta G, Scarinzi G, Mascia L, *Polymer* 2004; **45**(12): 4265-4274.
- [116] Jing B, Dai WL, Liu PS, *J Mater Sci* 2006; **41**(18): 6090-6094.
- [117] Correa CA, Yamakawa RS, Razzino CA, Hage E, *Polimeros-Ciencia y Tecnologia* 2007; **17**(1): 36-45.
- [118] Xie BH, Shen YX, Li ZM, Yang W, Feng JM, Yang MB, *Acta Polym. Sin.* 2006; **2**: 335-339.
- [119] Anuar H, Ahmad SH, Rasid R, Surip SN, Czigany T, Romhany G, *J. Compos Mater.* 2007; **41**(25): 3035-3049.
- [120] Baldi F, Bignotti F, Fina A, Tabuani D, Ricco T, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; **105**(2): 935-943.
- [121] Li B, Gong G, Xie BH, Yang W, Yang MB, Lai SM, *J Mater Sci* 2007; **42**(11): 3856-3864.
- [122] Na B, Lv RH, Zhao ZX, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; **104**(2): 1291-1298.
- [123] Shen YX, Xie BH, Yang W, Li ZM, Yang MB, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.* 2007; **46**(6): 1127-1138.
- [124] Lievana E, Bernal C, Frontini P, *Polym. Eng. Sci.* 2004; **44**(9): 1707-1715.
- [125] Mouzakis DE, Papke N, Wu JS, Karger-Kocsis J, *Journal of Applied Polymer Science* 2001; **79**(5): 842-852.
- [126] Mouzakis DE, Mader D, Mulhaupt R, Karger-Kocsis J, *J Mater Sci* 2000; **35**(5): 1219-1230.
- [127] Marchal Y, Oldenhove B, Daoust D, Legras R, Delannay F, *Polym. Eng. Sci.* 1998; **38**(12): 2063-2071.
- [128] Okada O, Keskkula H, Paul DR, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2004; **42**(9): 1739-1758.
- [129] Pressly TG, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* 2001; **42**(7): 3043-3055.
- [130] Lesser AJ, Jones NA, *Journal of Applied Polymer Science* 2000; **76**(6): 763-770.
- [131] Pisharath S, Wong SC, Hu X, *J Mater Sci* 2004; **39**(21): 6529-6538.
- [132] Heino M, Hietajoa P, Seppälä T, Harmia T, Friedrich K, *Journal of Applied Polymer Science* 1997; **66**: 2209-2220.
- [133] Inberg JPF, Gaymans RJ, *Polymer* 2002; **43**(13): 3767-3777.
- [134] Barany T, Karger-Kocsis J, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 2004; **B43**(3): 671-683.
- [135] Satapathy BK, Weidisch R, Pötschke P,

- Janke A, *Macromol. Rapid Commun.* 2005; **26**(15): 1246-1252.
- [136] Gong G, Xie BH, Yang W, Li ZM, Zhang WQ, Yang MB, *Polymer Testing* 2005; **24**(4): 410-417.
- [137] Qiao Y, Avlar S, Chakravarthula SS, *Journal of Applied Polymer Science* 2005; **95**(4): 815-819.
- [138] Tjong SC, Bao SP, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2005; **43**(5): 585-595.
- [139] Yang JL, Zhang Z, Zhang H, *Compos. Sci. Technol.* 2005; **65**(15-16): 2374-2379.
- [140] Baldi F, Bignotti F, Tieghi G, Ricco T, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; **99**(6): 3406-3416.
- [141] Bao SP, Tjong SC, "Fracture characterization of high density polyethylene/organoclay nanocomposites toughened with SEBS-g-MA", in *Fracture of Materials: Moving Forwards*. 2006, Trans Tech Publications LTD: Zurich-Uetikon. 187-192.
- [142] Costa FR, Satapathy BK, Wagenknecht U, Weidisch R, Heinrich G, *Eur. Polym. J.* 2006; **42**(9): 2140-2152.
- [143] Gong G, Xie BH, Yang W, Li ZM, Lai SM, Yang MB, *Polymer Testing* 2006; **25**(1): 98-106.
- [144] Lim JW, Hassan A, Rahmat AR, Wahit MU, *Plast. Rubber Compos.* 2006; **35**(1): 37-46.
- [145] Wang K, Wu JS, Zeng HM, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; **99**(3): 1207-1213.
- [146] Yang W, Xie BH, Shi W, Li ZM, Liu ZY, Chen J, Yang MB, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; **99**(4): 1781-1787.
- [147] Zhang H, Zhang Z, Yang JL, Friedrich K, *Polymer* 2006; **47**(2): 679-689.
- [148] Ahmad SH, Rasid R, Surip SN, Anuar H, Czigany T, Razak SBA, *J. Compos Mater.* 2007; **41**(17): 2147-2159.
- [149] Arencon D, Velasco JI, Realinho V, Sanchez-Soto M, Gordillo A, *J Mater Sci* 2007; **42**(1): 19-29.
- [150] Gong G, Xie BH, Yang MB, Yang W, Zhang WQ, Zhao M, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 2007; **38**(7): 1683-1693.
- [151] Kobayashi H, Shioya M, Tanaka T, Irisawa T, *Compos. Sci. Technol.* 2007; **67**(15-16): 3209-3218.
- [152] Satapathy BK, Ganss M, Weidisch R, Potschke P, Jehnichen D, Keller T, Jandt KD, *Macromol. Rapid Commun.* 2007; **28**(7): 834-841.
- [153] Satapathy BK, Weidisch R, Potschke P, Janke A, *Compos. Sci. Technol.* 2007; **67**(5): 867-879.
- [154] Tjong SC, Bao SP, *Compos. Sci. Technol.* 2007; **67**(2): 314-323.
- [155] Wang XL, Li RY, Cao YX, Meng YZ, *Materials and Design* 2007; **28**(6): 1934-1939.
- [156] Yoo YJ, Shah RK, Paul DR, *Polymer* 2007; **48**(16): 4867-4873.
- [157] Ganss M, Satapathy BK, Thunga M, Weidisch R, Potschke P, Jehnichen D, *Acta Mater* 2008; **56**(10): 2247-2261.
- [158] Saminathan K, Selvakumar P, Bhatnagar N, *Polymer Testing* 2008; **27**(4): 453-458.
- [159] Wong SC, Baji A, Gent AN, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 2008; **39**(4): 579-587.
- [160] Bureau MN, Ton-That MT, Perrin-Sarazin F, *Eng Fract Mech* 2006; **73**(16): 2360-2374.
- [161] Cotterell B, Chia JYH, Hbaieb K, *Eng Fract Mech* 2007; **74**(7): 1054-1078.
- [162] Sui GX, Wong SC, Yue CY, *J Mater Process Tech* 2001; **113**(1-3): 167-171.
- [163] Velasco JI, Arencon D, Maspoch ML, Morhain C, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 2000; **39**: 514-519.
- [164] Tjong SC, Xu SA, Li RKY, Mai YW, *Compos. Sci. Technol.* 2002; **62**(6): 831-840.
- [165] Lauke B, Schuller T, *Int J Adhes Adhes* 2001; **21**(1): 55-58.
- [166] Tjong SC, Xu SA, *Journal of Applied Polymer Science* 2004; **94**(4): 1539-1546.
- [167] Jing B, Dai WL, Chen SB, Hu T, Liu PS, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2007; **444**(1-2): 84-91.
- [168] Poisson C, Fournier JE, Lacrampe MF, Krawczak P, *Polymers and Polymer Composites* 2006; **14**(7): 671-689.
- [169] Gamez-Perez J, Santana O, Gordillo A, Maspoch ML, *Polym. Eng. Sci.* 2007; **47**(9): 1365-1372.
- [170] Karger-Kocsis J, "Fracture and fatigue behaviour of semicrystalline polymers as a function of microstructural and molecular parameters", in *Structure Development*

- during *Polymer Processing*, Cunha AM, Fakirov S, Editors. 1999, Kluwer Academic: Dordrecht. 163-179.
- [171] Casellas JJ, Frontini PM, Carella JM, *Journal of Applied Polymer Science* 1999; **74**(4): 781-796.
- [172] Barany T, Ronkay F, Karger-Kocsis J, Czigany T, *International Journal of Fracture* 2005; **135**(1-4): 251-265.
- [173] Ho CH, Vu-Khanh T, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 2004; **41**(1-3): 103-114.
- [174] Kayano Y, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* 1998; **39**(13): 2835-2845.
- [175] Van der Wal A, Mulder JJ, Thijs HA, Gaymans RJ, *Polymer* 1998; **39**(22): 5467-5475.
- [176] Cañizares R, Serrano P, Sánchez JJ, Gordillo A, Salazar D, Santana OO, *Anales de Mecánica de la Fractura* 2002; **19**: 153.
- [177] Supatham P, Tabtiang A, Venables RA, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2005; **44**(3): 363-379.
- [178] Na B, Lv RH, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2006; **44**(19): 2880-2887.
- [179] Wallner GM, Major Z, Maier G, Lang RW, *Adv. Eng. Mater.* 2006; **8**(11): 1140-1145.
- [180] Na B, Lv RH, Zhang Q, Fu Q, *Polym. J.* 2007; **39**(8): 834-840.
- [181] Rao YQ, Greener J, Avila-Orta CA, Hsiao BS, Blanton TN, *Polymer* 2008; **49**(10): 2507-2514.
- [182] Wallner GM, Major Z, Maier GA, Lang RW, *Polymer Testing* 2008; **27**(3): 392-402.
- [183] Yamakawa RS, Razzinoa CA, Correab CA, Hage Jr E, *Polymer Testing* 2004; **23**(2): 195-202.
- [184] Karger-Kocsis J, Mouzakis DE, *Polym. Eng. Sci.* 1999; **39**(8): 1365-1374.
- [185] Arkhireyeva A, Hashemi S, O'Brien M, *J Mater Sci* 1999; **34**: 5961-5974.
- [186] Monedero MT, Gamez-Perez J, Velasco JI, MasPOCH ML, *Anales de Mecánica de la Fractura* 2001; **19**: 175-180.
- [187] Karger-Kocsis J, Moskala EJ, *Polymer Bulletin* 1997; **39**: 503-510.
- [188] Wang XL, Li RKY, Cao YX, Meng YZ, *Polymer Testing* 2005; **24**(6): 699-703.
- [189] Hashemi S, *J Mater Sci* 2003; **38**: 3055-3062.
- [190] Wu JS, Chen HB, *ABSTR PAP AM CHEM S* 2005; **230**: U3522-U3522.
- [191] Satapathy BK, Staudinger U, Weidisch R, Lach R, Janke A, Knoll K, *Macromol. Rapid Commun.* 2006; **27**(4): 266-273.
- [192] Chen HB, Karger-Kocsis J, Wu JS, *Polymer* 2004; **45**(18): 6375-6382.
- [193] Karger-Kocsis J, *ESIS Publ. "Fracture of Polymers, Composites and Adhesives"* 2000; **27**: 213-230.
- [194] Martinez AB, MasPOCH ML, Ferrer-Balas D, *Anales de Mecánica de la Fractura* 2000; **17**: 249-261.
- [195] Kwon JA, Truss RW, *Eng Fract Mech* 2002; **69**: 605-616.
- [196] Wang SW, Yang W, Gong G, Xie BH, Liu ZY, Yang MB, *Journal of Applied Polymer Science* 2008; **108**(1): 591-597.
- [197] Belzunce FJ, Bonhomme J, Rodriguez C, "Caracterización del proceso de fractura de polímeros dúctiles: trabajo esencial de fractura", en *Anales de Mecánica de la Fractura*. 1994. 273-276.
- [198] Kwon HJ, Jar PYB, *Polym. Eng. Sci.* 2006; **46**(10): 1428-1432.
- [199] Peres FM, Schon CG, *J Mater Sci* 2008; **43**(6): 1844-1850.
- [200] Gupta P, Wilkes GL, Sukhadia AM, Krishnaswamy RK, Lamborn MJ, Wharry SM, Tso CC, DesLauriers PJ, Mansfield T, Beyer FL, *Polymer* 2005; **46**(20): 8819-8837.
- [201] Yang W, Shan GF, Tang XG, Xie BH, Li ZM, Zhou QC, Yang MB, *Plast. Rubber Compos.* 2006; **35**(9): 368-374.
- [202] Ching E, C.Y., Li R, K.Y., Mai Y-W, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40**(2): 310-319.
- [203] Riekel C, Karger-Kocsis J, *Polymer* 1999; **40**: 541-545.
- [204] Barany T, Foldes E, Czigany T, Karger-Kocsis J, *Journal of Applied Polymer Science* 2004; **91**(6): 3462-3469.
- [205] Viana JC, Cunha EM, "Extensibility of the inter-lamellar amorphous layer and the mechanical behaviour of polyethylene", in *Advanced Materials Forum Iii, Pts 1 and 2*. 2006, Trans Tech Publications LTD: Zurich-Uetikon. 1186-1190.
- [206] Li QG, Xie BH, Yang W, Li ZM, Zhang WQ, Yang MB, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; **103**(5): 3438-3446.

- [207] Sheng BR, Li B, Xie BH, Yang W, Feng HM, Yang MB, *Polym. Degrad. Stabil.* 2008; **93**(1): 225-232.
- [208] Ferrer-Balas D, Maspoch ML, Mai Y-W, *Polymer* 2002; **43**: 3083-3091.
- [209] Karger-Kocsis J, Czigány T, *Polymer* 1996; **37**(12): 2433-2438.
- [210] Liu C-H, Nairn J, A., *Polym. Eng. Sci.* 1998; **38**(1): 186-193.
- [211] Arkhireyeva A, Hashemi S, *Plast. Rubber Compos.* 2001; **30**(7): 337-350.
- [212] Vincent L, Connolly SN, Dolan F, Willcocks PH, Jayaweera SAA, Pendlebury R, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006; **86**(1): 147-154.
- [213] Yakimets I, Wellner N, Smith AC, Wilson RH, Farhat I, Mitchell J, *Mech. Mater.* 2007; **39**(5): 500-512.
- [214] Karger-Kocsis J, Moskala EJ, Shang PP, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001; **63**: 671-678.
- [215] Poon WKY, Ching ECY, Cheng CY, Li RKY, *Polymer Testing* 2001; **20**(4): 395-401.
- [216] Kayano Y, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* 1998; **39**(4): 821-834.
- [217] Vu-Khanh T, *Polymer* 1988; **29**: 1979.
- [218] Chiou KC, Chang FC, Mai YW, *Polym. Eng. Sci.* 2001; **41**(6): 1007-1018.
- [219] Huang J, Paul DR, *Polymer* 2006; **47**(10): 3505-3519.
- [220] Jing B, Dai W, Liu P, Zhang P, *Polym. Int.* 2007; **56**(10): 1240-1246.
- [221] Hashemi S, *J Mater Sci* 1993; **28**: 6178.
- [222] Hashemi S, *J Mater Sci* 1997; **32**: 1563-1573.
- [223] Wu J, Mai Y-W, *Polym. Eng. Sci.* 1996; **36**(18): 2275.
- [224] Hashemi S, *J Mater Sci* 2000; **35**(23): 5851-5856.
- [225] Yuan YL, Wu CML, Li RKY, *Polymer Testing* 2007; **26**(1): 102-107.
- [226] Luna P, Bernal C, Cisilino A, Frontini P, Cotterell B, Mai YW, *Polymer* 2003; **44**(4): 1145-1150.
- [227] Ching E, C.Y., Poon WKY, Li R, K.Y., Mai Y-W, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40**(12): 2558-2568.
- [228] Fasce L, Bernal C, Frontini P, *Polym. Eng. Sci.* 2001; **41**(1): 1 - 14.
- [229] Plummer CJG, Scaramuzzino P, Steinberger R, Lang RW, Kausch H-H, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40**(4): 985-991.
- [230] Whittle AJ, Burford RP, Hoffman MJ, *Plast. Rubber Compos.* 2001; **30**(9): 434-440.
- [231] Lau SW, Truss RW, *J Mater Sci* 2002; **37**(6): 1115-1119.
- [232] Hashemi S, O'Brien D, *J Mater Sci* 1993; **28**: 3977-3982.
- [233] Zhao HX, Li RKY, *Mech. Mater.* 2006; **38**(1-2): 100-110.
- [234] Pfaff FA, *J. Coat. Technol. Res.* 2007; **4**(2): 151-159.
- [235] Maspoch ML, Tafzi A, Ferrando HE, Velasco JI, Martinez AB. *Filled PMMA: Mechanical Properties and Fracture Behaviour.* in *EURO-FILLERS'99* 1999. Lyon, France.
- [236] Chen HB, Wu JS, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2007; **45**(12): 1418-1424.
- [237] Plucknett KP, Normand V, *Polymer* 2000; **41**(18): 6833-6841.
- [238] Chaleat CM, Halley PJ, Truss RW, *Carbohydr. Polym.* 2008; **71**(4): 535-543.
- [239] Bureau MN, Perrin-Sarazin F, Ton-That M-T, *Polym. Eng. Sci.* 2004; **44**(6): 1142-1151.
- [240] Franco-Urquiza E, Gamez-Perez J, Sanchez-Soto M, Santana O, Maspoch ML, *Polym. Int.* 2010; **59**(6): 778-786
- [241] Maspoch ML, Franco-Urquiza E, Gamez-Perez J, Santana OO, Sanchez-Soto M, *Polym. Int.* 2009; **58**(6): 648-655.
- [242] Maspoch ML, L. Nascimento, E. Fanco-Urquiza, J. Gámez-Perez. *Fracture Behaviour of Poly(Lactic Acid) and PLA/MMT Nanocomposites.* in *5th ESIS TC4 Conference on Fracture Polymers Composites and Adhesives* 2008. Les Diablerets, Switzerland.
- [243] Franco-Urquiza E, Maspoch ML, *Ingenierías* 2009; **12**: 35-40.
- [244] Realinho VCdR, Caracterización estructural, térmica y mecánica de nanocompuestos termoplásticos de matriz amorfa (PS, SAN y PMMA), preparados por mezcla en fundido, con partículas laminares de hidrotalcita y montmorillonita modificadas. Tesis doctoral, Terrassa: (España) Universidad Politécnica de Cataluña, 2009.
- [245] Franco-Urquiza E, *Preparación y caracterización de nanocompuestos EVOH/Montmorillonita.*

- Tesis doctoral, Terrassa (España): Universidad Politècnica de Catalunya, 2009.
- [246] Vaia RA, Teukolsky RK, Giannelis EP, *Chemistry of Materials* 1994; **6**: 1017-1022.
- [247] Vaia RA, Giannelis EP, *Macromolecules* 1997; **30**(25): 7990-7999.

Maspoch Rulduà, Maria Lluïsa

Doctora en Ciencias por la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Es catedrática del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPC y actualmente es directora del Centre Català del Plàstic. Es autora de más de 50 artículos publicados en revistas indexadas en el SCI. Ha dirigido proyectos de I+D competitivos así como proyectos financiados por empresas. Miembro de diversos comités científicos, de los cuales destaca el TC-4 de la "European Structural Integrity Society" (Essential Work of Fracture).

DEPENDENCIA DE LA T_C CON ESPESOR RELATIVO EN BICAPAS FERRO-ANTIFERRO DEL SISTEMA $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Lorena Marín^{1*}, María Elena Gómez¹, David F. Reyes¹, Luis A. Rodríguez²

1: Departamento de Física, Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle. Cali, Colombia

2: Departamento de Física, Grupo de Transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos, Universidad del Valle. Cali, Colombia

* E-mail: lomarin@calima.univalle.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 18-Nov-2009; Aceptado: 20-Feb-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Se crecieron bicapas del sistema manganita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en sus fases ferromagnética $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (F-LCMO) y antiferromagnética $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (AF-LCMO) sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 con orientación (100). Las bicapas fueron crecidas *in situ* usando la técnica de sputtering dc a altas presiones de oxígeno, a temperatura del sustrato de 850°C y presiones de 3,5 mbar. Sobre el sustrato se depositó la fase antiferromagnética con espesor (t_{AF}) y luego la capa ferromagnética con espesor (t_F). La razón de espesores t_{AF}/t_F varió manteniendo constante el espesor total de la bicapa en 70nm. De las graficas de magnetización en función de la temperatura tomadas para diferentes campos de enfriamiento H_{FC} (100 Oe – 1000 Oe) se observa un incremento en la magnetización de saturación, $M(0)$, a medida que aumenta el H_{FC} . Para cada curva de magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, se determinó la temperatura de transición T_C . La tendencia de T_C muestra un aumento con el campo aplicado y un corrimiento hacia valores mayores con el aumento del espesor de la capa ferromagnética en la bicapa.

Palabras Claves: Bicapas ferro/antiferro, manganitas, propiedades magnéticas

Abstract

Bilayers of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system manganite type in their Ferromagnetic $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (F-LCMO) and antiferromagnetic $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (AF-LCMO) phase were grown on (100) oriented SrTiO_3 monocrystalline substrates. The bilayers were grown *in situ* by using a dc sputtering technique at high oxygen pressure and at a substrate temperature of 850 °C and pressure of 3,5 mbar. On the substrate we grew the antiferromagnetic-layer with a given Antiferromagnetic thickness, t_{AF} and then the ferromagnetic layer on the AF-layer, with a given F thickness, t_F . The ratio of t_{AF}/t_F thickness varied maintaining constant the total thickness of the bilayer in 70 nm. The temperature dependence of the magnetization curves for different applied magnetic field cooling, H_{FC} , (100 Oe – 1000 Oe) show that saturation magnetization, $M(0)$, increases with the increasing of H_{FC} . We determined the transition temperature, T_C , for each thermal demagnetization curve, $M(T)$. The transition temperature, T_C , shows an increase with the increasing of the applied field and a shift toward bigger values with the increase of the ferromagnetic layer in the bilayer.

Keywords: Ferro/antiferro bilayers, manganites, magnetic properties

1. INTRODUCCION

La manganita de lantano con estructura perovskita, LaMnO_3 , dopadas con Ca, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, es un sistema que presenta alta correlación entre sus características estructurales y sus propiedades magnéticas y de transporte en todo el rango de dopaje, $0 < x < 1$, [1]. Específicamente, para $x=1/3$ el sistema tiene una transición para-ferromagnética a 260 K acompañada de una transición aislante-metal

en la conducción eléctrica [2]; mientras que a 140 K, para $x=2/3$, la transición es para-antiferromagnética [3]. El crecimiento en forma de capa delgada de la fase ferromagnética, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (F-LCMO), y la fase antiferromagnética, $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (AF-LCMO), provee un sistema ideal para crear una interfaz ferro/antiferro y estudiar su contribución al efecto *exchange-bias*, [4] en sistemas óxidos [5,6].

Específicamente, en el caso de superredes de este sistema $[\text{AF-LCMO}/\text{F-LCMO}]_N$ encontramos una dependencia de la magnetización de saturación con el espesor de la capa antiferromagnética, t_{AF} , [7]; y la magnitud del efecto *exchange bias*, H_{ex} , con el espesor de la capa ferromagnética, t_{F} , a una misma temperatura [8]. Con el fin de conocer la contribución o no de la interfaz entre las fases ferro y antiferromagnética a la dependencia de la magnetización de saturación y la temperatura de transición con el espesor las capas, t_{F} y t_{AF} , realizamos un estudio en bicapas de este sistema modificando los espesores relativos de las capas $t_{\text{F}}/t_{\text{AF}}$, para diferentes campos de enfriamiento aplicados, H_{FC} .

En este trabajo reportamos el estudio de propiedades magnéticas en bicapas de la fase antiferromagnética, $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ y ferromagnética, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, variando el espesor relativo, $t_{\text{F}}/t_{\text{AF}}$, de las dos capas pero manteniendo constante el espesor de la bicapa, $\text{AF-LCMO}(t_{\text{AF}})/\text{F-LCMO}(t_{\text{F}})$, y la dependencia de la temperatura crítica de transición para-ferromagnética con la magnitud del campo de enfriamiento (H_{FC}) aplicado, para relaciones de espesores $t_{\text{F}}/t_{\text{AF}}$ de 1/6 y 6/1.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Las bicapas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ fueron crecidas *in situ* usando la técnica de pulverización catódica DC a altas presiones (3,5 mbar) de oxígeno puro, sobre sustratos mono cristalinos de SrTiO_3 con orientación (100). Los parámetros de crecimiento de las bicapas se detallan en la Tabla No. 1.

Tabla 1. Parámetros de deposición para el crecimiento de las bicapas.

Parámetros	$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$
Potencia	DC 380V 100mA.	DC 390V 80mA.
Sustrato	$\text{SrTiO}_3(100)$	$\text{SrTiO}_3(100)$
Gas-Sputtering	O_2 100%	O_2 100%
Presión	3.5 mbar	3.5 mbar
Temperatura-Sustrato	850° C	850° C
Rata de deposición	80 nm/h	80nm/h

La capa depositada directamente sobre el sustrato es la fase antiferromagnética AF, seguida de la fase ferromagnética F, debido a que el desajuste en parámetros de celda es menor entre la capa AF y el

SrTiO_3 (100). El espesor total de la bicapa se mantuvo constante en 70nm. Variamos los espesores para la fase ferromagnética de 60 nm y la antiferro de 10 nm, F60AF10; y viceversa, ferromagnética de 10 nm y la antiferro de 60 nm, F10AF60. Esto es, la relación de espesores $t_{\text{F}}/t_{\text{AF}}=6/1$ y $1/6$ respectivamente.

La caracterización magnética consistió en medidas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado durante enfriamiento (H_{FC}) desde la temperatura ambiente (curvas MT). Las medidas magnéticas fueron obtenidas utilizando un *physical properties measurement system*, PPMS, de la compañía *quantum design* en el modo VSM (magnetómetro de muestra vibrante) en el rango de temperatura de 5 a 300K para diferentes campos de enfriamiento aplicado entre 100 y 1000 Oersted, curvas tomadas cada 100 Oe. Para determinar T_{C} de las curvas de demagnetización térmica se ajustaron los datos experimentales cerca de la transición para-ferro, entre 160 y 270 K, usando una distribución gaussiana de temperaturas de transición de acuerdo con lo reportado por G. Campillo et al. [9] en capas de la fase ferromagnética. En este rango de temperatura (160 a 270 K) la contribución a la magnetización es debida solo a la capa ferromagnética, libre de una posible interacción en la interfaz con la capa antiferromagnética. Nuestras películas de la capa antiferromagnética han mostrado una temperatura de Néel alrededor de 150 K [10].

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra la dependencia con la temperatura de la densidad de magnetización para la bicapa F60AF10/STO, para diferentes campos de enfriamiento aplicados en el rango de 100 Oe a 1000 Oe. La Figura 2 muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura para la bicapa F10AF60/STO. La magnetización se da en unidades electromagnéticas emu/cm^3 . Para el cálculo del volumen se consideró la contribución de la fase ferromagnética, considerando el área de la superficie del sustrato y el espesor nominal.

Observamos que las curvas son características de un material ferromagnético, en donde la magnetización extrapolada a temperatura cero, $M(0)$, como la temperatura crítica dependen de la magnitud del campo de enfriamiento H_{FC} .

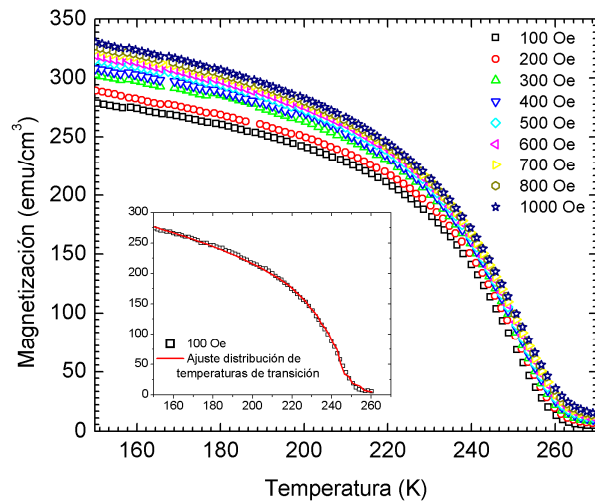


Figura 1. Dependencia de la magnetización con la temperatura para la bicapa F60AF10 para campos de enfriamiento aplicados H_{FC} : (□) 100 Oe, (◊) 200 Oe, (△) 300 Oe, (▽) 400 Oe, (◇) 500 Oe, (◀) 600 Oe, (▶) 700 Oe, (○) 800 Oe, (☆) 1000 Oe. La grafica insertada muestra el ajuste sobre la curva de 100 Oe.

Para la bicapa F60AF10, $M(0)$ aumenta con el incremento de H_{FC} . Para la bicapa F10AF60, $M(0)$ aumenta con H_{FC} entre 100 Oe y 600 Oe, por encima de 600 Oe, el valor de $M(0)$ disminuye con H_{FC} . El cambio observado de $M(0)$ entre 100 Oe y 200 Oe para la bicapa F10AF60 se debe posiblemente a contribuciones diamagnética, que se hacen despreciables a medida que aumenta H_{FC} .

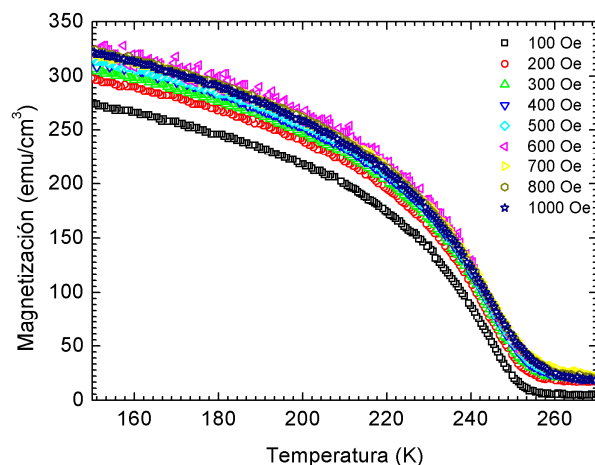


Figura 2. Dependencia de la magnetización con la temperatura para la bicapa F10AF60 para campos de enfriamiento aplicados H_{FC} : (□) 100 Oe, (◊) 200 Oe, (△) 300 Oe, (▽) 400 Oe, (◇) 500 Oe, (◀) 600 Oe, (▶) 700 Oe, (○) 800 Oe, (☆) 1000 Oe.

El aumento de $M(0)$ con H_{FC} se debe posiblemente a

las interacciones de los momentos magnéticos en la interfaz de la capa ferromagnética y la antiferromagnética contribuye a que los momentos magnéticos se alineen con mayor eficiencia a campos aplicados mayores cuando pasan por la temperatura crítica de Néel de la fase antiferromagnética.

En la Figura 3 se grafica la magnetización en función de la temperatura para un mismo campo de enfriamiento, $H_{FC}=100$ Oe, para las dos bicapas. Observamos que tanto la magnetización extrapolada a temperatura cero $M(0)$ y la temperatura crítica T_C dependen del espesor relativo de la capa ferromagnética.

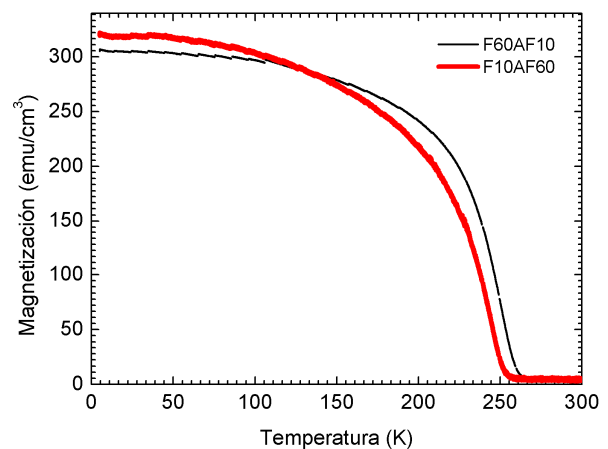


Figura 3. Comparación para las dos bicapas de la magnetización en función de la temperatura para un $H_{FC}=100$ Oe. Bicapa F10AF60 línea roja y bicapa F60AF10 línea negra.

Los resultados indican que la temperatura crítica T_C es diferente para las dos bicapas: T_C es mayor para la bicapa F60AF10, aquella con mayor proporción de fase ferromagnética. Esto posiblemente es debido a que en el caso de F10AF60, aquella con menor proporción de la fase ferromagnética, las interacciones en la interfaz F/AF afectan la transición de la capa ferromagnética, y/o a ese espesor la capa ferromagnética posee mayor estrés. Aparentemente las competiciones del ordenamiento magnético en la interfaz hacen que la temperatura crítica de la fase ferromagnética se vea afectada por la cantidad de material antiferromagnético cuantificada en su espesor. Este resultado está de acuerdo con lo encontrado superredes [F-LCMO/AF-LCMO]_N, donde la magnetización de saturación muestra un aumento con el aumento del espesor de la capa antiferromagnética [7].

Alrededor de la temperatura de Néel del material antiferromagnético ($\sim 140\text{K}$) [3], se observa que la densidad de magnetización de la bicapa F10AF60 supera la de la bicapa F60AF10. Finalmente la magnetización de saturación es mayor para la bicapa con menor cantidad de material ferromagnético. De nuevo, es posible explicar este aumento si consideramos que las interacciones en la interfaz F/AF, como en el caso de las superredes mencionadas anteriormente, hacen que la fase ferromagnética se extienda dentro de la fase antiferromagnética [11].

Para el cálculo de la temperatura crítica a partir de las curvas térmicas de magnetización se realizó un ajuste de mínimos cuadrados a los datos experimentales asumiendo una distribución gaussiana alrededor de T_C [9]. En este modelo consideramos el material intrínsecamente inhomogéneo, lo que nos permite analizar con una distribución estadística el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura, asumiendo que el sistema tiene diferentes T_C . En la Figura 4 se muestra la dependencia de la temperatura de transición T_C , con la magnitud del campo de enfriamiento aplicado, para los dos bicapas.

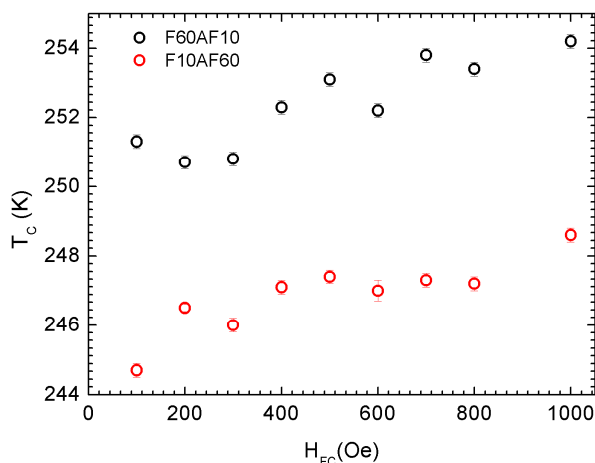


Figura 4. Dependencia de la temperatura crítica, T_C , con el campo de enfriamiento aplicado, H_{FC} . Bicapa F10AF60 círculos de color rojo y bicapa F60AF10 círculos de color negro.

Observamos que la temperatura de transición aumenta a medida que aumenta el campo de enfriamiento aplicado. La bicapa con mayor espesor de material ferromagnético, F60AF10, presenta valores de T_C mayores.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo muestran que las propiedades ferromagnéticas, magnetización de saturación, $M(0)$, y la temperatura crítica, T_C , en bicapas de las fases ferro y antiferromagnética de la manganita de La dopada con Ca, F-LCMO(t_F)/AF-LCMO(t_{AF}), dependen de la magnitud de campo magnético de enfriamiento aplicado, H_{FC} , y del espesor relativo de las capas individuales, t_F/t_{AF} . La temperatura crítica T_C aumenta con el aumento de H_{FC} y con el espesor de la capa ferromagnética; la magnetización de saturación crece también con el aumento de H_{FC} y con el espesor de la capa antiferromagnética; indicando que las interacciones en la interfaz de las fases ferro y antiferromagnética hacen que la cantidad de material antiferromagnético influya, muy probablemente, la fase ferromagnética se extienda dentro de la fase estequiométricamente antiferromagnética.

5. AGRADECIMIENTOS

Los Autores agradecen al *Centro de Excelencia en Nuevos Materiales*, contrato CENM-COLCIENCIAS RC-043-(2005). COLCIENCIAS proyecto 1106-05-11458 CT-046-(2002)

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zener C, *Phys. Rev.* 1951, **82**, 403.
- [2] Campillo G, Gómez M. E, Berger A, Hoffmann A, Escudero R, Prieto P. *J. Appl. Phys.* 2006, **99**, 08C106.
- [3] Radaelli P. G, Cox D. E, Capogna L, Cheong S.-W, Marezio M. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 22.
- [4] Meiklejohn W. H and Bean C. P, *Phys. Rev.* 1957, **105**, 904.
- [5] Panagiotopoulos I, Christides C, Pissas M. and Niarchos D, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 485-491.
- [6] Prieto P, Gómez M. E, Campillo G, Berger A, Baca E, Escudero R, Morales F, Guimpel J, and Haberkorn N, *phys. stat. sol. (a)* 2004, **201**, 10, 2343-2346.
- [7] Campillo G, Hoffman A, Gómez M. E. and Prieto P, *J. Appl. Phys.* 2005, **97**, 10K104.
- [8] Gómez M. E, Campillo G, Ramirez J.-G, Hoffmann A, Guimpel J. *Phys. Status Solidi C*, 2007, **4**, 4181-4187.
- [9] Campillo G, Berger A, Osorio J, Pearson J. E, Bader S. D, Baca E. and Prieto P; *J. Magn.*

Magn. Mater, 2001, **237** 61-68.

- [10] Campillo G, Hoffmann A, Gómez M. E and Prieto P. *Rev. Fis. Col*, 2005, **37**, 215.
- [11] Hoffmann A, May S. J, Te Velthuis S. G, Park S, Park, Fitzsimmons M. R, Campillo G and Gómez M.E. *Phys. Rev. B*, 2009, **80**, 052403.

BIODEFOSFORIZACIÓN DE MINERALES DE HIERRO

Pedro Delvasto^{1*}, Antonio Ballester², Camino García-Balboa² José Mariano Igual³, Jesús Ángel Muñoz², Felisa González² María Luisa Blázquez²

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

2: Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Complutense de Madrid, España.

3: IRNASA, CSIC. Salamanca, España.

* E-mail: delvasto@usb.ve

Recibido: Nov-2008; Revisado: 13-Ene-2009; Aceptado: 06-May-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Se utilizaron cultivos mixtos de microorganismos heterótrofos, cultivos puros de la bacteria *Burkholderia caribiensis* FeGL03 y del hongo *Aspergillus niger* HNA-1 para disminuir el contenido de fósforo de un mineral de hierro proveniente de Minas Gerais, Brasil. Los microorganismos utilizados son autóctonos del mineral tratado. Se encontró, mediante la técnica del frasco agitado, que los cultivos puros del hongo *A. niger* HNA-1 fueron capaces de retirar hasta un máximo del 51 % del fósforo presente en el mineral. Además, los resultados mostraron que la disminución del tamaño de partícula del mineral contribuyó sensiblemente a mejorar la defosforización alcanzada y que los nutrientes que mejor contribuyeron al proceso de biobeneficio fueron la glucosa y el extracto de malta. Finalmente, estudios de microscopía electrónica de barrido permitieron establecer los principales fenómenos biogeoquímicos involucrados en el proceso de biobeneficio del mineral.

Palabras Claves: Biobeneficio, defosforización, biolixiviación heterótrofa, mineral de hierro, *Aspergillus niger*, *Burkholderia caribiensis*.

Abstract

Mixed heterotrophic cultures, pure cultures of the bacterium *Burkholderia caribiensis* FeGL03 and pure cultures of the fungus *Aspergillus niger* HNA-1 were used to reduce the amount of phosphorus present in iron ore samples from Minas Gerais, Brazil. All these microorganisms were autochthonous to the ore being treated. It was found, by means of shake flask experiments, that the pure cultures of the fungus *A. niger* were able to extract up to 51 % of the phosphorus originally present in the ore. In addition, our results show that decreasing the ore particle size greatly contributed to improve dephosphorization degree reached and also that glucose and malt extract are the nutrients which offered the best biobeneficiation performance. Finally, scanning electron microscopy analysis permitted to depict the biogeochemical phenomena involved in the biobeneficiation process of the ore.

Keywords: Biobeneficiation, dephosphorization, heterotrophic bioleaching, iron ore, *Aspergillus niger*, *Burkholderia caribiensis*

1. INTRODUCCIÓN

El fósforo en un elemento pernicioso presente en casi toda la cadena productiva del arrabio y del acero. Dicho elemento tiende a concentrarse en el hierro durante el proceso extractivo ya que es capaz de pasar de su forma oxidada a su forma elemental acabando en el hierro metálico después de la reducción del mineral. A pesar de que existen operaciones de defosforización del arrabio y del

acero líquido a través de la inyección de oxígeno y la formación de escorias con composiciones muy particulares, dicho proceso resulta costoso al implicar largos tiempos de trabajo a elevadas temperaturas, disminución de la productividad y aumento de los costes de producción. Estos procedimientos de oxidación del fósforo son capaces de retirar entre un 15 y un 86 % de esta impureza presente en el metal siendo normal que, para garantizar elevados rendimientos, el tiempo de

oxidación sea elevado y que se empleen costosos aditivos en la formación de las escorias [1]. Por todo esto, se impone la necesidad de emplear materias primas con bajo contenido en dicho elemento, para evitar la concentración del mismo en etapas posteriores del proceso [2].

A pesar de que el problema de la defosforización hidrometalúrgica de minerales de hierro, empleando ácidos inorgánicos, se ha estudiado desde finales del siglo XIX [3] no es hasta el último tercio del siglo XX cuando se incrementa el número de investigaciones en este campo y se publican varias patentes [4,5]. Hasta inicios de la primera década del presente siglo, la marcha de la economía mundial impidió el establecimiento industrial de estas tecnologías de mejoramiento hidrometalúrgico de minerales de hierro ricos en fósforo, sin embargo, la coyuntura actual de elevada demanda de materias primas ha hecho posible el establecimiento reciente de plantas de defosforización hidrometalúrgica de minerales de hierro basadas en la calcinación del mineral seguida de lixiviación con ácido clorhídrico [6]. Las técnicas de lixiviación químicas son, sin embargo, procesos agresivos que requieren de estrictos controles para evitar daños al medio ambiente.

Una alternativa a las técnicas de lixiviación química consiste en el uso microorganismos, en lo que se conoce genéricamente con el nombre de biohidrometalurgia. Estas tecnologías suelen emplearse para el procesamiento hidrometalúrgico de menas y minerales marginales pudiendo considerarse en la actualidad como una tecnología madura que resulta de especial aplicabilidad en procesos limpios y de bajo impacto medioambiental, los cuales resultan más acordes con la sensibilidad social y el afán de sostenibilidad con la que se empiezan a afrontar los procesos industriales en el siglo XXI.

A pesar de que la solubilización microbiana de fosfatos minerales constituye una etapa esencial del ciclo biogeoquímico del fósforo y ha sido empleada con regularidad en el campo de la agricultura [7], resulta destacable el hecho de que no fuera hasta la década de 1990 cuando salen a la luz las primeras investigaciones en el campo de la defosforización biológica de minerales de hierro [8]. Desde entonces, no son muchos los trabajos publicados respecto al biobeneficio de minerales de hierro fosforosos o materiales afines (Parks *et al.* [8]; Buis, [9]; He y Wei, [10]; Benavides, [11]; Pradhan *et al.*

[12], Delvasto *et al.*, [13]). La mayoría de estos trabajos describen el uso de microorganismos que no están directamente relacionados con el mineral que se desea tratar.

Es bien sabido que en muchas aplicaciones de la biominería y el biobeneficio de minerales in situ es importante utilizar microorganismos autóctonos de la zona donde dichas actividades van a ser ejecutadas, con el fin de evitar o minimizar posibles problemas derivados de la adaptación de los microorganismos al medio circundante [13].

En esta misma línea, el presente trabajo pretende abordar el problema del biobeneficio de minerales de hierro fosforosos desde una perspectiva amplia, utilizando a tales fines los propios microorganismos presentes en la microflora asociada al mineral, a través de experiencias de biolixiviación a escala de laboratorio. El trabajo experimental descrito intenta además establecer, en líneas generales, los mecanismos bajo los que transcurre la defosforización biológica de esta importante materia prima.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Mineral de hierro

El mineral de hierro utilizado corresponde a la fracción de rechazo de un proceso de separación magnética en húmedo de la mina Jangada, localizada en Minas Gerais, Brasil. El análisis del mineral por difracción de rayos X (DRX) reveló como principales fases constituyentes la hematita (Fe_2O_3) y el cuarzo (SiO_2), con una presencia minoritaria de goetita y aluminosilicatos en forma de fases arcillosas, en éstas dos últimas fases es donde se concentra la mayoría del fósforo del mineral [14].

El análisis químico del mineral se realizó por fluorescencia de rayos X (FRX) y mostró valores típicos como los que se indican en la Tabla 1. El contenido en fósforo de las muestras utilizadas en este estudio estuvo entre 0,19 y 0,26 % en peso. Dicho contenido de fósforo es aproximadamente tres veces mayor que el máximo permitido por las normas de comercialización internacional de este tipo de materias primas de acuerdo con Cheng *et al.* [15].

Tabla 1. Análisis químico del mineral de hierro Jangada

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
Fe	55,30	Mn	0,24
O	33,30	P	0,23
Si	9,20	Cr	0,06
Al	1,60	Ti	0,04

En los experimentos se utilizaron minerales con tres tamaños de partícula diferentes, a saber, una fracción de tamaño -2,5 + 2,0 mm (denominada en adelante 2 mm), otra de tamaño - 0,3 + 0,2 mm (en adelante 0,2 mm) y otra fracción de tamaño < 0,1 mm (en adelante 0,1 mm).

2.2 Microorganismos, medio de cultivo e inoculación

Se emplearon en este estudio tres grupos de cultivos microbianos, todos provenientes del propio mineral, a saber: Un cultivo mixto heterótrofo, un cultivo bacteriano puro de la especie *Burkholderia caribiensis* FeGL03 y un cultivo fúngico puro perteneciente a la especie *Aspergillus niger* HNA-1. El medio nutriente utilizado en los tres casos tiene la siguiente composición (por litro de agua destilada): 10 g glucosa; 5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,25 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,20 g KCl; 0,10 g $(NH_4)_2SO_4$. El pH de este medio fluctuó entre 4,5 y 5,0 y no se realizó ajuste del mismo. En los casos en los que se estudió el efecto de la fuente de carbono en el medio, la glucosa se sustituyó por los siguientes nutrientes (10 g/L): sacarosa, almidón y extracto de malta.

El cultivo mixto heterótrofo se obtuvo mediante enriquecimiento, agregando 5 g de mineral de hierro sin esterilizar a un matraz Erlenmeyer de 250 mL que contenía 100 mL de medio líquido nutriente previamente esterilizado en autoclave (121 °C durante 20 min). El matraz se tapó con algodón hidrófobo y se incubó en estático a 30 °C durante 7 días. Pasado este tiempo, se agitó el matraz vigorosamente y se extrajo una alícuota de 1 mL con la cual se inoculó otro matraz Erlenmeyer preparado de igual forma que el primero. Este procedimiento se repitió cinco veces (cinco generaciones), realizándose siempre por duplicado. El sobrenadante (1 mL) de estos cultivos de quinta generación se utilizó como inóculo para los experimentos de defosforización con cultivos mixtos.

Los cultivos puros de hongos (*A. niger* HNA-1) y bacterias (*B. caribiensis* FeGL03) se obtuvieron de

la microflora del mineral a través de un método de aislamiento de microorganismos solubilizadores de fosfatos tal y como se describe en un trabajo previo [16]. Estos cultivos se mantuvieron en placas de agar NBRIP [17] y los inóculos se prepararon suspendiendo las células bacterianas o las esporas fúngicas en agua destilada estéril a una concentración de 10^8 células (esporas) / mL. La inoculación de los experimentos en frasco agitado con cultivos puros se realizó añadiendo 0,250 mL de dicha suspensión de células (esporas) en cada matraz.

2.3 Ensayos de biodefosforización en frasco agitado

Los experimentos de defosforización microbiológica en frasco agitado se llevaron a cabo en frascos Erlenmeyer de 250 mL taponados con algodón. Cada frasco recibió 7,5 g de mineral de hierro y luego se esterilizó en autoclave (a 121 °C durante 30 min) tres veces consecutivas a intervalos de 24 h. Así se evitó la interferencia durante el experimento de microorganismos diferentes a los inoculados. Posteriormente, en una cámara de flujo laminar, se añadieron 150 mL de medio líquido estéril a cada frasco así como la cantidad de inóculo que se especificó en el apartado anterior. En todos los casos, se dejaron frascos sin inocular a modo de controles abióticos.

La incubación se llevó a cabo en un agitador orbital a 150 rpm y 30 °C. El muestreo se realizó cada cierto tiempo extrayendo del incubador 3 frascos inoculados y 1 control abiótico. De cada frasco se extrajo por separado el medio de cultivo gastado y el mineral remanente utilizando un sifón. Se monitorearon las siguientes variables en el cultivo líquido: el pH (utilizando un pHmetro Crison Basic 20 con un electrodo modelo 5202 de Ag/AgCl), el hierro total en disolución (determinado por espectrofotometría de absorción atómica) y en el caso de los experimentos con cultivos puros de hongos la acumulación de ácido cítrico, utilizando pruebas enzimáticas (Boehringer Mannheim/R-Biopharm). Todos los valores mostrados a continuación corresponden al promedio de tres réplicas. Los sólidos se reservaron para determinar su contenido en fósforo como se describe en la sección 2.4.

En el caso de los ensayos realizados para estudiar el efecto de del tamaño de partícula y del tipo de medio nutriente, sobre el proceso de defosforización

del mineral empleando cultivos puros del hongo *A. niger*, la incubación de los mismos se llevó a cabo a lo largo de 10 días, para facilitar la separación de la biomasa del mineral, tal y como se explica en la sección 2.4.

2.4 Determinación del fósforo en el mineral tratado.

En el caso de los cultivos mixtos y los cultivos puros de hongos, en cada muestreo el mineral que se extrajo del fondo de los frascos se lavó con una disolución acuosa de NaClO 5% con agitación mecánica. Usando este método la biomasa adherida al mineral (micelio fúngico) quedó suspendida en el líquido y por tanto se puede separar de las partículas de mineral por medio de un sifón. Posteriormente, el mineral liberado de la biomasa se lavó repetidamente por centrifugación con agua desionizada y se secó a 100 °C durante 24h. En el caso de los ensayos con cultivos puros de bacterias el lavado se realizó únicamente con agua desionizada. Pruebas en blanco demostraron que ninguno de los dos procedimientos de lavado influyó en el contenido de fósforo del mineral.

El mineral lavado y seco proveniente de las tres replicas de cada ensayo se pulverizó en un molinillo de bolas. De la mezcla, se separó una sub-muestra de 12 g que se prensó a 392 kN, durante 20 s, hasta convertirla en una pastilla plana de 37 mm de diámetro. Dichas pastillas se analizaron a través de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar cuantitativamente su contenido en fósforo, utilizando un espectrómetro PANalytical AXIOS XRF bajo una atmósfera de vacío. Previo a las medidas, el espectrómetro se calibró con diferentes muestras estándar de minerales de hierro. Los valores que se muestran corresponden a dos pastillas. La precisión de la técnica es tal que la medición repetida de una misma pastilla produce una desviación estándar de los valores de fósforo no mayor al 0,001 % en peso.

El grado de defosforización de las muestras se calculó como sigue:

$$\text{Grado de defosforización (\%)} = \frac{\%P_{\text{inicial}} - \%P_{\text{final}}}{\%P_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde % P_{inicial} se refiere al porcentaje en peso promedio del fósforo en el mineral de partida con el que se realiza el experimento y % P_{final} es el contenido de fósforo remanente en el mineral después del tratamiento, también expresado en

porcentaje en peso.

2.5 Microscopía electrónica de barrido.

Con el fin de evaluar la interacción entre los cultivos y el mineral de hierro durante el proceso de biodefosforización, se realizaron pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis químico por dispersión de energía de rayos X (EDX). Previo a la observación SEM, las muestras de mineral de hierro con biomasa adherida, se deshidrataron con acetona para luego ser secadas a través de la técnica de punto crítico en un equipo Balzers CPD 030 con CO₂ como líquido de transición. Una vez secas, las muestras se recubrieron por vaporización, primero con una capa conductora de grafito y luego con otra capa conductora de oro. La visualización por SEM y el microanálisis químico EDX se llevó a cabo en un microscopio JSM-6400 SEM a un voltaje de aceleración de 20 kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Evolución del proceso de defosforización

En ambientes donde el fósforo resulta difícil de obtener, los microorganismos (hongos y bacterias) desarrollan estrategias de supervivencia tales como la producción de ácidos orgánicos. Dichos ácidos les permiten disolver los minerales que contienen fósforo, liberando así este nutriente y haciéndolo biodisponible [18].

En los experimentos aquí mostrados, se reproduce intencionalmente una situación de escasez de fósforo, de manera tal que los microorganismos que se ponen en contacto con el mineral de hierro se verán obligados a atacar al mineral, para disolver el fósforo retenido en éste. Este proceso producirá una disminución del contenido de fósforo en el mineral.

La disminución lograda mediante este proceso, denominado biobeneficio, se muestra en las Figuras 1,2 y 3 para cultivos mixtos, cultivos bacterianos y cultivos de hongos, respectivamente.

La velocidad inicial del proceso resulta mayor en el caso de los cultivos mixtos (Figura 1), aunque con este tipo de cultivos el proceso se ralentiza a lo largo de la incubación, llegando a alcanzar un máximo de defosforización de 24,4 % en el día 14.

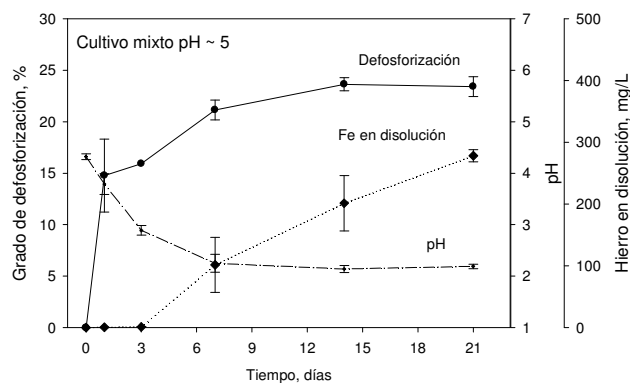


Figura 1. Porcentaje de defosforización, aumento de hierro en la disolución y evolución del pH durante el biobeneficio del mineral de hierro utilizando cultivos mixtos heterótrofos provenientes del propio mineral. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L. Tamaño de partícula del mineral: 0,2 mm.

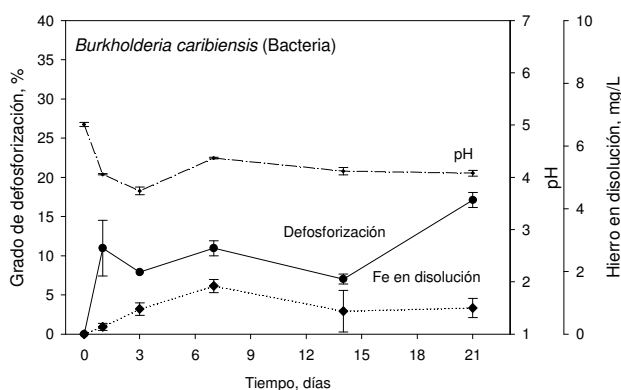


Figura 2. Porcentaje de defosforización, comportamiento del hierro en la disolución y evolución del pH durante el biobeneficio del mineral de hierro utilizando cultivos puros de la bacteria *Burkholderia caribiensis* FeGL03 aislada del propio mineral. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L. Tamaño de partícula del mineral: 0,2 mm.

Los cultivos bacterianos, por su parte, muestran una evolución oscilante del proceso de defosforización, lo que indica que a medida de que se extrae fósforo del sistema parte de éste tiende a ser reincorporado en mineral, afectando seriamente la eficiencia del proceso a lo largo del tiempo. En este caso se alcanza disminuir el fósforo del mineral un 17,0% en 21 días de incubación. Por último, los cultivos puros del hongo *A. niger* HNA-1 presentan una cinética lenta durante los primeros 3 días de incubación pero que tiende luego a acelerarse lográndose a eliminar como máximo un 33,2 % del

fósforo en 21 días de incubación.

Como se observa en las Figuras 1, 2 y 3, la defosforización del mineral se acompañó de cambios en el pH en el sistema. En el caso de los cultivos mixtos heterótrofos y del hongo filamentoso *Aspergillus niger* HNA-1, la disminución del pH resultó más marcada, alcanzándose valores cercanos a pH 2, mientras que en el caso de los cultivos de la bacteria *Burkholderia caribiensis* FeGL03, la disminución del pH ocurrió sólo durante los tres primeros días de incubación, estabilizándose a partir de allí. El descenso del pH se debe a múltiples factores, entre los que destacan: la producción de ácidos orgánicos, la producción de ácido carbónico por efectos de la respiración microbiana y la asimilación del amonio (NH_4^+) [19, 20]. De todos estos procesos, el más importante es la producción de ácidos orgánicos [21].

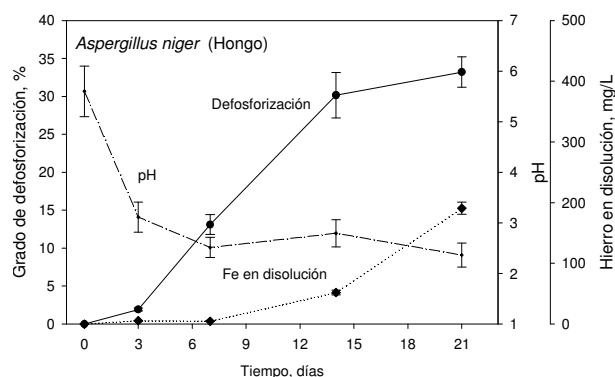


Figura 3. Porcentaje de defosforización, aumento de hierro en la disolución y evolución del pH durante el biobeneficio del mineral de hierro utilizando cultivos puros del hongo *Aspergillus niger* HNA-1 aislado del propio mineral. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L. Tamaño de partícula del mineral: 0,2 mm.

Otros resultados previamente publicados [14] indicaron que los cultivos mixtos utilizados en el presente estudio son capaces de producir ácido glucónico y ácido cítrico, mientras que los cultivos bacterianos de la cepa *B. caribiensis* FeGL03 solamente generan ácido glucónico. El hongo *A. niger* HNA-1 por su parte, produce ácido cítrico, llegando a acumular durante el proceso de biodefesforización hasta 1,3 mM del referido ácido, como se muestra en la Figura 4.

A diferencia de los procesos de biolixiviación con microorganismos autótrofos, basados en la oxidación del hierro o del azufre, en el proceso aquí

planteado el mineral se encuentra oxidado en su totalidad y no presenta azufre en su composición. Esto hace que los ácidos orgánicos producidos, durante la incubación, por los microorganismos heterótrofos estudiados, permita el ataque de la superficie del mineral para favorecer la solubilización del fósforo. Estos ácidos orgánicos no solo ayudan acidificando el medio y promoviendo la acidólisis del mineral sino que, también, actúan formando complejos con los iones metálicos solubilizados del mineral que se encuentran presentes en el medio líquido, lo cual acelera el proceso de biolixiviación. Este mecanismo resulta de especial importancia cuando el fósforo se encuentra ocluido en la ganga del mineral, ya que, al contener ésta metales distintos al hierro (Al, Si, Ca, etc.) la presencia de ácidos orgánicos que formen complejos estables con los metales de la ganga del mineral pudiera favorecer la solubilización selectiva del fósforo.

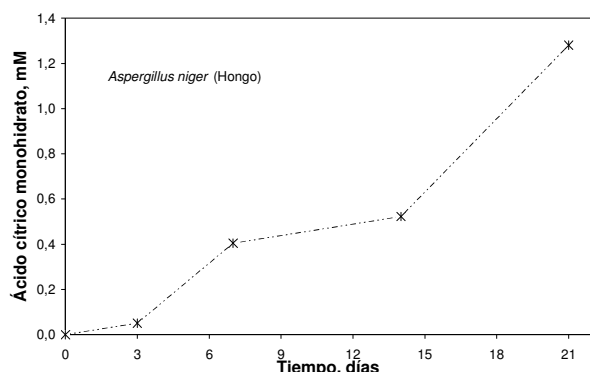


Figura 4. Acumulación de ácido cítrico producido por el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 durante la defosforización del mineral de hierro en el experimento mostrado en la Figura 3.

En cualquier proceso de beneficio interesa retirar las fases contaminantes limitando al máximo las pérdidas de las fases metálicas económicamente importantes del mineral. En el caso aquí tratado, el proceso de defosforización debe transcurrir sin que se produzcan pérdidas importantes de hierro. Durante el proceso de defosforización es natural que cierta cantidad de hierro pase a la disolución como consecuencia de la disolución de ciertas fases que contienen tanto hierro como fósforo, es el caso de las goetitas fosforosas, una fase minoritaria en el mineral [14].

Se observa en la Figura 1 que las pérdidas de hierro son mayores en el caso de los cultivos mixtos, concentrándose en el medio cerca de 290 mg/L de este metal hacia el final de la incubación (21 días), este valor equivale aproximadamente al 1 % del hierro total contenido en el mineral. En los cultivos bacterianos (Figura 2) la cantidad de hierro que pasa a disolución es muy baja (< 2 mg/L), lo que puede indicar que las bacterias atacan preferencialmente ciertas fases del mineral que contienen fósforo pero no hierro, como los aluminosilicatos. El poco hierro disuelto por las bacterias muestra sin embargo un comportamiento de tipo oscilante, al igual que la defosforización. Por último, en el caso de los cultivos de hongos puros (Figura 3), el hierro disuelto alcanzó un máximo de 200 mg/L.

Los resultados aquí presentados indican que el hongo *A. niger* HNA-1 puede ser un agente biológico adecuado para el biobeneficio de minerales de hierro con elevados contenidos de fósforo, ya que condujo a mayores rendimientos de defosforización. Adicionalmente, *A. niger* es un microorganismo muy estudiado y de hecho se encuentra muy extendido su uso industrial para la producción comercial de ácido cítrico [22]. Por estas razones, se decidió utilizar ese microorganismo para los experimentos que se presentan a continuación.

3.2 Efecto del tamaño de partícula y del tipo de nutriente utilizado

Se quiso evaluar la posibilidad de incrementar aún más el rendimiento de la defosforización intentando intervenir en dos variables importantes del proceso, a saber: la granulometría del mineral y el nutriente utilizado por el agente biológico de defosforización (*A. niger* HNA-1). En la Figura 5 se aprecia como la disminución del tamaño de partícula afecta positivamente la eficiencia del biobeneficio del mineral.

La disminución del tamaño de partícula del mineral más allá del rango estudiado en los ensayos anteriores, efectivamente trajo como consecuencia una mejora en el porcentaje de fósforo retirado del mineral con el hongo *Aspergillus niger* HNA-1. Como se observa en la Figura 5, la molienda del mineral hasta la condición de polvo fino ($< 0,1$ mm) aumenta sensiblemente el grado de defosforización que es posible alcanzar a través del biobeneficio del mineral ya que se alcanzaron porcentajes de defosforización del orden del 51%.

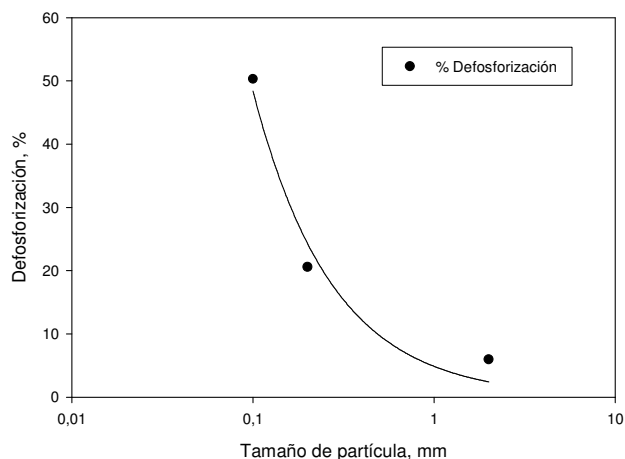


Figura 5. Efecto de la variación del tamaño de partícula sobre la defosforización del mineral de hierro Jangada utilizando el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 a un tiempo fijo de incubación de 10 días. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L.

Sin duda esta mejora se debió a la liberación de las fases que contienen al fósforo, ya que la goetita fosforosa y los aluminosilicatos suelen encontrarse en los poros de la hematita en este mineral [14].

Gracias a este proceso de liberación, el ácido cítrico producido por el hongo accedería de modo más eficiente a dichas fases fosforosas, disolviéndolas con mayor eficacia.

La reducción del tamaño del mineral hasta valores tan bajos puede resultar, sin embargo, un proceso físico de tratamiento del mineral (previo al biobeneficio) que además de añadir una etapa de consumo energético importante y, por tanto, de incremento de costes, iría en contra de la idea fundamental de este tipo de tratamientos biológicos, la cual es el aprovechamiento de minerales considerados como desechos y la disminución de impactos medioambientales o de consumos de energía.

En la Figura 6 se muestra el efecto de diferentes nutrientes (fuentes de carbono) añadidos a cultivos de *A. niger* crecidos en contacto con mineral de hierro.

El biobeneficio del mineral de hierro con este hongo está sustentado en la producción del ácido cítrico. *A. niger* puede metabolizar diversas fuentes de carbono para generar este ácido [23, 24, 25]. Cuando el crecimiento del hongo se da en presencia de mineral de hierro, dicho ácido reaccionará con las fases fosforosas, desestabilizando su estructura cristalina por medio del ataque con protones del ácido y/o a

través de la formación de complejos con el citrato, liberando de esa manera el fósforo ocluido y haciéndolo incorporable a la biomasa del microorganismo, lo que le permite cumplir con sus funciones biológicas [21].

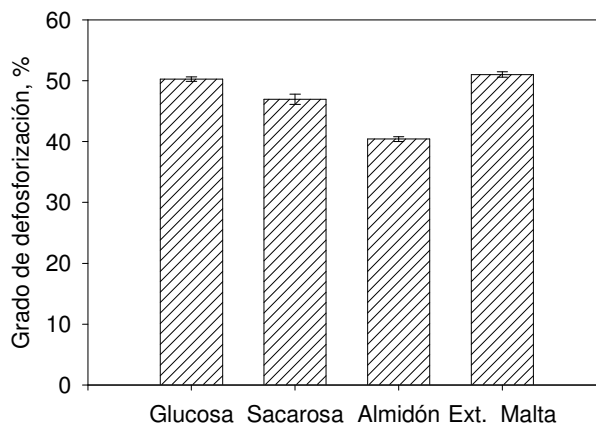


Figura 6. Efecto de la variación del tipo de nutriente (fuente de carbono) sobre la defosforización del mineral de hierro Jangada utilizando el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 a un tiempo fijo de incubación de 10 días. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Tamaño de partícula del mineral: 0,1 mm. Todas las fuentes de carbono se añadieron a razón de 10 g/L.

La producción del ácido cítrico y, por tanto, el grado de defosforización alcanzable, dependerá entonces de la facilidad con que el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 sea capaz de adquirir y metabolizar los azúcares presentes en el medio [26]. La glucosa, utilizada en todos los experimentos previos, será la que con más facilidad se utilice, ya que puede metabolizarse de manera inmediata; y como se observa en la Figura 6, conduce a porcentajes de defosforización cercanos al 51 %.

Las otras fuentes de carbono utilizadas en este estudio como la sacarosa (un disacárido), el almidón (un polímero de glucosa) o el extracto de malta (mezcla compleja de varios disacáridos, monosacáridos, oligosacáridos, vitaminas y minerales) requerirán en mayor medida la inducción de enzimas apropiadas que intervengan en la hidrólisis de estos azúcares más complejos para convertirlos en monosacáridos metabolizables por el organismo [22].

El almidón fue el nutriente menos eficiente al producir sólo un 41 % de defosforización. El extracto de malta tuvo un rendimiento ligeramente superior al de la glucosa, probablemente debido a

que la complejidad química de este nutriente incluye numerosas vitaminas y oligoelementos que favorecen el desarrollo fúngico [27], sin embargo, este nutriente tiene un coste muy elevado, lo que lo vuelve inapropiado para su aplicación industrial. La sacarosa, que es un nutriente relativamente económico, produjo rendimientos de defosforización de cerca del 47 %, convirtiéndose en una opción atractiva para el biobeneficio de minerales de hierro a escala industrial.

3.3 Estudio SEM de la interacción mineral/microorganismos

Se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) a fin de esclarecer los diferentes procesos biogeoquímicos que operan durante la defosforización microbiana del mineral de hierro.

Este estudio reveló que los microorganismos colonizan la superficie de las partículas del mineral.

En el caso de los cultivos mixtos (Figura 7a) y de los cultivos de *A. niger* HNA-1 (Figura 8a) se observaron abundantes filamentos alrededor de las partículas de mineral, mientras que en el caso de los cultivos puros de *B. caribiensis* FeGL03 (Figura 7c) la colonización consistió en la formación de cúmulos de células bacterianas adheridas entre sí y a la superficie a través de microfibras extracelulares, formando lo que se conoce como una biopelícula. Estas microfibras suelen estar compuestas por materiales poliméricos extracelulares (denominados comúnmente en la literatura como EPS) los cuales, de acuerdo con Ishii *et al.* [28], se forman a su vez de sustancias proteicas o polisacáridos excretados por las células bacterianas.

La razón por la cual se aprecia colonización del mineral durante el biobeneficio se debe a que las células microbianas (filamentos fúngicos o bacterias) presentan en cierto modo quimiotaxis, es decir, son capaces de “sentir” el medio circundante con el fin de ubicar las regiones en las que se concentran los nutrientes escasos en el sistema de manera de explotarlos a necesidad [18, 21, 22].

De acuerdo con Fomina *et al.*, [21], la explotación de estos nutrientes se logra gracias a la producción microbiana de metabolitos particularmente activos para disolver minerales, entre los que destacan: los ácidos orgánicos, los agentes quelantes y los exopolímeros. A este proceso se le denomina “biolixiviación heterotrófica” [21, 29, 30].

La biomasa (conjunto de células microbianas) juega

además un papel activo, no sólo por producir las sustancias químicas encargadas de la lixiviación del mineral, sino también porque absorbe los elementos químicos que se liberan del mineral durante el proceso de biobeneficio [31].

Esta absorción puede ser de dos formas, incidental (en el caso del Fe, Al y Si) o nutricional (caso del P). El caso nutricional está claro, ya que el fósforo es un elemento esencial en el desarrollo celular ya que interviene en los procesos energéticos de todas las formas de vida y conforma los ácidos nucleicos y otros materiales celulares [31]. El caso incidental tiene que ver con reacciones abióticas pasivas entre los exopolímeros (EPS) que recubren a las células y los metales presentes en la disolución, los cuales se acumulan en estos EPS por atracción electrostática o complejación llegando incluso a acumularse en tales cantidades que llegan a precipitar minerales secundarios [32], como se observa claramente en las Figuras 8b y 8c.

La bioacumulación de hierro y otros elementos del mineral (Al, Si) sobre los diferentes materiales celulares se observó en los microanálisis químicos EDX efectuados, algunos de cuyos ejemplos se muestran en las Figuras 7 b, 7d y 8d.

Estas evidencias permiten establecer las diferentes etapas a través de las cuales transcurre el proceso de biobeneficio, las cuales se encuentran esquematizadas en la Figura 9a, para el caso de los hongos y en la Figura 9b, para el caso de las bacterias.

4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados indican que es posible disminuir el contenido de fósforo de minerales de hierro utilizando microorganismos y que este proceso resultó ser más eficiente utilizando cultivos puros del hongo *A. niger* HNA-1 frente a cultivos mixtos heterótrofos o cultivos puros bacterianos.

En este trabajo se alcanzó un máximo de 51 % de defosforización, empleando el referido hongo sobre mineral finamente pulverizado (< 0,1 mm) en 21 días de incubación.

Debido al contenido de fósforo del mineral utilizado en este estudio (~ 0,23 %), se estima que se necesita alcanzar valores de defosforización de entre el 60 y 70 % para que el proceso resulte económicamente viable.

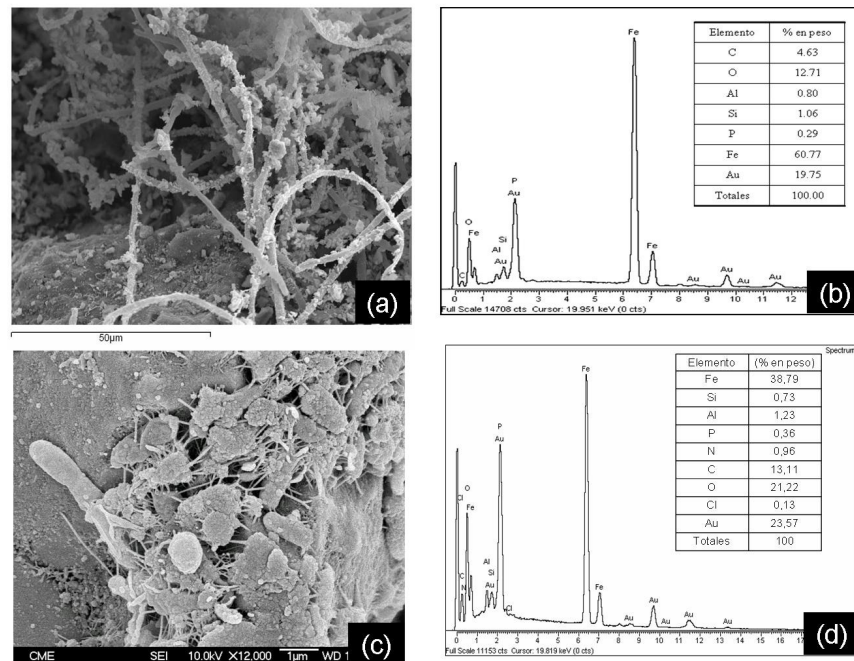


Figura 7. (a) Imagen SEM de microorganismos filamentosos colonizando partículas de mineral de hierro durante el biobeneficio empleando cultivos mixtos heterótrofos. (b) El espectro EDX y cuantificación corresponde al análisis de uno de los filamentos, observándose la presencia de hierro y fósforo, entre otros elementos. (c) Imagen SEM de células bacterianas de *Burkholderia caribiensis* FeGL03 colonizando la superficie de una partícula de mineral de hierro durante el biobeneficio. Se aprecia como las bacterias conforman una biopelícula sobre el mineral. (d) Espectro EDX de la biopelícula y su cuantificación, destacando la presencia de hierro, fósforo y nitrógeno.

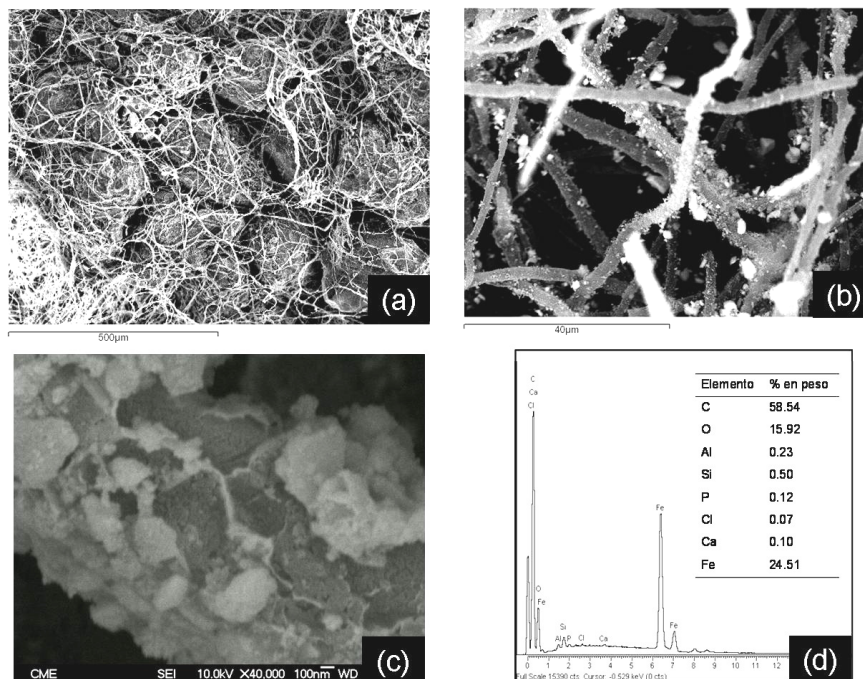


Figura 8. (a) Filamentos del hongo *Aspergillus niger* HNA-1 colonizando partículas de mineral de hierro durante el biobeneficio. (b) y (c) Detalles de los filamentos, en los que se aprecia la presencia de abundantes partículas adheridas a los mismos, que pueden ser minerales secundarios. (d) El espectro EDX del filamento mostrado en (c) indica que la hifa contiene hierro y fósforo.

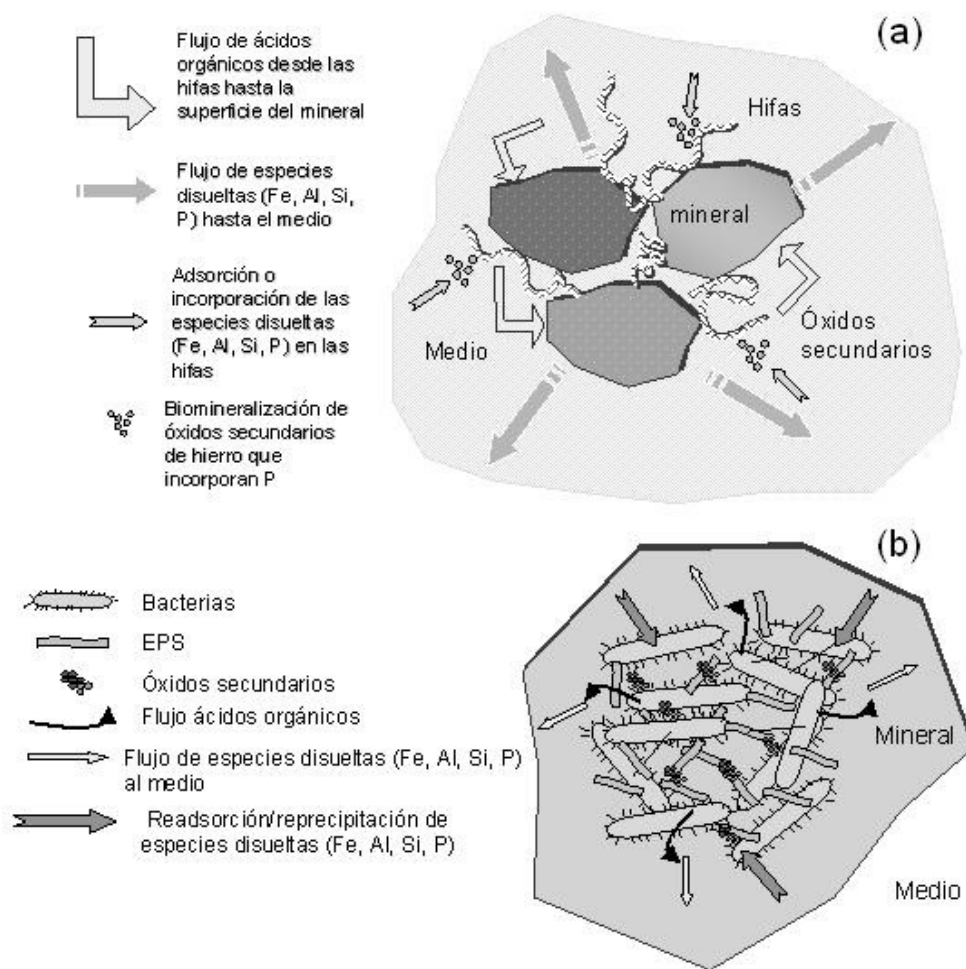


Figura 9. Procesos biogeoquímicos que intervienen en la defosforización microbiológica del mineral de hierro en el caso de los hongos (a) y de las bacterias (b).

Finalmente, el estudio mediante SEM de las muestras de mineral incubado con microorganismos y el análisis químico del medio líquido lixiviado, permitió definir que procesos biogeoquímicos tales como la producción de ácidos orgánicos, la formación de biopelículas y la bioacumulación de especies químicas en las mismas, intervienen entre los mecanismos de defosforización biológica del mineral de hierro.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Profesores Virginia Ciminelli y Armando Côrrea de Araújo, de la Universidad Federal de Minas Gerais (Brasil), por

suministrar las muestras de mineral de hierro utilizadas en el estudio. P. Delvasto agradece el apoyo económico, en forma de beca Doctoral, del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT-Venezuela) y de la Universidad Simón Bolívar (Venezuela).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Cuzzol, D. Desenvolvimento de modelos estatísticos de regressão linear múltipla para a previsão dos teores de fósforo em aços e ferro-ligas de manganês durante refino em convertedores a oxigênio.

- Relatório final do programa de iniciação científica. Departamento de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais, Brasil, 2006.
- [2]. Kokal, H. R. "The origin of phosphorus in ironmaking raw materials and methods of removal". A review. In: Proceedings of the 63rd Annual Meeting – The Minnesota section AIME and 51st Annual Mining Symposium, Duluth – Minnesota, January 17-18, 1990. p 225-258
 - [3]. Jacobi, J. "Removing phosphorus from iron ores" *Journal of the Franklin Institute*. 1872; **93** (4) 228.
 - [4]. Feld, I., Franklin, T., Lampkin, M. "Process for removing phosphorus from iron ores" U.S. Patent No. 3,402,041. Sept. 17, 1968
 - [5]. Gooden, J., Walker, W., Allen, R. "ADEMPHOS – A chemical process for dephosphorisation of iron ore". National chemical engineering conference. Process industries in Australia – Impact and growth. Surfers Paradise, Queensland, Australia, July 10 to 12th, 1974. pp 38-49
 - [6]. Kokal, H. R., Singh, M. P., Naydyonov, V. A. "Removal of phosphorus from Lisakovsky iron ore by roast-leach process". In: Young, C. A., et al., editors. Hydrometallurgy 2003 – Proceedings of the 5th International Symposium, Vol. 2. August 22-27, 2003, Vancouver, B. C., Canada. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA 15086 U.S.A. p 1517-1530
 - [7]. Igual, J.M. Comunicación personal. Departamento de producción vegetal. Instituto de recursos naturales y agrobiología CSIC. Salamanca, España, 2003.
 - [8]. Parks, E., Olson, G., Brinckman, F., Baldi, F. *J Ind. Microbiol.*, 1990; **5**: 183-190
 - [9]. Buis, P. "Bioremediation techniques for the removal of phosphorus from iron ore" PhD. Dissertation. Mining engineering. Michigan Technological University, U.S.A. 1995.
 - [10]. He, L. J., Wei, D. Z. *Mining Metall. (China)*, 2000; **9**: 31-35. (*En chino con resumen en inglés*)
 - [11]. Benavides, M. Comunicación Personal. Departamento de Metalurgia. Universidad Politécnica "Antonio José de Sucre", Puerto Ordaz, Edo. Bolívar, Venezuela, 2003.
 - [12]. Pradhan, N., Das, B., Acharya, S., Kar, R. N., Sukla, L. B., Misra, V. N. *Min. Metall. Process.* 2004; **21**: 149-152
 - [13]. Delvasto, P., Ballester, A., Muñoz, J. A., González, F., Blázquez, M. L., García, C. "Exploring the possibilities of biological beneficiation of iron-ores: The phosphorus problem". In: Proceedings of the 15th Steelmaking Conference, 5th Ironmaking Conference & 1st Environment and Recycling Symposium IAS (CD-ROM). Argentinean Steelmaking Institute (IAS). San Nicolás, Buenos Aires, Argentina, November 7-10, 2005. pp 71-82
 - [14]. Delvasto, P. "Estudios sobre la solubilización microbiana de minerales que contienen fósforo y su aplicación al mejoramiento biohidrometalúrgico de minerales de hierro". Tesis Doctoral. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería metalúrgica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, España, 2007.
 - [15]. Cheng, C., Misra, V., Clough, J., Mun, R. *Min. Eng.*, 1999; **12**: 1083-1092
 - [16]. Delvasto, P., Ballester, A., García, C., Igual, J. M., Muñoz, J.A., González, F., Blázquez, M.L. "Mineral-phosphate solubilization activity of iron ore associated microflora" In: Mendez-Vilas, A., editor. Modern Multidisciplinary Applied Microbiology, Exploiting Microbes and Their Interactions. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006. p 241-245
 - [17]. Nautiyal, C.S. *FEMS Microbiol. Lett.*, 1999; **170**: 265-270
 - [18]. Banfield, J., Barker, W., Welch, S., Taunton, A. *Proceed. Ntnl. Acad. Sci. USA* 1999; **96**: 3404-3411
 - [19]. Illmer, P., Schinner, F. *Soil Biol. Biochem.*, 1995; **27**: 257-263
 - [20]. Deacon, J. "Fungal Biology" Fourth Edition. Blackwell Publishing, U.K., 2006.
 - [21]. Fomina, M., Burford, E.P., Gadd, G.M.

- “Fungal dissolution and transformation of minerals: significance form nutrient and metal mobility” En: Gadd, G. M. (Editor). *Fungi in biogeochemical cycles*. Cambridge University Press, 2006. Cambridge, UK. pp 236-266.
- [22]. Madigan, M., Martinko, J., Parker, J. “Brock: biología de los microorganismos” 10a edición. Pearson-Prentice Hall, 2004. Madrid. 1011 pp.
- [23]. Sarangbin, S., Watanapokasin, Y. *Carbohydr. Polym.* 1999; **38**: 219-224
- [24]. Demirel, G., Yaykash, K.O., Yasar, A. *Food Chem.* 2005; **89**: 393-396
- [25]. Kim, J.W., Barrington, S., Sheppard, J., Lee, B. *Process Biochem.* 2006; **41**: 1253-1260
- [26]. Steinböck, F.A., Held, I., Choojun, S., Harmsen, H., Röhr, M., Kubicek-Pranz, E.M., Kubicek, C.P. *Acta Biotechnol.*, 1991; **11**: 571-581.
- [27]. Flückiger-Isler, R., Mörikofer-Zwez, S., Kahn, J.M., Water, P. *J. Nutrition*, 1994; **124**: 1647-1653
- [28]. Ishii, S., Koki, J., Unno, H., Hori, K. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004; **70**: 5026-5029
- [29]. Ehrlich, H. “Microbes for biohydrometallurgy”. En: Ross, W. y Misra, M. (Editores). *Mineral Bioprocessing. The minerals, Metals & Materials Society*. Warrendale, PA. USA. 1991. p 27-41
- [30]. Groudev, S.N. “Biobeneficiation of mineral raw materials” *Min. Metall. Process.*, 1999; **16**: 19-28.
- [31]. Ehrlich, H. “Geomicrobiology”. Fourth edition. Marcel Dekker, Inc., 2002. New York. p 271-273
- [32]. Fortin, D. *Science*, 2004; **303**: 1618-1619

RESISTIVIDAD ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA LA ALEACIÓN $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ SINTETIZADA POR ALEADO MECÁNICO.

David Reyes^{1*}, María E. Gómez¹, Marta López², Pedro Prieto³

1: Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia

2: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

3: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, Cali, Colombia

* E-mail: dreyes@calima.univalle.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 10-Nov-2009; Aceptado: 05-Ene-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

El desarrollo de aleaciones magnéticas nanocristalinas, es de interés creciente para la industria de dispositivos electrónicos. Uno de estos nuevos materiales es la aleación de Cu-Co-Ni, la cual presenta propiedades magnéticas y al mismo tiempo posee la ductilidad necesaria para diseñar piezas con formas complejas, para potenciales aplicaciones funcionales y estructurales. En este trabajo se reporta el estudio de las propiedades eléctricas de la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ producida por aleado mecánico, las aleaciones fueron preparadas por molienda mecánica, usando un molino planetario de bolas, con tiempos de 30h, 45h y 60h de molienda. Posteriormente, los polvos aleados fueron compactados y sinterizados. La caracterización eléctrica fue llevada a cabo mediante curvas de resistividad en función de la temperatura, por el método de las cuatro puntas en un PPMS de la compañía Quantum Design®, en el rango de 5-300K. Las curvas de resistividad en función de la temperatura se ajustaron mediante el modelo de Bloch-Grüneisen obteniendo la temperatura de Debye para cada una de las aleaciones que resultó mínima para la muestra de 60h de molienda con 237K y que comparada con la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ también disminuyó debido a la inclusión del Ni, también para esta muestra se observa la mayor tensión residual de 21,5% ligando así esta disminución de la temperatura de Debye a estas tensiones.

Palabras Claves: Aleaciones Cu-Co-Ni, Aleado mecánico, Propiedades de transporte

Abstract

The development of magnetic nanocrystalline alloys has received increasing attention in the electronic devices industry. One of these materials is the Cu-Co-Ni alloy, which shows a coexistence of magnetic and electric properties, it has the necessary ductility to make pieces with complex shapes for functional and structural applications. In this work we report on the electrical properties of the $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ alloy produced by mechanical alloying. Alloys were prepared by the milling method using a planetary-balls mill, with milling times of 30h, 45h y 60h. Alloy powders were cold-compacted and then sintered. The electrical characterization was carried out through resistivity measurements using a standard four-probe technique in a physical properties measure system (PPMS) by Quantum Design®. The resistivity was obtained in the temperature range of 5-300K and was fitted by the Bloch-Grüneisen model. From the fit the Debye temperature (θ) was obtained for each sample. The lower Debye temperature was obtained for the 60h-milling time Cu-Co-Ni sample, $\theta=273\text{K}$. Comparing with the $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ alloy, θ also decrease due to presence of Ni. The 60h-milling time Cu-Co-Ni sample also shows an increase of the residual tension above 21,5% and could be associated to the decrease of the Debye temperature.

Keywords: Cu-Co-Ni Alloys, mechanical alloy, Transport properties

1. INTRODUCCIÓN

Diferentes técnicas han sido desarrolladas para la obtención de nuevos materiales a escala nanométrica, algunas de estas técnicas se han enfocado en producir materiales, los cuales son obtenidos por fuera del equilibrio termodinámico, en especial cuando no existe solubilidad entre los elementos y se requiere extender para alcanzar una

solución sólida sobresaturada que permita la precipitación de una nueva fase en el equilibrio termodinámico. (Suryanarayana [1]). Una de las técnicas más utilizadas para obtener este tipo de materiales es la aleación mecánica, por medio de la molienda reactiva. El aleado mecánico, donde la deformación y fractura continua y repetitiva permite reducir tamaño de partículas hasta el umbral de la

escala nanométrica, es un método eficiente mediante el cual se pueden sintetizar materiales de distinta naturaleza y obtenerlos en fases metaestables. Este proceso de producción ha sido empleado exitosamente en la síntesis de un rango amplio de aleaciones magnéticas nanocristalinas (Mondal et al.[2]). El atractivo de esta técnica son las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales, las cuales son atribuidas al acoplamiento entre las fases magnéticas blandas y duras y la separación de momentos magnéticos por momentos no magnéticos, que dan lugar a una dispersión dependiente del spin de los electrones de conducción con las intercaras y las partículas magnéticas (Mondal et al. [2]). Una de las aleaciones que presenta gran interés, es la aleación de Cu-Co-Ni debido a que brinda una buena conductividad eléctrica, propiedades magnéticas interesantes, y propiedades mecánicas útiles debido a su ductilidad y endurecimiento por reforzamiento de la matriz de cobre, la cual se puede utilizar para fabricar dispositivos en múltiples formas.(Mondal et al. [3])

El presente estudio está enfocado al estudio de las propiedades eléctricas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ en función de una de las variables del proceso de molienda, es decir, para diferentes tiempos de molienda, en comparación con el cobre puro y otras aleaciones similares sin la presencia de níquel.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las aleaciones de Cu-Co-Ni fueron preparadas mediante el método de aleado mecánico usando un molino planetario de bolas Retsch® PM400 en atmósfera de argón extrapuro y a una velocidad constante de 155rpm. Los polvos de procedencia Alfa&, fueron pesados en las relaciones estequiométricas deseadas para obtener la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, los tiempos de molienda usados en el proceso de obtención de las diferentes aleaciones fueron 30h, 45h y 60h con una razón de carga (peso bolas/peso aleación polvo) de 10:1, empleando bolas de 20mm diámetro. (López et al.[4]) Posteriormente los polvos fueron consolidados a temperatura ambiente usando la técnica de prensado uniaxial bajo 450 MPa, seguido por una sinterización a 650°C durante una hora en atmósfera de argón. Las aleaciones en polvo se caracterizaron en: tamaño de partículas con MEB mediante un JEOL JSM-5300, composición química de Co, Ni y Fe (este último como impureza proveniente de medios de molienda) mediante espectroscopía de absorción atómica

(EAA) con un equipo GBS 905 y las tensiones residuales (%) inducidas por el proceso de molienda con un Difractómetro BRUKER AXS D8 con radiación K α de Cu, 30mA de corriente y 40KV de voltaje.

La caracterización eléctrica de las muestras se llevó a cabo mediante curvas de resistividad en función de la temperatura, en el rango de 300K a 5K, mediante la técnica de las cuatro puntas [5] en un equipo PPMS de la compañía Quantum Design® en el modo *AC Transport*. El método de medida consta principalmente de cuatro contactos, dos de ellos por los cuales se hace circular una corriente AC a través de la muestra y otros dos contactos en los cuales se mide la caída de potencial a través de ella, luego utilizamos la ley de Ohm para calcular la resistividad. La corriente utilizada para la medida de las aleaciones fue de 500mA con una frecuencia de 100Hz. Durante la medida se observa la respuesta de la muestra a la corriente AC con la cual es excitada, se detectan además el segundo y tercer armónico de la señal de respuesta, los cuales están relacionados a las respuestas no lineales de la muestra o también están asociados a la cantidad de ruido que se encuentra durante la medida, en este caso tuvo mucho cuidado ya que se estaba trabajando con señales de respuesta pequeñas, y el ruido debía ser el mínimo posible.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

En la Figura 1, se observan las curvas de resistividad en función de la temperatura para la aleación de Cu₉₀Co₅Ni₅ a diferentes tiempos de molienda. Esta curva presenta un comportamiento típico de un metal en el cual la resistividad decrece linealmente con la disminución de la temperatura hasta un cierto valor en el cual se aprecia una pequeña curva que resulta en una resistividad residual constante. Este carácter metálico está descrito en muy buena forma por el modelo de Bloch-Grüneisen [6] el cual nos dice que la resistividad fonónica ρ_f que prima a altas temperaturas es de la forma:

$$\rho_f = \frac{mv_F}{ne^2} N \sigma_a \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B T}{M k_B^2 \Theta^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (1)$$

Donde m , e , v_F son la masa, carga del electrón en la superficie de Fermi respectivamente; $\hbar$ la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann; q_D es el vector de onda del fonón; N el número total de impurezas; M la masa de los iones; σ_a el área transversal de dispersión por el cambio del

momentum en la dirección del campo, Θ la temperatura de Debye y T la temperatura absoluta.

Ahora bien a bajas temperaturas la resistividad está dada por la resistividad residual ρ_0 , por lo cual usamos la regla de *Matthiessen* y haciendo uso de la ecuación (1) y definiendo A como:

$$A = \frac{mv_F}{ne^2} N \sigma_a \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B}{M k_B^2} \quad (2)$$

Tenemos que la resistividad total queda dada por:

$$\rho_T = A \frac{1}{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} + \rho_0 \quad (3)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó un ajuste en el programa *Mathematica*® por medio del modelo de *Bloch-Grüneisen* determinando así parámetros fundamentales de este modelo, como la resistividad residual, la temperatura de Debye y la constante A definida anteriormente, para cada una de las aleaciones.

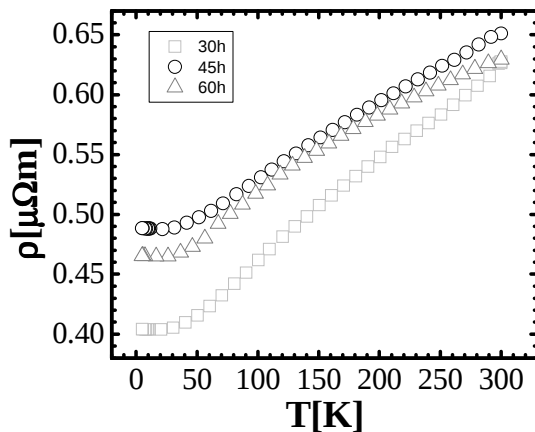


Figura 1. Resistividad en función de la temperatura para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ y diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 2 podemos observar que los datos experimentales se ajustan de muy buena forma al modelo de Bloch-Grüneisen. La tendencia de las curvas para las otras muestras de 30h y 60h de molienda, son iguales a la muestra de 45h, los valores de los parámetros calculados mediante el ajuste están registrados en la Tabla 1.

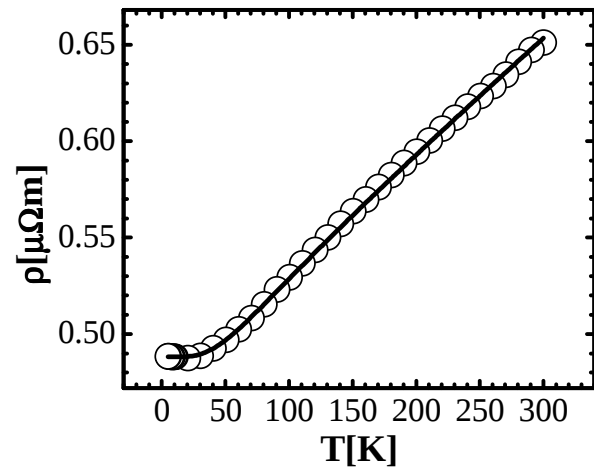


Figura 2. Resistividad en función de la temperatura para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ con polvos molidos 45h y su respectivo ajuste al modelo de Bloch-Grüneisen con línea continua.

Tabla 1. Parámetros resultantes del ajuste de las curvas de resistividad al modelo de Bloch-Grüneisen.

Tiempo[h]	$A[\Omega^*m^*K]$ $\pm 0,001 \times 10^{-4}$	$\rho_0[\Omega^*m]$ $\pm 0,001 \times 10^{-7}$	$\Theta[K]$ ± 1
30	$0,525 \times 10^{-4}$	$4,038 \times 10^{-7}$	260
45	$0,385 \times 10^{-4}$	$4,882 \times 10^{-7}$	259
60	$0,350 \times 10^{-4}$	$4,648 \times 10^{-7}$	237

Observamos entonces que la resistividad residual ρ_0 tiene un valor muy similar para las tres muestras, lo cual indica que los defectos lineales y planares de la red son muy similares para los diferentes tipos de muestras, mientras que la temperatura de Debye que nos indica una medida de la “rigidez” de la red, para las muestras de 30h y 45 son prácticamente iguales, pero toma un valor menor para la muestra de 60h de molienda, además estos valores están por debajo de la temperatura de Debye para el cobre puro en bloque de 310K-350K [7], se ha encontrado en estudios previos que en aleaciones de Cu-Co obtenidos por aleado mecánico la temperatura de Debye disminuye al aumentar el tiempo de molienda [8]. Por otro lado el parámetro A está asociado a los centros dispersores, ya que en este parámetro encontramos la cantidad de impurezas o centros de dispersión, y su respectiva masa así como el área eficaz de dispersión, razón por la cual para cada aleación se presentan diferentes valores de este parámetro, debido a que cada tiempo de molienda nos arroja valores diferentes de tamaño de partícula

aleada, tensiones residuales y se ha encontrado que existe una reducción de óxidos presentes en los polvos aleados así como un cambio de estructura en el cobalto [9].

La tabla 2, muestra los resultados de la caracterización de tamaño de partícula de polvos aleados medidos con MEB, la composición química de los elementos Co, Ni y Fe y el % de tensiones residuales medido por DRX. Observamos una reducción continua del tamaño de partícula con el tiempo de molienda, el cual alcanzo para 60 h el tamaño óptimo. Por otra parte, las tensiones residuales incrementan con el tiempo de molienda, como consecuencia de la deformación plástica acumulada. Respecto de la composición química, se observa que los contenidos de Co y Ni incorporados estequiométricamente en cada una de las aleaciones, se ajustan a los contenidos del 5%. El hierro observado, corresponde a una impureza incorporada en la molienda mecánica debido a la abrasión de bolas con las paredes del contenedor. Los contenidos mostrados en Tabla 2, indican que si bien los % de hierro aumentan con el tiempo de molienda para alcanzar un máximo de 0,10%pp para 60 h, estos valores no son relevantes que pudiesen afectar o modificar en forma considerable la conductividad eléctrica del sistema.

Tabla 2. Variación de tamaño partículas, tensiones residuales y contenidos de Co, Ni y Fe en aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ como función del tiempo de molienda.

Aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	Tamaño partícula (μm)	Tensión residual (%)	Composición química (%pp)		
			Co	Ni	Fe
30h	31	14,0	4,95	4,95	0,05
45h	27	17,5	5,10	4,80	0,06
60h	19	21,5	5,00	4,75	0,10

Retomando el análisis de la temperatura de Debye con resultados del proceso de molienda como tamaño de partícula y % de tensiones acumuladas, se puede establecer que la disminución de la temperatura de Debye observada con el aumento del tiempo de molienda puede estar relacionada mas bien con la tensión residual acumulada por la deformación plástica, que con el tamaño final de las partículas aleadas a diferentes tiempos de molienda. Si bien las aleaciones molidas fueron compactadas y sinterizadas a temperatura de 650°C , temperatura

que permite la recuperación y recrystalización de la estructura cristalina de ellas, es factible predecir que no hay una recrystalización completa, en especial a medida que incrementa el tiempo de molienda quedan tensiones residuales que se manifiestan como maclas/bandas de deformación remanente. (López et al. [10]). La dependencia de la temperatura de Debye con el tamaño de estas partículas aleadas y por ende con el tiempo de molienda, se atribuye a la presencia de dislocaciones remanentes y/o otros defectos de red: límites (junturas) de grano de ángulo pequeño. El endurecimiento de la aleación medida por (López et al. [10]), viene en confirmar la existencia de defectos de red y de estructura, además de la presencia de una solución sólida reforzada por la presencia de níquel en la red cristalina del cobre. (Guy, [11])

Por otra parte, la constante **A** de nuestro ajuste está asociada a la tasa de disminución de la resistividad con respecto a la temperatura, que es levemente mayor para la muestra de 30h, y muy similar en las muestras de 45h y 60h.

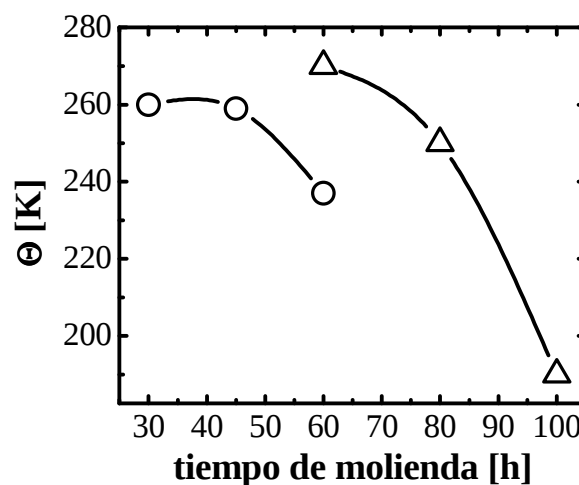


Figura 3. Temperatura de Debye en función del tiempo de molienda para las aleaciones de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, en triángulos y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ en círculos.

En la Figura 3, se puede observar la dependencia de la temperatura de Debye con el tiempo de molienda para dos aleaciones base cobre levemente diferente en composición donde parte del cobalto (50%) ha sido reemplazado por Ni, y fabricadas por el mismo proceso de molienda, compactación y sinterización. Se puede observar que para las dos aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, la temperatura tiende a disminuir en forma proporcional con el incremento

del tiempo de molienda en los rangos especificados para cada una de ellas. También es posible verificar, que para las muestras de las dos aleaciones con 60h, la aleación de Cu-Co-Ni presenta una temperatura de Debye menor que la aleación Cu-Co, producido por la inclusión del Ni en la estructura de la aleación.

4. CONCLUSIONES

- Se estudió la resistividad en función de la temperatura de las aleaciones de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ para tiempos de molienda de 30h, 45h, y 60h.
- La temperatura de Debye de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ disminuye para la muestra de 60h de molienda se intuye que esto es debido al aumento en las tensiones residuales en la red.
- La temperatura de Debye para la muestra de 60h de molienda de la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ es menor que la de la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ con el mismo tiempo de molienda esto es atribuido a la inclusión del Ni en la red cristalina, el cual permite crear una solución sólida en la red cristalina del Cu.
- La temperatura de Debye de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ es mucho menor que la del Cu puro en bloque [7], mostrando así que a medida que se incorpora un nuevo elemento a la red del cobre, se produce una disminución significativa de la temperatura de Debye.
- La resistividad residual de las aleaciones de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ se mantiene prácticamente constante para los tres tiempos de molienda.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó al alero de los proyectos de: Cooperación COLCIENCIAS-CONICYT 2007-142; proyecto 1106-05-17612 contrato 239-05 Código Univalle 770; del CENM: Centro de Excelencia de Nuevos Materiales-COLCIENCIAS contrato 043-2005.y el Proyecto FONDECYT CONICYT 1070498

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Suryanarayana C. "Mechanical alloying and milling" *Progress in Materials Science* 2001; **46**: 1-184.
- [2] Mondal B. N, Basumallick A, Chattopadhyay P. P, "Effect of isothermal treatments on the magnetic behaviour nanocrystalline Cu-Ni-Fe alloy prepared by mechanical alloying" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007; **309**: 290-294.
- [3] Mondal B. N, Basumallick A, Chattopadhyay P. P, "Magnetic behavior of nanocrystalline Cu-Ni-Co alloys prepared by mechanical alloying and isothermal annealing" *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **457**: 10-14.
- [4] López M., M.E.Gómez, R. Koduri, J.Jiménez, R. Palma, P. Prieto." Synthesis and characterization of the structural and magnetic properties of Cu-Co alloy mechanically alloyed" *Acta Microscópica* 16 (1-2), 267-268 (2007) *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **457**: 10-14.
- [5] Van der Paw L. J. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" *Philips Res. Repts* 1958; **13**: 1-9.
- [6] Ziman J. M, *Principles of the theory of solids*, Cambridge at the University Press, (1972) cap. 7 pp. 211-225
- [7] White G. K, "Experimental techniques in low temperature physics", Third Edition. *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials* **43**, Oxford University Press, 1978.
- [8] Reyes D, Caicedo J. C, Gómez M. E, López M, Lopera W, Prieto P, "Propiedades Eléctricas de la Aleación Binaria $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ Producida por Aleado Mecánico" *Revista Colombiana de Física* 2008; **40** (2): 314-316.
- [9] Marta López, M. Elena Gómez, David Reyes, K. Ramam, M. V. Mangalaraja, Pedro Prieto "The structure and its dependence on the magnetic properties of $\text{Ni}_5\text{Co}_x\text{Cu}_{95-x}$ alloys produced by mechanical alloying and subsequent annealing" *Materials Science Forum* 2010; **638-642**: 3876-3882.
- [10] López M, Gómez M. E, Reyes D, Ramam K, Mangalaraja R. V, Prieto P, Jiménez J, "Influence of the milling time on the mechanical and magnetic properties of $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ alloy obtained by mechanical alloying" *KEM Trans Tech Publication*, 2008 (In Press).
- [11] Guy A.G. "Metalurgia física para ingenieros", Ed. Fondo Educativo Interamericano S.A. (1970) cap 4 pp.99-101.

CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES BASE COBRE $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ Y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ OBTENIDAS POR ALEADO MECANICO Y SINTERIZACION

Marta López^{1,*}, Valentina Ortiz¹, María E. Gómez², David Reyes², Ramalinga Mangalaraja¹, Pedro Prieto³, José Jiménez⁴

1: Dpto. Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Universidad de Concepción, Chile

2: Grupo de películas Delgadas, Departamento De Física, Universidad del Valle, Cali-Colombia

3: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Cali-Colombia

4: Departamento de Metalurgia Física, CENIM-CSIC. España.

* E-mail: marlope@udec.cl

Recibido: Nov-2008; Revisado: 10-Nov-2009; Aceptado: 05-Ene-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Las aleaciones nanoestructuradas $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ y $\text{Co}_{90}\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ presentan un grado de magnetorresistencia interesante de evaluar para múltiples aplicaciones. Las aleaciones fueron desarrolladas mediante aleado mecánico en un molino planetario bajo atmósfera de argón con tiempos de 30, 45 y 60 horas de molienda a una velocidad de rotación de 155 rpm. Las propiedades magnéticas obtenidas a 300K como función del tiempo de molienda, indican que las aleaciones Cu-Co-Ni muestran un comportamiento cercano al régimen superparamagnético. Con difracción de R-x se corroboró que la disminución de la remanencia M_s , se debe a la reducción de óxidos de cobre y al cambio de fase de Co-fcc a Co-hc. Con la consolidación de las aleaciones molidas, se observa un reforzamiento adicional de la subestructura de grano por la formación de solución sólida CuNi y por precipitación de nanopartículas o monodominios magnéticos de cobalto de tamaño menor a 1nm. Mediante MEB se observó, que las aleaciones Cu-Co-Ni en comparación con aleaciones Cu-Co muestran menor segregación de fases, atribuible a la solubilidad total del Ni en cobre.

Palabras Claves: *nanomateriales granulares, materiales magnéticos base cobre, caracterización*

Abstract

The magneto-resistant properties of nanostructured $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ y $\text{Co}_{90}\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ alloys show their interesting in candidature for multiple applications. The alloys were obtained by mechanical alloying using a planetary mill with rotational speed of 155rpm under argon atmosphere for 30, 45 and 60h as milling time. The magnetic properties obtained at 300K as a function of milling time reveals that the Cu-Co-Ni alloys show super-paramagnetism behaviour. The XRD analysis indicates that the M_s decreasing is due to the reduction copper oxide and Co structural changes from Co-fcc to Co-hc. An additional strengthening on the grain structure by alloys consolidation have the formation of CuNi solid solutions and precipitations of magnetic domains Co nanoparticles under 1nm in grain size. The SEM observation of CuCoNi alloys with the comparison of CuCo alloys shows the less phase segregation and it is attributed to the complete solubility of Ni in copper.

Keywords: *Granular nanomaterials, magnetic copper material, characterization*

1. INTRODUCCION

En la búsqueda de nuevos usos para el cobre en el campo de aleaciones nanocompuestas para aplicaciones funcionales y estructurales en dispositivos electrónicos, es que se vienen desarrollando algunas aleaciones nanoestructuradas de Cu-Co y Cu-Co-Ni (Aizawa&Zhou [1], Kihara et

al [2]). Las aleaciones $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ y $\text{Co}_{90}\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ presentan gran interés para la industria electrónica, dado que éstas manifiestan un grado de magnetorresistencia interesante de evaluar para múltiples aplicaciones, como en núcleos de contactores electromagnéticos. En los últimos años, el interés se ha centrado en aleaciones base cobre

que presenten conductividad eléctrica adecuada y la propiedad de Magnetorresistencia Gigante (MRG), es decir manifiesten una gran variación de la resistencia al ser sometidas a un campo magnético. Entre los elementos cobalto y cobre existe insolubilidad total a temperaturas inferiores a los 600K, como lo demuestra el diagrama de fases del sistema Cu-Co (ASM Handbook [3]). Sin embargo, mediante la técnica de aleado mecánico en un molino de alta energía, se ha logrado extender la solubilidad de cobalto en la red cristalina de cobre con la formación de fases de no equilibrio denominadas metaestables (Zhou et al [4]).

Con un tratamiento térmico adecuado como recocido en atmósfera inerte, es posible obtener aleaciones granulares nanométricas que están constituidas por agregados magnéticos de tamaño nanométricos embebidos en una matriz metálica conductora no magnética. La morfología, el tamaño y distribución de las nanopartículas pueden ser controladas para provocar e inducir el comportamiento magnético deseado. (Xu Fan et al [5], Lardé et al [6]). En el diseño de materiales compuestos, las partículas o inclusiones que interactúan con la matriz, deben estar en una fracción de volumen crítico, que dependen de la morfología y tamaño de estas inclusiones. En materiales nanogranulares, volúmenes de partículas por encima del valor crítico, favorecen el inicio de la coalescencia y crecimiento de inclusiones a una partícula grande, donde diversas propiedades físicas observadas en el estado nanoestructurado podrían desaparecer con el aumento de esta fracción de volumen (Aizawa&Zhou [1]). El reforzamiento de estas aleaciones Cu-Co con otros elementos solubles en cobre ha sido escasamente estudiado (Zhang et al [7]). La idea de incorporar un tercer elemento como níquel en las aleaciones $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, es estudiar como afecta este elemento de solubilidad total en el cobre con la distribución y tamaño de las partículas magnéticas base o de cobalto, y por ende conocer como varían las propiedades magnéticas de las aleaciones con el incremento del tiempo de molienda reactiva.

Por otra parte, las aleaciones granulares Cu-Co obtenidas de fundición por dispersión, muestran que la precipitación microestructural de partículas de cobalto obtenidas es función de la temperatura y del tiempo de sinterización. El cambio importante detectado por (Cerro et al [8]) en relación al incremento de la distancia de separación entre

partículas de Cu para recocidos entre 400 y 500°C se atribuye a la rápida nucleación de partículas de Co seguida de una re-disolución de átomos de Co en la matriz de cobre. Son estas dos variables como fue postulado y demostrado por (Cerro et al [8]), los factores que determinan las propiedades magnéticas y estructurales de un sistema granular.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

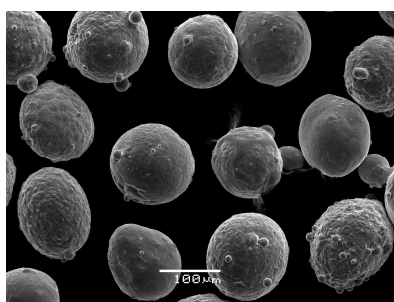
Los polvos precursores de cobre, cobalto y níquel de procedencia Alfa& Aesar, utilizados como materia prima se caracterizaron primeramente en tamaño y morfología mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB), JEOL JSM-5300, provisto de espectrometría de energía dispersada (EDS). El aleado mecánico se realizó en un molino planetario, RETSCH PM400 de alta energía. Los polvos de Cu-Co con y sin Ni, en la estequiometría requerida, se sometieron a molienda mecánica reactiva durante distintos tiempos (20, 30, 45 y 60 h), utilizando jarros y bolas de acero inoxidable, con velocidad de rotación de 155 rpm para minimizar la contaminación por el desgaste de las paredes de los jarros. Se empleó una razón de carga (peso bolas/peso aleación) de 10:1, bajo atmósfera de argón extrapuro, usando bolas de 20mm diámetro y adicionando 2-3%vol., de etilenglicol, como agente controlador del proceso. Las aleaciones molidas fueron caracterizadas en: su estructura y evolución de fases con Difracción de R-x (DRx) en un Difractómetro Bruker AXS D8 en laboratorios del CENIM, España; en su morfología, tamaño e impurezas con MEB-EDS, en su microestructura con microscopía electrónica de transmisión (MET), con Tecnai G2 F20 S-Twin, y en sus propiedades magnéticas mediante un sistema de medición de propiedades Físicas (PPMS) de Quantum Design en modo VSM, perteneciente al CENM de la Universidad del Valle.

La compactación y sinterización de los polvos prealeados molidos, en matriz para fabricar briquetas cilíndricas de 10mm Φ , se realizó en dos ciclos, unidireccionalmente en frío mediante una prensa de marca CARVER, aplicando inicialmente una carga de 12.000lb (450MPa) seguido de sinterización a 773K por 1h en atmósfera de argón. Luego, se re-compactó con carga de 17.000lb (630MPa) para finalmente sinterizar a 923K por 1 h en atmósfera de argón. Posterior a la sinterización, las muestras sólidas fueron caracterizadas mediante MEB-EDS, MET-EDS de alta resolución y en medición de microdureza HV. (Ortiz V. [9]).

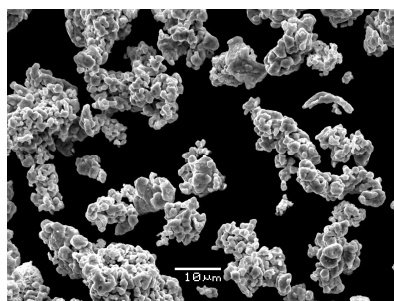
3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de Polvos precursores

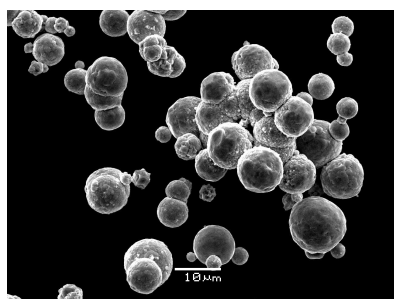
La caracterización de los polvos elementales se muestra en la Figura 1. Se observa la diferencia de tamaño y morfología entre las partículas elementales; cobre, cobalto y níquel.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Imágenes MEB de polvos precursores de procedencia Alfa&. (a) Cobre atomizado; (b) Cobalto atomizado y (c) partículas aglomeradas de Níquel atomizado.

3.1.1 Caracterización de aleaciones molidas

Se observó una mayor eficiencia del proceso de molienda para la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, en comparación con la aleación Cu₉₅Co₅, obteniéndose una reducción continua del tamaño de partícula de 31 μm (30h) a 19 μm (60h), este último tamaño considerado óptimo.

El incremento del tiempo de molienda conlleva la contaminación de impurezas provenientes en su mayor parte por desgaste de los medios de molienda. Para 60h de molienda, la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ alcanza una contaminación considerada “mínima” de 0,10% Fe y 0,016% Cr. Por el contrario, la aleación Cu₉₅Co₅ alcanza una mayor contaminación; 0,50% Fe y 0,12%Cr. Esta diferencia es atribuible al mayor desgaste inicial de bolas y paredes de jarros cuando se usan bolas nuevas. Con el uso, la superficie se recubre con una capa de aleación mayoritariamente constituida por Cu y Ni, lo que explica los resultados del análisis químico de comprobación, en los contenidos de Co y Ni, además de Fe y Cr, mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Variación tamaño partícula (%) Co, Ni, Fe y Cr en aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ como función (h) de molienda.

Aleación	Tamaño partícula (μm)	Comp. química (%pp)			
		Co	Ni	Fe	Cr
Cu ₉₀ Co ₅ Ni ₅					
20h	30-50	5,05	4,98	0,02	0,002
30h	31	4,95	4,95	0,05	0,005
45h	27	5,10	4,80	0,06	0,01
60h	19	5,00	4,75	0,10	0,016

La mayor homogeneidad y reducción de tamaño de partículas aleadas, se obtuvo para 60h de molienda.

La Figura 2, muestra la morfología y tamaño de las partículas obtenidas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅.

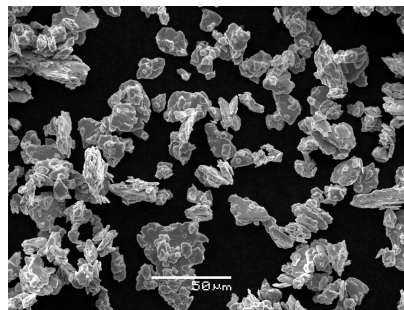


Figura 2. Imagen MEB de partículas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, con tamaño promedio de 19 μm, obtenida para 60h de molienda.

3.1.2 Análisis Difracción de Rayos-X (DRX)

La aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ mezclada manualmente (0h de molienda) presentó fases como óxidos de cobre (CuO y Cu₂O). A partir de 20 h de molienda, se

detectó que el Co experimenta un cambio parcial en su estructura cristalina de Co-fcc a Co-hcp, como consecuencia de la energía generada por deformación plástica que activa el cambio de fase. Este fenómeno observado fue corroborado con difracción de R-x, como se aprecia en los espectros de difracción de la figura 3.

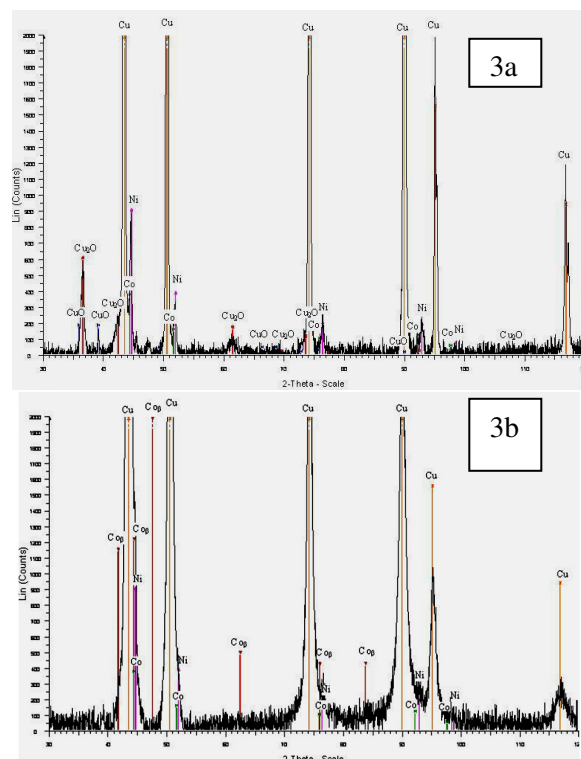


Figura 3. Espectros de Difracción de R-x obtenidos para diferentes tiempos de molienda en la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$. Fig. 3a, espectros para 0 h molienda y Fig. 3b, espectros para 60 h de molienda.

Los resultados de Difracción de R-x, revelan que en la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, desaparecen completamente los óxidos de Cu al cabo de 60 h de molienda, debido a la reducción de estos óxidos. Se observa además, el incremento de la transformación estructural de Co-fcc a Co-hcp.

3.1.3 Resultados de propiedades magnéticas

Al aplicar un campo magnético externo H , el material responde magnetizándose y orientando los momentos magnéticos en este caso en la misma dirección del campo magnético. En la figura 4, se muestran las diferentes isotermas de histéresis magnéticas realizadas a 300K para los diferentes

tiempos de molienda. Se observan las variaciones significativas de los parámetros magnéticos que entregan estas curvas. La figura 5, muestra la variación de las propiedades magnéticas para la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ como función del tiempo de molienda. La coercitividad H_C , que es la resistencia a ser desmagnetizada, incrementa gradualmente con el tiempo de molienda alcanzando el máximo para 60 horas de molienda. M_S representa la magnetización de saturación (cuando los momentos magnéticos alcanzan la máxima alineación posible), la cual es máxima al inicio del proceso de molienda y decrece gradualmente con el tiempo a medida que se acumulan tensiones residuales y defectos en las aleaciones al aumentar el tiempo de molienda. El campo máximo aplicado a las aleaciones fue de 10.000 Oe. Durante la molienda ocurren cambios de fases y de estructura, como la reducción de óxidos de Cu y cambio de Co-fcc a Co-hcp, fenómeno corroborado con DRX. Por otra parte, la magnetización remanente M_r , nos indica la cantidad de magnetización que es capaz de almacenar la aleación luego de ser sometido a un campo magnético externo y posteriormente ser retirado. Se observó que M_r no varió significativamente con el tiempo de molienda.

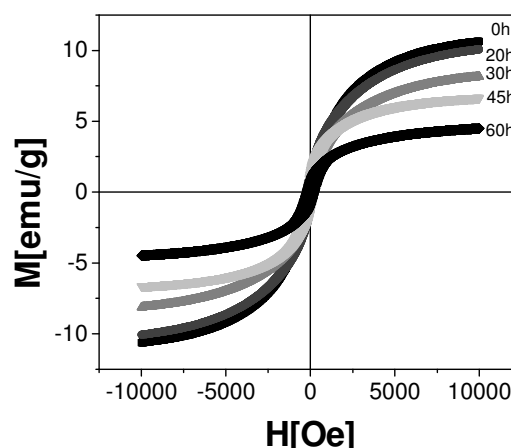


Figura 4. Isotermas de histéresis a 300K para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ a diferentes tiempos de molienda.

El aumento del campo coercitivo y la disminución de la magnetización de saturación nos muestran que existe una pérdida de energía magnética a medida que incrementa el tiempo de molienda, que aunque refina el tamaño de las partículas aleadas, simultáneamente acumula tensiones residuales aún mayores al incrementar el tiempo de molienda.

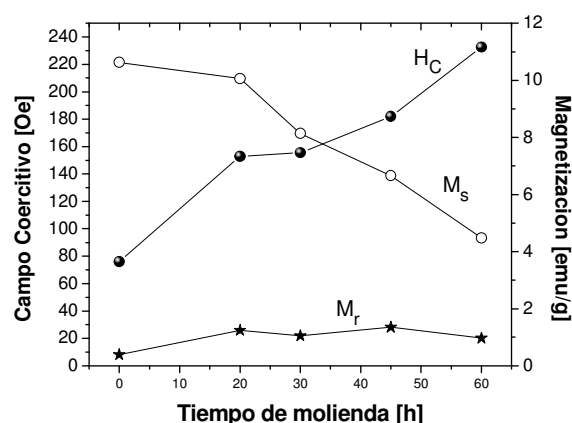
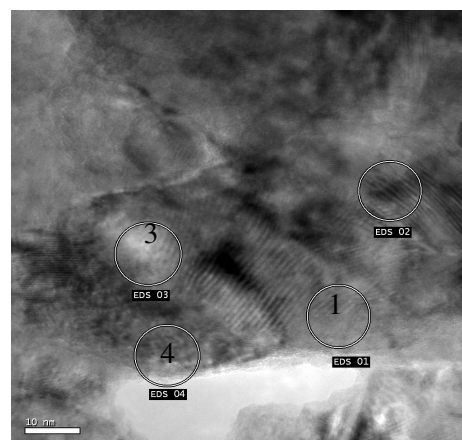


Figura 5. Variación de las propiedades magnéticas de la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ medidas a 300K como función del tiempo de molienda.

3.1.4 Caracterización microestructural MET de las aleaciones molidas.

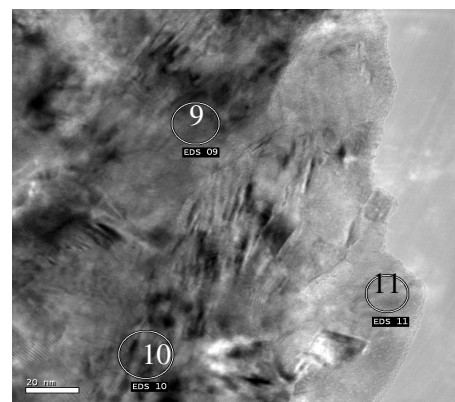
Como las aleaciones molidas para 20h mostraron mucha heterogeneidad respecto de las obtenidas para otros tiempos y por otra parte, las aleaciones con mayor homogeneidad y reducción de tamaño de partículas aleadas se obtuvieron para 45 y 60h de molienda, es que se consideró fundamental complementar la caracterización estructural para estas aleaciones mediante MET. Con la finalidad de observar y en lo posible cuantificar el grado de precipitación microestructural inducida por el aleado mecánico sin el tratamiento de sinterización, es que se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión las dos aleaciones molidas durante 60 h. La figura 6, muestra imágenes MET de ambas aleaciones molidas; $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ (Figura 6a) y de la $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ (Figura 6b), además de los análisis químicos realizados por EDS.

Los microanálisis EDS realizados a ambas aleaciones revelan que al estado de molidas, ellas dos exhiben heterogeneidad química en diferentes zonas. El Co en la aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ muestra una variación de 2-18%. El Ni y el Co en la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, muestran variaciones en Co de 77 a 93% Co, y para el Ni, una variación de 13-0%. En ambas aleaciones se detecta C y O como contaminación asociada a la descomposición del etilenglicol. En relación al Fe como contaminante, los resultados de microanálisis EDS están en concordancia con los valores medidos vía Absorción Atómica; donde sólo en la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5$ se detectó presencia de Fe.



% peso	Co	Cu	C	O	Fe
EDS 01	17,70	78,74	1,28	2,27	
EDS 03	17,88	78,33	0,69	2,71	0,36
EDS 04	27,68	62,83	2,54	6,53	0,40

(a)



% peso	Co	Ni	Cu	C	O
EDS 09	6.88	12.70	77.80	1.09	1.50
EDS 10	3.75	4.77	91.46		
EDS 11	3.80	6.95	70.61	17.61	1.01

(b)

Figura 6. (a) Imagen MET de aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ 60h molida. Tabla inferior anexa, muestra resultados EDS medidos en zona círculos marcados con números. (b) Imagen MET de aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ 60h molida. Tabla inferior anexa, muestra microanálisis EDS de elementos en zona círculos marcados con números.

3.2 Caracterización de la aleación Consolidada.

Posterior a la consolidación de las aleaciones;

compactación en frío y sinterización a 925K, éstas fueron caracterizadas en su microdureza Vickers como función del tiempo de molienda y la evolución microestructural mediante MET.

3.2.1 Microdureza de aleaciones consolidadas

Se midió microdureza Vickers en las aleaciones consolidadas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, aplicando una carga de 245,2 mN durante 5s en 10 puntos diferentes de cada muestra. La tabla 2, muestra comparativamente la variación de la microdureza promedio Vickers como función del tiempo de molienda y su respectiva conversión a MPa, que corresponde a la resistencia a la compresión.

Tabla 2. Variación Microdureza Vickers (HV), en función del tiempo de molienda en aleaciones compactas.

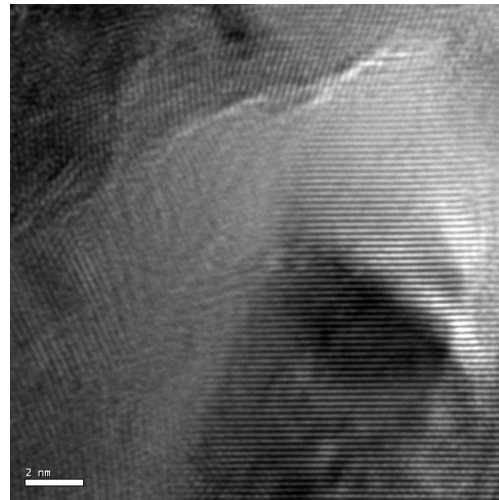
<i>Aleación consolidada</i>		<i>Microdureza (HV)(245,2mN)</i>	<i>Resistencia a la Identación (MPa)</i>
$\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$	30h	16	157
$\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$	45h	15	147
$\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$	60h	15	147
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	30h	16	157
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	45h	18	177
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	60h	21	206

De los resultados de la tabla 2, se deduce que la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, se refuerza más que la aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, como consecuencia que el Ni entra completamente en solución sólida con el cobre durante la sinterización.

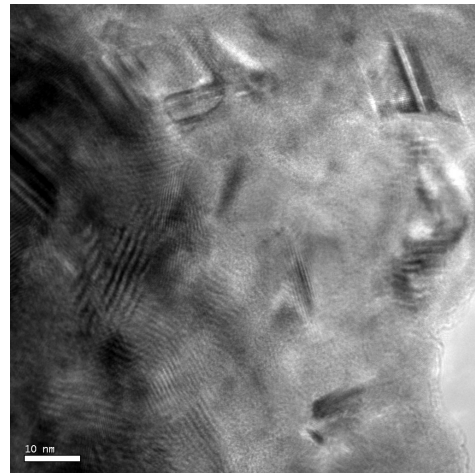
3.2.2 Caracterización Microestructural MET

El incremento de la dureza medida en las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, se atribuye a un reforzamiento adicional de la subestructura de grano por un mecanismo de precipitación de partículas nanométricas ricas en Co y por la formación de solución sólida Cu-Ni. Los perfiles de concentración de Co y Ni para varios subgranos, mostraron mayor heterogeneidad para 45h en comparación con 60h de molienda. La figura 7, muestra dos zonas de análisis de la aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ molida 45h. La distancia interplanar medida en diferentes puntos de la Figura 7 a) y 7 b) varían desde $2,540\text{\AA}$ a $2,017\text{\AA}$, valores que están en concordancia con lo aseverado por

Cerro et al.



(a)



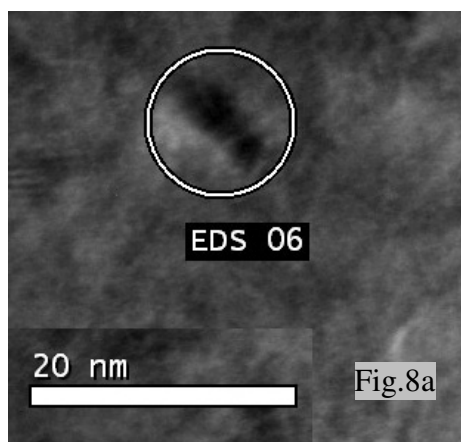
(b)

Figura 7. (a) aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ molida 45h, interplanos. (b). aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, presencia de partículas de Co, interplanos y algunas maclas de cobre remanentes.

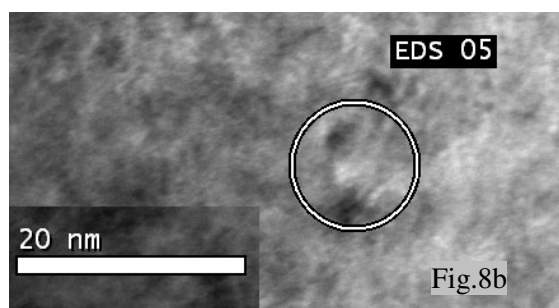
La Figura 8, muestra una estructura homogénea con Ni en matriz de cobre, con Co en proporción al 18%. El análisis microestructural realizado en diferentes zonas de la muestra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, muestra superficies lisas muy cerca del borde, con precipitados de tamaño nanométrico inferior a 1nm, y morfología nodular. La zona de análisis EDS 6 mostrada en la imagen MET de la Fig. 8 a, corresponde casi al borde de playa de la muestra, de aspecto superficial muy liso y transparente. La zona muy rica en cobalto sugiere partículas de tamaño inferior a 1nm, imposible de medir con la resolución del equipo para este estudio, Fig.8b.

En los microanálisis químicos realizados en el

estudio mediante MET de alta resolución se detectó además, la presencia de Fe en la muestra Cu₉₅Co₅, donde este elemento se encuentra en mayor % en la zona de mayor contenido en cobalto, lo que indicaría que está asociado al cobalto al ser éste un material magnético.



EDS 06	% peso
O	6.32
Co	18.49
Ni	6.33
Cu	68.84



EDS 05	% peso
O	6.21
Co	17.93
Ni	7.27
Cu	68.57

Figura 8. Dos zonas de análisis en aleación Cu₉₀Co₅Ni₅. Se observan partículas de Co en proceso de coalescencia, de tamaño 2,5 a 5 nm. Los precipitados de morfología nodular se muestran separados una distancia de 1nm.

En relación a la microdureza, los resultados indican que para la aleación Cu₉₅Co₅, no existe dependencia con el tiempo de molienda pues la microdureza se

mantiene constante. Por otro lado, la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ si muestra dependencia con el tiempo de molienda. El endurecimiento aumenta con el tiempo de molienda por cuanto el níquel al entrar en solución sólida refuerza a la matriz de cobre.

Los resultados MET dejan en evidencia que existe un mecanismo de precipitación de partículas de tamaño nanométrico de Co en ambas aleaciones. Sin embargo, no se puede atribuir el aumento de microdureza a esta nanoprecipitación, pues la medición abarca un área de tamaño micrométrico, mucho mayor que el tamaño de las partículas de precipitados o nanopartículas. De ser responsables los precipitados, la tendencia debiera ser similar en ambas aleaciones.

De algunos análisis realizados con STEM a modo de complementar el estudio, se pudo observar que la zona de análisis ricas en cobalto, no muestran picos energéticos que indiquen la presencia de nanopartículas, sino que la presencia de los tres constituyentes (Cu,Co,Ni) y estos picos descienden en forma casi homogénea, lo que indicaría que se está en presencia de una solución sólida. Además, se observó recrystalización de subgranos, atribuible a la energía acumulada por la deformación plástica que permite la recrystalización durante el proceso de sinterización.

Por último, mediante los análisis con MET, queda en evidencia que durante el AM no se alcanzó el estado de equilibrio, ya que se observa por un lado, que el cobalto y el níquel no están tan uniformemente distribuidos en la matriz, sino que también se les encuentra en la forma de algunas partículas de mayor tamaño remanentes y por otra parte, las partículas aleadas no poseen el porcentaje de elementos que se esperaba (de 5% at. en Co y Ni), aun cuando las diferencias de resultados son atribuibles a la incertidumbre normal de medición.

4. CONCLUSIONES

Mediante Aleado mecánico es posible extender la solubilidad del cobalto en cobre. Con la sinterización se logra precipitar nanopartículas de cobalto.

Con la sinterización se produce una estructura granular con precipitados de tamaño entre 2-5nm, en granos de tamaño 10-50 nm.

Algunas partículas de cobalto poseen morfología esférica y alcanzan tamaños tan pequeños del orden de 1nm, que impide su medición.

La aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ tiene un comportamiento cerca del régimen super-paramagnético, pero conservando un pequeño campo coercitivo, donde este H_c se incrementa con el tiempo de molienda de 156 a 233 [Oe], atribuible a la pérdida de energía magnética por tensiones, defectos y dislocaciones acumuladas durante el aumento del tiempo de molienda.

La magnetización de saturación (M_s) disminuye gradualmente con el tiempo de molienda como resultado del cambio de fases, cambio de estructura, reducción de fases (óxidos Cu por (CoNi), cambio FCC-Co a HCP-Co y a las tensiones residuales presentes las cuales reducen la eficiencia de la energía magnética.

El níquel se detectó mayoritariamente como CuNi en solución sólida y formando parte de escasas partículas de CoNi. El níquel en solución sólida posterior a la sinterización, produce el reforzamiento de la matriz de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICYT el soporte financiero al proyecto FONDECYT 1070498, al proyecto 2007-142 CONICYT-COLCIENCIAS, al CENM (Centro Excelencia Nuevos Materiales) de CALI y al CSIC-CENIM (Laboratorio Difracción R-X)

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aizawa T, Zhou Ch. "Nanogranular process into magneto-resistant Co-Cu alloy on the route of bulk mechanical alloying" *Materials Science and Engineering A* 285 (2000) 1-7
- [2] J.Kihara, T. Aizawa, O. Kobayashi "Repeated bulk mechanical alloying of Cu/Ag/Co systems" *Materials Transactions JIM* 37 (1997) 1497-1504.
- [3] ASM International, Handbook Vol 3, 10th edition 1992, pp140.
- [4] Zhou C., Aizawa T., Tokumitsu K., Tatsuzawa K., Kihara J., *Mater. Sci. For.* 271 (1998) 913-918.
- [5] Xu F., Tsutomu M. and Xinsheng H. "Magnetic properties of Co-Cu Metastable solid solution alloys" *Physical Review B* 69, (2004) 094432.
- [6] Lardé R., Le Breton J.M. "Influence of the milling conditions on the magnetoresistive properties of a $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0.7}\text{-Co}_{0.3})_{20}$ granular alloy elaborated by mechanical alloying". *Journal of magnetism and Magnetic Materials* 290-291(2005) 1120-1122.
- [7] Zhang Y.Q., Zhang Z.D., Xiao Q.F, Geng D.Y., Zhao X.G., Zhang W.S. and You C.Y. "Giant magnetoresistance of Co-Ni-Cu alloys produced by mechanical alloying" *Journal of Physics D: applied Physics* 36 (2003) 1159-1165
- [8] M. Cerro Vergara, J. Cezar, H. Tolentino, M. Knobel "Structural evolution of Co clusters on $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ upon annealing" *Physica B* 320 (2002) 143-145.
- [9] Ortiz V. Tesis Ing. de Materiales, Concepción (Chile) Universidad de Concepción, 2008.

ALEACIONES EUTECTOIDES ZINC-ALUMINIO + 2 - 6% DE PLATA COMO ANODOS DE SACRIFICIO

Laura A. Hernández-Alvarado ¹, Luis S. Hernández ^{2*}, Gabriel Torres ³

1: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

2: Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

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

* E-mail: hersal@uaslp.mx

Recibido: Nov-2008; Revisado: 10-Jun-2009; Aceptado: 18-May-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Se evaluaron las propiedades electroquímicas de aleaciones ZnAlAg, en las que manteniendo la proporción eutécticoide (Zn-22 % en peso (°/p) Al), se añaden contenidos de plata de 2, 4 y 6°/p, con la finalidad de que puedan ser empleadas como ánodos de sacrificio. Estas aleaciones presentan excelentes propiedades mecánicas, entre ellas su comportamiento superplástico. Los parámetros evaluados fueron: el suministro de corriente, la evolución del potencial de trabajo y la morfología de disolución, en un procedimiento con control galvanostático; y la evolución de los potenciales polarizados del cátodo y del ánodo, y la densidad de corriente catódica, en un procedimiento sin control galvanostático. Aunque los valores de varios de los parámetros anteriores fueron satisfactorios, los dos procedimientos muestran claramente que los ánodos de estas aleaciones se pasivan en agua de mar artificial. Sin embargo, un tratamiento de homogeneización a las estructuras de colada iniciales, produce un desempeño adecuado de los ánodos galvánicos en una salmuera de NaCl 0,5 M, sin pasivación y eliminando la exfoliación presente en la estructura de colada.

Palabras Claves: Aleaciones Zn – Al, Protección Catódica, Ánodo de Sacrificio, Suministro de Corriente del Ánodo

Abstract

The electrochemical properties of ZnAlAg alloys were evaluated in order to use them as sacrificial anodes. In these alloys, the eutectoid proportion (Zn-22 wt % Al) was maintained; only different contents of 2, 4 and 6 wt % silver were added. These alloys exhibited excellent mechanical properties, among them, their superplastic behavior. The evaluated parameters were: current capacity, working potential evolution and dissolution morphology in a galvanostatic-controlled procedure; evolution of the cathodic and anodic polarized potentials and cathodic current density in a procedure without galvanostatic control. Although the values of several of the above mentioned parameters were satisfactory, the two procedures clearly showed that the ZnAlAg anodes passivated in artificial sea water. However, a homogenization treatment applied to the initial as-cast structures originated an appropriate performance of the galvanic anodes in a NaCl 0,5 M brine, without passivation and without the exfoliation showed in the as-cast structure.

Keywords: Zn – Al Alloys, Cathodic Protection, Sacrificial Anode, Anode Current Capacity

1. INTRODUCCIÓN

La protección catódica es uno de los medios prácticos más efectivos para reducir a cero la velocidad de corrosión de estructuras metálicas, enterradas o sumergidas, en medios acuosos [1]. El potencial y corriente de protección pueden obtenerse de la unión con materiales metálicos mucho más activos que el que se pretende proteger. En las pilas galvánicas así formadas, los materiales metálicos más activos actúan como ánodo, "sacrificándose" en beneficio del metal que se desea proteger y que

actúa de cátodo. Las exigencias del proceso ponen de manifiesto que solamente las aleaciones de zinc, magnesio y aluminio pueden ser consideradas como materiales prácticos para ánodos de sacrificio. Las aleaciones comerciales base aluminio tienen alta eficiencia y mayor capacidad eléctrica que los ánodos comerciales de zinc, es decir, suministran una mayor carga eléctrica por kg de material disuelto. Sin embargo, presentan el problema de que deben incluir elementos químicos activadores que eviten la pasivación del electrodo en varios

electrolitos, entre ellos, el agua de mar, debido a la formación de capas compactas de óxidos sobre su superficie [2]. Entre estos elementos activadores se encuentran el In, Pb, Sn, Ga y, en algunos casos, hasta Hg, que afectan el ecosistema marino [3].

De acuerdo a lo anterior, las aleaciones Zn-Al parecen una opción atractiva para, eventualmente, sustituir a las actuales aleaciones de Al. Respecto a esto, la normativa del electrodo de zinc más comúnmente usado en agua de mar [4] señala un máximo contenido de Al de 0,5°/p. Mayores contenidos de Al sólo se han empleado en aleaciones Zn – 15°/p Al, utilizadas como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica, pero por corriente impresa [5]. El objetivo de este trabajo fue determinar la posibilidad de que aleaciones Zn-Al de composición eutécticoide (Zn-22 °p Al), a las que se añaden contenidos de plata de 2, 4 y 6 °/p, puedan ser empleadas como ánodos de sacrificio. Desde el punto de vista mecánico, la adición de Ag a la aleación eutécticoide Zn-Al produce un refinamiento de grano que incrementa la velocidad de deformación para máxima superplasticidad [6]. La superplasticidad es la propiedad más conocida y llamativa de estas aleaciones, aunque la determinación de su efecto en los ánodos de sacrificio se vería limitada solo al considerar los costos económicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones se prepararon con metales de alta pureza que fueron fundidos en un crisol de grafito en atmósfera libre, y vaciadas en moldes cilíndricos de acero, obteniendo lingotes de 19,5 cm de altura y 1,2 cm de diámetro. Mediante espectrofotometría de absorción atómica se determinó su composición química exacta, la que se presenta en la Tabla 1, junto con la composición de otros materiales utilizados como referencia en las determinaciones de suministro de corriente. Una parte de los lingotes fundidos fue calentada a 350°C por diferentes tiempos, a fin de obtener una estructura homogeneizada, exenta de dendritas, lo que se consiguió al cabo de 96 horas. En lo sucesivo, se hará referencia a los materiales evaluados mediante la identificación que aparece en la Tabla 1. Para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, el número indica el porcentaje nominal de Ag (2, 4 ó 6%); mientras que la letra hace referencia a la condición de la microestructura: C para colada y H para homogeneizada. Zn CGG y Al 6063 corresponden al tipo de Zn (Continuous Galvanizing Grade) y a la

aleación de aluminio 6063, respectivamente.

La evaluación de estas aleaciones como ánodos de sacrificio se hizo mediante dos procedimientos, uno

Tabla 1. Composición química de los materiales metálicos evaluados en el ensayo con control galvanostático (% en peso).

Material anódico	Al	Zn	otro
2C, 2H	27,9	69,7	Ag 2,4
4C, 4H	26,5	70,0	Ag 3,5
6C, 6H	33,6	60,6	Ag 5,8
Zn CGG	0,228	bal	0,035 Pb
Al 6063	98,9	—	Mg 0,7 Si 0,4

con control galvanostático y otro sin él. En el primer caso, el suministro de corriente (*sc*) se obtuvo de acuerdo a los procedimientos y criterios establecidos en la norma DNV RP B401 [7], a distintas densidades de corriente. Para ello se maquinaron cilindros de 50 mm de largo por 10 mm de diámetro de las tres aleaciones, con las dos microestructuras: colada y homogeneizada. Cada cilindro de prueba se introducía en un recipiente cilíndrico de acero (celda), que tenía un área al menos 20 veces mayor al área del ánodo que se evaluaba, que se llenaba con agua de mar artificial (*ama*, pH = 8,2) o una solución 0,5 M de NaCl (pH=7,0) como electrolitos. A través del electrolito se hizo burbujear aire durante todo el tiempo del ensayo. En la figura 1 se aprecia el dispositivo montado *ex profeso* para las determinaciones de *sc*. Después del periodo total del ensayo (96 horas), a los cilindros se les retiraron los productos de corrosión. El *sc*, en A-h/kg, se calculó utilizando la expresión:

$$sc = \frac{Q1000}{W} \quad (1)$$

donde *Q* es la corriente total descargada en amperios – hora y *W* es la pérdida de peso del cilindro en gramos. *Q* se calcula utilizando la diferencia en peso de los cátodos de los culombímetros de la Figura 1 y la ley de Faraday.

Los valores de *sc* obtenidos de esta forma, se compararon con los correspondientes a muestras de zinc de alta pureza (CGG) y de la aleación de Al 6063, utilizados como referencia, que se determinaron simultáneamente con las determinaciones de las aleaciones ZnAlAg. También simultáneamente se hizo seguimiento de la evolución del potencial de trabajo de los materiales

ensayados. Después de las mediciones de pérdida de peso, algunos cilindros seleccionados fueron cortados longitudinalmente, recibiendo esta superficie una preparación metalográfica para observarla en el microscopio electrónico y descubrir la morfología de disolución.

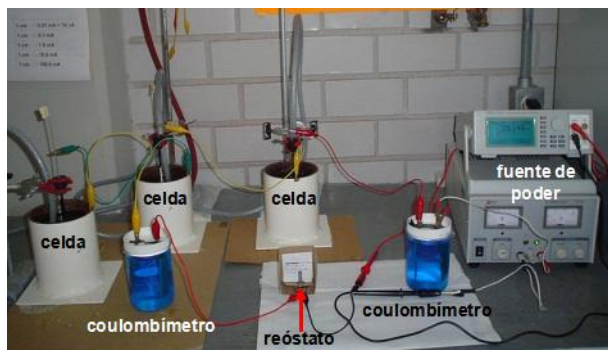


Figura 1. Disposición experimental en las determinaciones del suministro de corriente.

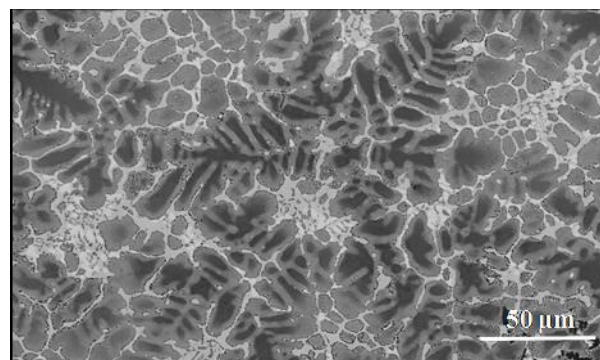
En el procedimiento sin control galvanostático, se polarizaron catódicamente, en *ama*, muestras rectangulares de acero al carbono, con un área expuesta de 12,5 cm², acoplándolas a ánodos cilíndricos de las aleaciones ZnAlAg a través de una resistencia externa de 150 Ω . El área de los cátodos permaneció constante en todos los experimentos, mientras que las dimensiones de los ánodos se modificaron, para obtener distintas proporciones de área ánodo/cátodo (A_a/A_c). El *ama* se mantuvo en condiciones estáticas y no se renovó a lo largo del experimento. Se observó la evolución de los potenciales polarizados, del cátodo y del ánodo, respecto al electrodo de calomelano saturado (ecs), durante 100 días. También se hizo seguimiento de la densidad de corriente catódica, la cual se calculó a partir de la caída de potencial a través de la resistencia y del área expuesta del cátodo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

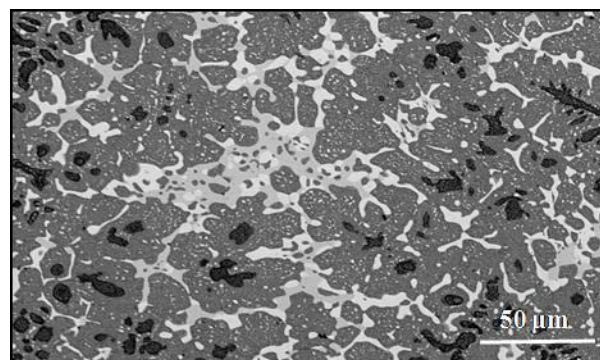
3.1 Microestructura de las Aleaciones

En la Figura 2 se muestran microestructuras de las aleaciones con 4 y 6 % de Ag. Estas fotografías se obtuvieron en el MEB con la técnica de electrones retrodispersados, de acuerdo a la cual, las fases o mezclas de fases con zinc y plata aparecen brillantes, debido a su mayor peso atómico, y las correspondientes al aluminio, más oscuras. Las microestructuras de colada de las aleaciones con 2 y 4 % de Ag son casi idénticas presentando una morfología dendrítica con segregación

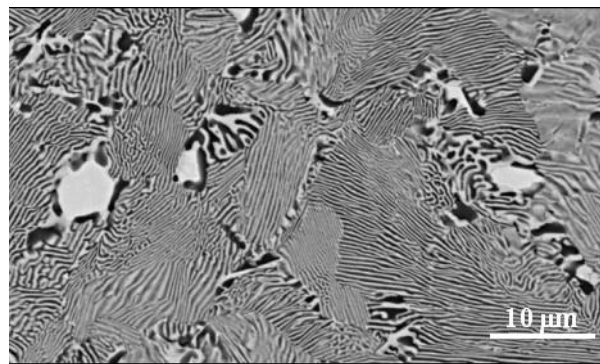
interdendrítica (Figura 2a). La aleación con 6 % de Ag presenta un aspecto muy distinto (Figura 2b), en este caso las zonas interdendríticas aparecen con una microestructura muy fina de partículas nodulares claras y oscuras íntimamente mezcladas. También aparecen partículas o áreas negras en cuyo interior se pueden ver, a mayor magnificación, partículas blancas finamente dispersas. Este aspecto es debido al efecto refinador de grano de la plata, que a contenidos menores no se manifestó, y que es responsable del excelente comportamiento superplástico exhibido por esta aleación [6].



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Microestructuras de las aleaciones Zn-Al: de colada (a) 4 % Ag, (b) 6 % Ag; homogeneizada (c) 4% Ag.

Por el contrario, la microestructura de las aleaciones homogeneizadas es muy semejante (Figura 2c), consistiendo en la mezcla eutectoide ($\alpha + \eta$), en la clásica forma de laminillas alternadas muy finas, más partículas de la fase ϵ (AgZn_3) que aumentan en tamaño y cantidad al hacerlo el contenido de Ag, de acuerdo al diagrama de fases correspondiente.

3.2 Procedimiento con Control Galvanostático

3.2.1 Suministro de corriente de los ánodos

El aspecto superficial de los cilindros al término de los 4 días del ensayo, inmediatamente después de extraerlos de la celda, aparece en la Figura 3. Es notable como en los ensayos en *ama* (Figura 3a), las aleaciones ZnAlAg, de colada u homogeneizadas, aparecen cubiertas por abundantes productos blancos voluminosos, en algunos casos agrietados. Los cilindros de Al 6063, no mostrados, también estaban cubiertos por una capa de productos blancos, menos voluminosos que los de las aleaciones. En la solución de NaCl (Figura 3b), el Zn aparece levemente descostrado, y la superficie de las muestras de colada de las aleaciones ZnAlAg con un descostrado en capas relativamente gruesas longitudinales, que puede clasificarse como exfoliación (2C y 4C en la Figura 3b); mientras que la superficie de las aleaciones ZnAlAg homogeneizadas (4H en la Figura 3b) tenía una apariencia uniforme, con apenas algunos productos blancos adheridos. La superficie del Al 6063 (no mostrada) en NaCl no presentó productos de corrosión aparentes. Debe señalarse que la presencia de las capas de productos blancos en las aleaciones ZnAlAg en *ama*, en principio, puede limitar el acceso del electrolito a la superficie metálica y disminuir su pérdida de peso, protegiéndolas, en un proceso que puede clasificarse como pasivación. En el caso de la solución de NaCl, no existen estas capas pasivantes y el ataque resulta ser más severo, por lo que los valores de suministro de corriente fueron bajos, debido a que el *sc* es inversamente proporcional a la pérdida de peso del ánodo, como indica la ecuación (1).

La Tabla 2 presenta los promedios de los valores de *sc* con su respectiva desviación estándar (σ), el porcentaje de eficiencia electroquímica (ϵ) y los valores del potencial a circuito abierto del ánodo (E_{corr}), antes de la aplicación de la corriente externa. Los valores de *sc* determinados en *ama*, tanto para microestructuras de colada como homogeneizadas, son muy semejantes entre sí, a pesar de los distintos

contenidos de Ag, y mayores a los determinados en la solución de NaCl, lo que indica una mayor agresividad del electrolito de NaCl y/o ausencia de pasividad. Solo en las determinaciones en la solución de NaCl y muestras de colada se observa que al aumentar el porcentaje de Ag, aumenta el valor promedio del *sc*.

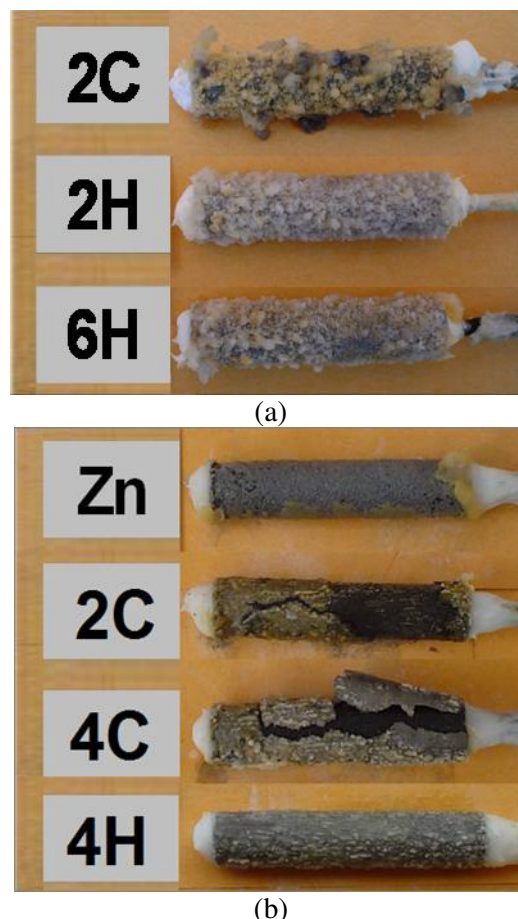


Figura 3. Aspecto superficial de las muestras de colada inmediatamente después del ensayo de *sc*: (a) en *ama* y (b) solución de NaCl 0,5 M.

Al comparar los valores de *sc* obtenidos de las dos microestructuras ensayadas en NaCl, queda claro que en todos los casos, los valores de *sc* de las microestructuras homogeneizadas fueron ligeramente mayores a los de colada, excepto para la aleación con 4% de Ag en *ama*. Como ya se mencionó, la microestructura homogeneizada no presentó exfoliación en la solución de NaCl, por lo que, al parecer, es más resistente a su acción; si bien, para las aleaciones de 6% Ag, la mejoría es mínima, pues los valores de *sc* son prácticamente iguales y de los 6 cilindros de colada ensayados, solo 1 exhibió exfoliación. Otro aspecto interesante

es que los valores de sc de las aleaciones homogeneizadas son superiores a los del zinc, de 806 A-h/kg, por lo que podrían utilizarse como ánodos galvánicos en solución de NaCl. La norma DNV RP B401 señala como valores típicos de sc , para ánodos base zinc, 750 – 780 A-h/kg. No

obstante, la decisión sobre una posible utilización de estas aleaciones como ánodos de sacrificio en NaCl, dependerá de consideraciones económicas, tomando en cuenta el costo extra de los elementos de aleación y el tratamiento de homogeneización, respecto a los ánodos de zinc en estado de colada.

Tabla 2. Valores promedio de suministro de corriente (sc) y su desviación estándar (σ); eficiencias (ε) y potenciales a circuito abierto (E_{corr}) de los materiales anódicos ensayados.

Agua de mar artificial					NaCl 0,5 M			
MA ^a	sc (A-h/kg)	σ	ε (%)	E _{corr} (mV _{ecs})	sc (A-h/kg)	σ	ε (%)	E _{corr} (mV _{ecs})
2C	1215 (8) ^b	100	86	- 1013	866 (3)	34	61 ^c	- 1011
2H	1257 (5)	41	89	- 972	960 (3)	37	68	- 981
4C	1278 (8)	76	93	- 1013	897 (3)	51	65 ^c	- 1009
4H	1240 (3)	60	90	- 975	1127 (3)	52	82	- 979
6C	1258 (9)	47	83	-1000	1080 (6)	195	71 ^c	-1009
6H	1333 (3)	146	88	- 978	1086 (3)	114	72	- 981
Zn CGG	809 (5)	1	99	- 1030	806(3)	1	98	- 1031
Al 6063	1663 (3)	113	56	- 782	1849 (3)	38	82	- 732

a: Material Anódico

b: Número de muestras ensayadas

c: Presentaron exfoliación

Para el caso de la aleación de Al 6063, al no contar con una aleación apropiada que contuviera elementos químicos activadores, se utilizó ésta como referencia, pero fue una alternativa inapropiada, ya que exhibió un comportamiento pasivante. La validez de estas determinaciones la proporcionan las determinaciones para cilindros de zinc CGG, que no presentaron capas de productos de corrosión al final del ensayo, que en todos los casos han mostrado valores repetitivos, prácticamente sin dispersión, y eficiencias electroquímicas cercanas al 100%, no importando el tipo de electrolito utilizado. La composición del Zn CGG es muy similar a la de los ánodos tipo I [8] utilizados comercialmente.

3.2.2 Potencial de Trabajo y Morfología de la Disolución

En la Figura 4 se comparan valores seleccionados, representativos, de la variación de los potenciales de trabajo de las aleaciones ZnAlAg, en los dos electrolitos, con los correspondientes a los ánodos de Zn y Al en *ama*. El valor inicial, al tiempo cero, corresponde al E_{corr} . Los valores para los días 1 a 4, corresponden a los potenciales registrados al final de cada periodo de 24 horas y el valor para el día 5, realmente es un valor leído poco tiempo después de

terminado el ensayo, sin paso de corriente, por esta razón es que en la figura el potencial disminuye en este registro. Nótese como los valores para los dos cilindros de Zn no rebasan los – 1000 mV_{ecs}. Enseguida, los valores de las aleaciones homogeneizadas de los ensayos en NaCl, no rebasan los – 950 mV_{ecs}; mientras que los valores de las mismas aleaciones en *ama*, no rebasan los –850 mV_{ecs} y los valores de la aleación de colada con 6% de Ag, rebasan los –700 mV_{ecs}.

Esta aleación ZnAl-6Ag, representa fielmente el comportamiento general de las microestructuras de colada en *ama*, con potenciales que se elevan al aumentar la densidad de corriente, alcanzando máximos que enseguida se verá que son inaceptables, al final de los periodos 3 y 4; mientras que sus variaciones en la solución de NaCl, en todos los casos, no rebasaron los – 950 mV_{ecs}. Al comparar los valores de los potenciales de trabajo para las aleaciones homogeneizadas en NaCl, con los correspondientes a las aleaciones en estado de colada, se concluye que los valores de la condición homogeneizada son notablemente menos nobles, lo que indicaría que la homogeneización disminuye la polarización en las condiciones de trabajo. Son evidentes los valores de E_{corr} más nobles de las muestras homogeneizadas de la Tabla 2.

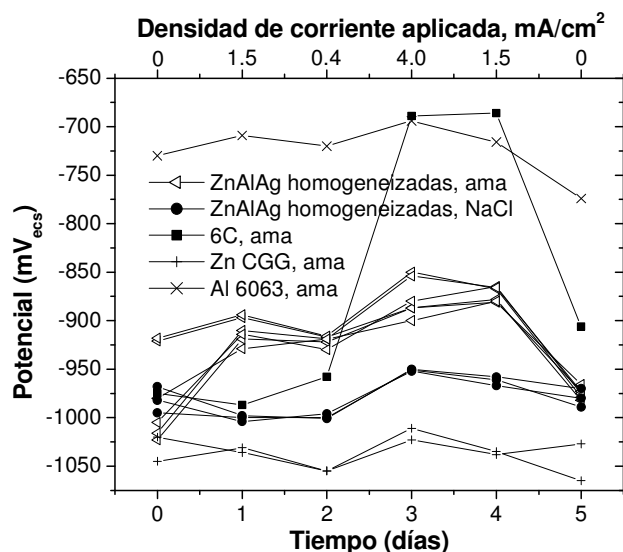


Figura 4. Comparación de la variación de los potenciales de trabajo de dos electrodos de Zn CGG y uno de Al, con los potenciales de las aleaciones ZnAlAg. El valor para el día 5 realmente es un valor leído poco tiempo después de terminado el ensayo, sin paso de corriente.

Es bien conocido, que los ánodos comerciales son formulados para presentar solo una ligera polarización en la mayoría de las condiciones de exposición, el potencial de operación debe aproximarse al potencial a circuito abierto y cualquier diferencia substancial (> 50 mV) se considera preocupante [9,10]. De acuerdo a los valores del potencial a circuito abierto registrados para las aleaciones ZnAlAg, de alrededor de -1000 mV_{ecs}, ninguno de los ensayos muestra que las aleaciones ZnAlAg puedan utilizarse como ánodos galvánicos en *ama* para una protección completa. Dicha protección si pudiese alcanzarse en la solución de NaCl. Esta elevación o ennoblecimiento de los potenciales de trabajo de las aleaciones en *ama*, constituye la segunda evidencia de un comportamiento pasivo. Nuevamente, un hecho que da validez a los resultados presentados, es el potencial del Zn, con variaciones muy pequeñas, despreciables, a circuito abierto o cerrado, no importando el electrolito en que se ensaye.

La morfología de la disolución se evalúa examinando el borde longitudinal de los ánodos. El área de ataque sobre los ánodos de Zn CGG, con mayor *sc* y reproducibilidad, fue relativamente más plana, con solo algunas picaduras abiertas poco profundas. En contraste, las aleaciones ZnAlAg muestran un mayor número de picaduras, más profundas, y evidencia de descostramiento, esto es, pérdida mecánica del material. El descostramiento

del material del ánodo frecuentemente es resultado del socavamiento en picaduras, como el que se observa en la Figura 5. En esta figura aparece una disolución de la fase blanca interdendrítica rica en Zn, por debajo del borde de la muestra, permaneciendo las dendritas oscuras ricas en Al. Esta situación equivale a corrosión intergranular, que ha sido descrita como potencialmente mucho más dañina [5].

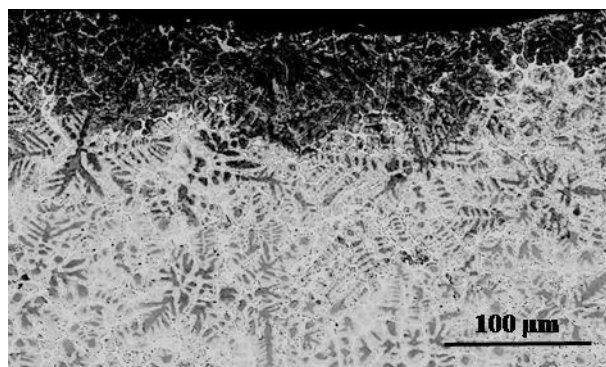


Figura 5. Corte longitudinal de ánodo con 2% de Ag después del ensayo de suministro de corriente en *ama*.

La morfología de disolución observada en *ama* para las aleaciones ZnAlAg, debería conducir a bajos valores de suministro de corriente. Sin embargo, éstos son elevados y mayores, en todos los casos, a los obtenidos en la solución de NaCl. Es de suponerse que, en *ama*, la aparición de picaduras profundas, descostramiento y disolución interdendrítica se presentaron en las primeras horas del ensayo, a las bajas densidades de corriente, y que, posteriormente, con la solución más concentrada y mayores densidades de corriente, se produjo el depósito de películas pasivantes, a las que se deben los elevados valores de *sc*.

3.3 Procedimiento sin Control Galvanostático

La Tabla 3 resume información sobre este procedimiento. De los 4 pares galvánicos ensayados, el cátodo del par 0,38-2C fue el único que no presentó herrumbre al cabo de los 100 días de ensayo, aunque a las 172 horas se detectaron depósitos blancos sobre su superficie. Estos depósitos también aparecieron en los cátodos de los otros pares galvánicos ensayados (0,75-2C y 0,38-4C) después de la aparición de herrumbre. La cantidad de herrumbre en los cátodos se incrementó con la relación A_d/A_c . La superficie de los ánodos se cubrió con productos blancos voluminosos, similares a los que presentaron en el experimento

con control galvanostático (Figura 3). Sin embargo, éstos se encuentran en menor cantidad y cubren menos superficie anódica, lo cual sugiere que la formación de estos depósitos está influenciada por la cantidad de corriente que provee el ánodo al cátodo.

Tabla 3. Características y resultados de los pares galvánicos evaluados en el ensayo sin control galvanostático.

I_d^a	Rel. A_a/A_c	A_g (%)	A_a^b (cm^2)	Tiempo hasta herrumbre (h)	Tiempo hasta depósitos blancos (h)	Tiempo hasta i_{ee}^c (h)
0,38-2C	0,38	2	4,71	–	172	1500
0,60-2C	0,60	2	7,85	1535	116	2000
0,75-2C	0,75	2	9,40	44	200	2000
0,38-4C	0,38	4	4,71	216	262	300

a: Identificación, microestructuras de colada

b: El área catódica permaneció constante e igual a 12,5 cm^2

c: Densidad de corriente de estado estacionario

El potencial de los cátodos (E_c) de los 4 pares galvánicos se desplazó, desde los primeros minutos de contacto con el ánodo, a valores dentro del rango de protección catódica ($E_c < -770$ mV_{ecs}), y continuó disminuyendo hasta alcanzar valores cercanos a -1000 mV_{ecs}.

Posteriormente presentó variaciones, pero durante todo el ensayo estuvo en la zona de protección. Sin embargo, al final de éste era posible detectar la presencia de herrumbre, a simple vista, en la superficie de todos los cátodos de acero, con excepción del par 0,38-2C. Este par fue el que presentó el comportamiento más estable, alcanzando un aparente estado estacionario a las 200 horas, con ligeras variaciones alrededor de los -960 mV_{ecs}, el más negativo de los cuatro, hasta el final del ensayo.

La tendencia general que exhibieron las curvas de variación de la densidad de corriente del cátodo (i_c) vs el tiempo de inmersión (no mostradas), fue de disminución continua de i_c con el tiempo hasta alcanzar valores prácticamente constantes (aparente estado estacionario), que es similar a lo reportado por otros autores [11,12] y se atribuye a una progresiva polarización por concentración de oxígeno y formación de depósitos calcáreos. Los pares galvánicos con una relación (A_a/A_c) igual a 0,38 presentaron las menores i_c , en comparación con las otras relaciones ensayadas, correspondiendo al par 0,38-2C el valor más bajo. Por lo tanto, puede suponerse que los productos catódicos de estos pares

fueron los más eficientes en limitar la disponibilidad y transporte de oxígeno, lo cual se vio reflejado en una menor i . La comparación de las superficies de los cátodos, en el microscopio electrónico de barrido, confirmó que el cátodo del par 0,38-2C tenía los depósitos calcáreos más compactos, que cubrían toda la superficie; mientras que en los cátodos de las restantes relaciones A_a/A_c , los depósitos calcáreos dejaban huecos o zonas sin recubrir que permitieron el libre acceso del oxígeno. Además, como ya se señaló, este par galvánico exhibió el potencial más negativo de los 60 a los 100 días. Son varios los autores [9,13,14] que han informado que los depósitos calcáreos formados a menores i_c son más protectores que aquellos formados a mayores i_c . No se sabe exactamente la causa de este comportamiento, solo se menciona que es debido a alguna propiedad intrínseca del depósito calcáreo: mayor resistividad, mayor coherencia, química específica, etc.

Al graficar los valores de E_c vs i_c se obtiene una representación que suele denominarse diagrama de decaimiento E_c vs i_c . La Figura 6 presenta los diagramas de decaimiento para los pares galvánicos 0,38-2C (protección efectiva del cátodo después de 100 días), 0,38-4C y 0,75-2C (cátodo con mayor herrumbre después de 100 días), junto con un diagrama esquemático obtenido de más de 150 experimentos de este tipo [11]. El diagrama para el par 0,60-2C fue muy semejante al 0,75-2C y no se muestra. En el diagrama esquemático, E_c vs i_c presentan una mutua dependencia en línea recta (región 2), con tal que la resistencia total del circuito (R_t) y el potencial del ánodo (E_a) se mantengan constantes con el tiempo. Este comportamiento se ha confirmado para sistemas protegidos catódicamente en mediciones de campo y de laboratorio.

Las desviaciones de la línea recta de las regiones 1 y 3 (figura 6d), indican que R_t o E_a variaron con el tiempo en estos periodos. La región 1, correspondiente a la activación del ánodo, sólo dura unos minutos. Las indicaciones de 17 y 71 días se tomaron del texto del trabajo [11]. Se espera que al final de la región 3 se encuentre el valor de la corriente de mantenimiento (corriente para mantener protegido al cátodo por largo tiempo). La pendiente de la línea recta fue el producto de la resistencia total del circuito por el área del cátodo, y la ordenada al origen, E_a . Este procedimiento (parámetro de la pendiente) constituye la alternativa

de diseño de sistemas de protección catódica más aceptada, lo que ha originado una nueva norma [15], afirmándose que su aplicación producirá muchos beneficios, como por ejemplo, la reducción del 32 % del peso de los ánodos para estructuras con

dimensiones típicas [16]. Si se desea una rápida y efectiva polarización, deberá elegirse una pendiente apropiada para alcanzar una corriente inicial elevada de polarización y, por lo tanto, un depósito calcáreo protector.

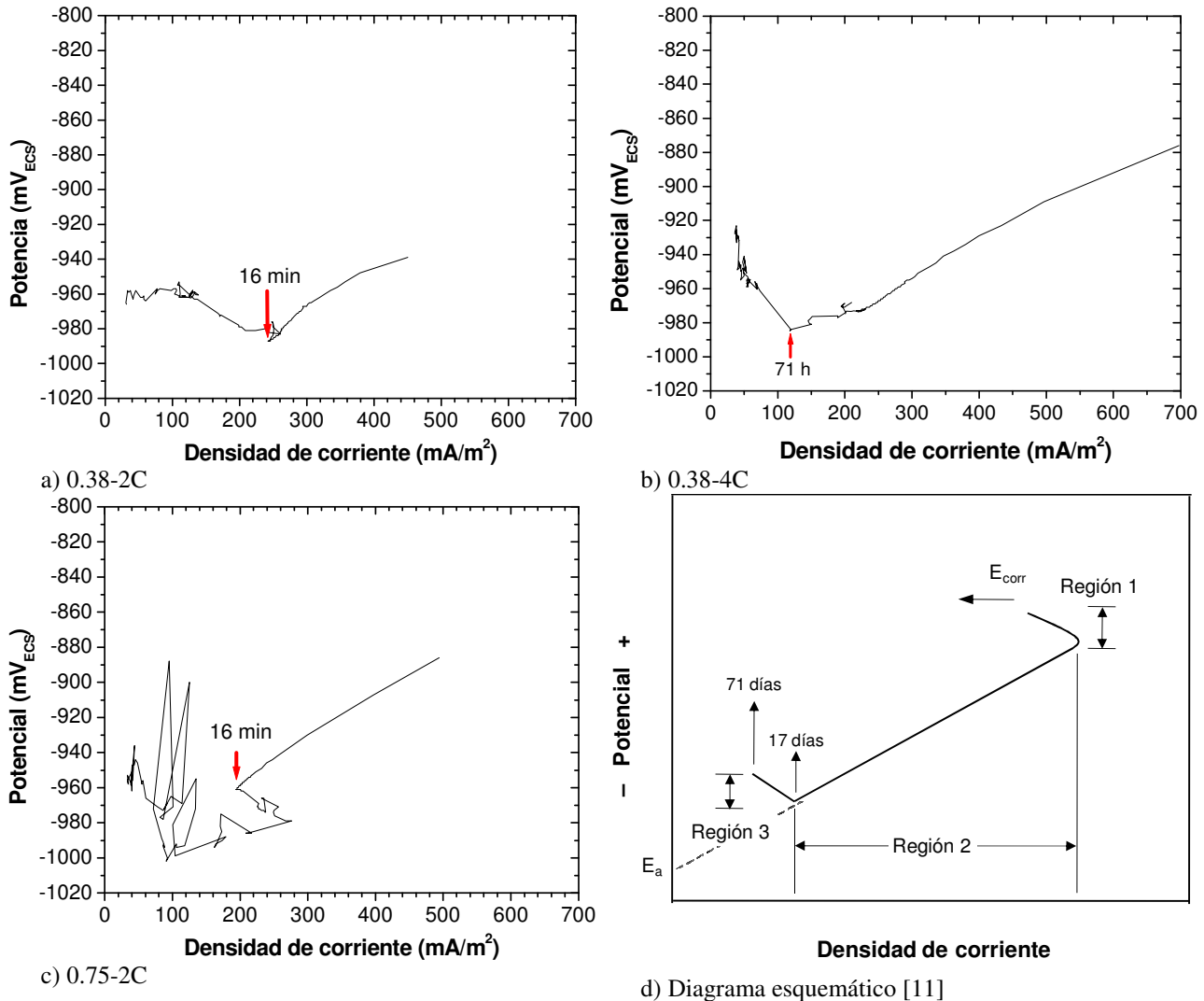


Figura 6. Diagramas E_c vs i_c para 3 de los pares galvánicos estudiados y diagrama esquemático.

Al comparar los diagramas de decaimiento E_c vs i_c , obtenidos para los pares galvánicos ensayados mediante este procedimiento, con el diagrama esquemático, se observa que no existe región 1 y la región 3 no está bien definida. Al principio del ensayo (extremo superior derecho de los diagramas), el potencial y la densidad de corriente disminuyen con el tiempo formando una línea recta. Todos los diagramas E_c vs i_c obedecieron estrictamente esta tendencia durante ~ 16 minutos, pues hasta este

tiempo los datos tienen la misma pendiente. Posteriormente, se presenta una desviación del comportamiento recto, con excepción de la tendencia mostrada por el par 0,38-4C hasta las 71 horas, que ha sido considerada recta por algunos autores [17]. Al comparar los diagramas para los pares 0,38-2C y 0,38-4C, este último se parece más al diagrama esquemático y, sin embargo, este par presentó herrumbre a las 216 horas del ensayo, mientras que el primero no la presenta al cabo de

100 días, por lo que la forma del diagrama no es concluyente para determinar la eficiencia de la protección catódica.

Al no especificar el método del parámetro de la pendiente, por cuanto tiempo se deben registrar los valores de E_c e i_c , ni durante cuanto tiempo debe mantenerse la dependencia en línea recta entre ellos, surge la pregunta de si la protección catódica del par 0,38-2C será de larga duración. Para responder a esta pregunta es preciso examinar la Figura 7, que presenta la evolución de E_c y E_a con el tiempo. En esta figura se aprecia que los valores de E_c exhiben variaciones muy pequeñas (hasta los 63 días los valores son prácticamente constantes), mientras que E_a se fue ennoblecendo (aproximadamente 70 mV a los 100 días) y como consecuencia de esto, la diferencia entre ambos potenciales fue disminuyendo. Ya que una característica fundamental de un ánodo galvánico es que no se modifique apreciablemente su potencial en circuito cerrado, es previsible que el cátodo del par 0,38-2C presente herrumbre. En ensayos en los que se logra la protección catódica efectiva [17], a pesar de que se presenta una dispersión considerable en los valores de los parámetros, persiste la relación recta E_c vs i_c , el potencial del ánodo no se modifica apreciablemente y la diferencia entre E_a y E_c es de ~ 100 mV; para sistemas en los que la dispersión es pequeña, E_a permanece prácticamente constante y $E_c - E_a \sim 300$ mV.

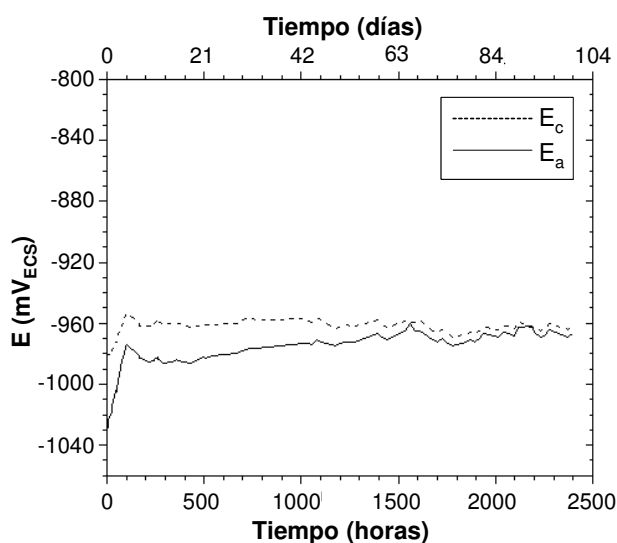


Figura 7. Diagrama E_c y E_a vs tiempo de inmersión para el par galvánico 0,38-2C.

Representaciones similares a la Figura 7, para los otros pares galvánicos, muestran el mismo

comportamiento. En conclusión, las alteraciones en la forma de los diagramas E_c vs i_c y el ennoblecimiento de E_a de todos los sistemas evaluados en el ensayo sin control galvanostático, confirman el hecho de que las aleaciones ZnAlAg se pasivan en agua de mar artificial, como se observó anteriormente en el ensayo con control galvanostático.

4. CONCLUSIONES

1. Las aleaciones Zn-Al de composición eutectoide (Zn-22%Al), a las que se añadieron contenidos de plata de 2, 4 y 6 % en peso, no deben ser empleadas como ánodos de sacrificio en agua de mar artificial, debido a que los productos de corrosión se adhieren a sus superficies y dificultan el contacto de las aleaciones con el electrolito (pasivación).
2. No existió una diferencia notable entre los valores de suministro de corriente de las aleaciones ZnAlAg homogeneizadas y de colada, determinados en agua de mar artificial.
3. Debido a la ausencia de exfoliación y registro de mayores valores de suministro de corriente, se puede afirmar que la homogeneización resultó benéfica para las aleaciones ZnAlAg, ensayadas en la solución de NaCl. Además, la homogeneización disminuye la polarización en las condiciones de trabajo, por lo que estas aleaciones podrían utilizarse como ánodos de sacrificio en salmueras de NaCl 0,5 M.
4. En el procedimiento de polarización por acoplamiento galvánico de los cátodos de acero y ánodos de las aleaciones ZnAlAg, los parámetros registrados presentan valores o comportamientos aceptables, que no corresponden a la protección efectiva de los cátodos y no permiten establecer un criterio de selección para una protección catódica apropiada, ni aun después de 100 días de ensayo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa de Inmersión a la Ciencia, convenio C05-PIFI-10-13.13, el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] Uhlig HH, *Corrosión y Control de Corrosión*, Bilbao (España): URMO, S.A. de Ediciones,

- 1975, p. 200-215.
- [2] Guillén MA, “Tendencias en Protección Catódica”. En: Andrade MC, Feliu S (eds), *Corrosión y Protección Metálicas*, Vol. II. Madrid (España): Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, p. 107-132.
 - [3] Despic AR, *J. Appl. Electrochem*, 1976, **6**, 527-534.
 - [4] Norma ASTM B 418-88, *Standard Specification for Cast and Wrought Galvanic Zinc Anodes*, Vol 02.04, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
 - [5] Brousseau R, Arnott M, Baldock B, *Corrosion*, 1995, **51**, 639-644.
 - [6] Casolco SR, Negrete-Sánchez JJ, Torres-Villaseñor G, *Materials Characterization*, 2003, **51**, 63-67.
 - [7] Práctica Recomendada RP B401, *Cathodic Protection Design, Appendix A: Recommended Practice for Accelerated Laboratory Testing of Sacrificial Anode Materials with the Objective of Quality Control*, Oslo (Noruega): Det Norske Veritas, 1993.
 - [8] Norma ASTM B 852, *Standard Specification for Continuous Galvanizing Grade (CGG) Alloys for Hot-Dip Galvanizing of Sheet Steel*, Vol 02.04, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
 - [9] Sherwood L, “Sacrificial Anodes”. En: Sheir LL, Jarman RA, Burstein GT (eds), *Corrosion, Vol. 2, Corrosion Control*, 3rd ed. Oxford (Inglaterra): Butterwood Heinemann, 1994, p. 10:29-10:55.
 - [10] De Nooyer J, “Performance Evaluation of Sacrificial Anodes as an Element of a Quality System for Cathodic Protection”. En: Ashworth V y Googan C. (eds), *Cathodic Protection Theory and Practice*, 1st ed. West Sussex (Inglaterra): Ellis Horwood Limited, 1993, p. 211-232.
 - [11] Wang W, Hartt WH, Chen S, *Corrosion*, 1996, **52**, 419-427.
 - [12] Hartt WH, Chen, S, Townley DW, *Corrosion*, 1998, **54**, 317-322.
 - [13] Humble RA, *Corrosion*, 1948, **4**, 358-362.
 - [14] Leeds SS, Cottis RA, *JCSE*, 2004, **9**, paper 3.
 - [15] Norma NACE RP0176-94, *Corrosion Control of Steel-Fixed Offshore Platforms Associated with Petroleum Production*, Houston (EE.UU.): NACE International, 1994.
 - [16] Hartt WH, Lemieux E, “A Principle Determinant in Cathodic Protection Design of Offshore Structures: The Mean Current Density”. En: *CORROSION/99*. Houston (EE.UU.): NACE, 1999, trabajo N° 627.
 - [17] Chen S, Hartt WH, Wolfson S, *Corrosion*, 2003, **59**, 721-732.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATRICES ORGÁNICAS E INORGÁNICAS CONTENIENDO PIGMENTOS NATURALES.

Daniel Fernández-Quiroz¹, Salomón R. Vázquez-García^{1*}, N. Flores-Ramírez², G. Luna-Bárcenas³
O. Gutiérrez-Arriaga¹.

1: Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). Morelia, México.

2: Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, UMSNH. Morelia, México.

3: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, CINVESTAV. Querétaro, México.

* E-mail: rvgarcia@zeus.umich.mx

Recibido: 14-Ene-2009; Revisado: 12-Mar-2010; Aceptado: 17-Jun-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

El presente trabajo de investigación evalúa la incrustación del ácido carmínico (AC) en matrices de oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) y de SiO₂. Se describe la caracterización de películas delgadas de PSOH/AC y SiO₂/AC, a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), espectroscopia infrarroja y RAMAN. Se percibe que a concentraciones inferiores al 0,2% en peso de AC se favorece de manera considerable su integración y se generan películas de coloración homogénea y transparentes. A consecuencia del bajo peso molecular de la matriz M_w=3800 la terminación en grupos hidroxilo se manifiesta como un factor importante para las interacciones polímero-AC; por su parte, el estudio por FTIR presentó corrimientos de las bandas características (3300 cm⁻¹) respecto del PSOH. Los resultados por MEB para el sistema SiO₂/AC sugieren la interacción de los grupos silanoles con la molécula de AC.

Palabras Claves: Oligoestirenos, dióxido de silicio, Ácido carmínico.

Abstract

This research work evaluates the embedding of carminic acid (AC) on hydroxyl-terminated oligostyrene matrixes (PSOH) and SiO₂. It describes the characterization of thin films of PSOH/AC and SiO₂/AC through scanning electron microscopy (SEM), Infrared and Raman spectroscopy. It shows that at concentrations below 0.2% by weight of AC it significantly favors integration and color films generated uniform and transparent. As a result of low molecular weight matrix M_w = 3800 hydroxyl terminated groups appears as an important factor for polymer-AC interactions, the study by FTIR presented shifts in the characteristic bands (3300 cm⁻¹) for the PSOH. The results by SEM for the system SiO₂/AC suggest that interactions of silanol groups with AC molecules are present.

Keywords: Oligostyrenes, silicon dioxide, carminic acid.

1. INTRODUCCIÓN

El color es conocido como un fenómeno físico asociado a las múltiples combinaciones de la luz. Al respecto, el color se asocia con los materiales colorantes, que pueden dividirse en tintes y pigmentos; por lo cual, es importante advertir que un colorante presenta un tamaño de partícula pequeño, buena solubilidad en diferentes solventes, posee una estructura amorfa, y tiene la capacidad de absorber luz; por el contrario, los pigmentos presentan un tamaño de partícula más grande, son insolubles en solventes polares y dispersan la luz [1].

El uso de pigmentos está siendo cada vez más restringido, debido tanto a su toxicidad y riesgos cancerígenos como por su alto precio y labilidad. A

partir de lo anterior, es de gran importancia que los pigmentos sean confinados para evitar su agresión a la salud, así como su degradación [1].

Uno de los colorantes que presenta mejores características tecnológicas y de mayor aplicación, es el ácido carmínico (AC), extraído de la grana cochinilla o *dactylopius coccus* del nopal. Este puede actuar como tinte (sólido), o como pigmento (líquido); no posee toxicidad, sin embargo, manifiesta un bajo grado de estabilidad ante diversos factores ambientales. En este último sentido, el presente estudio tiende a solventar esta problemática de nivel ambiental y económico, que se presenta con el uso de pigmentos y colorantes. Este pigmento posee la capacidad de disolverse fácilmente en solventes polares como el agua, etanol

y metanol, además de presentar alto porcentaje de disolución en algunos solventes no polares como el tetrahidrofurano (THF) [2].

Recientemente, se ha estudiado la posibilidad de incrustar pigmentos orgánicos dentro de una matriz híbrida, lo que permitiría proporcionar al pigmento mejores propiedades, tales como resistencia ante condiciones ambientales, mayor tiempo de vida media y atenuar su efecto de contacto directo con los seres vivos [3-4].

De acuerdo a estudios anteriores se conoce la afinidad entre poliestireno (PS) y el dióxido de silicio (SiO_2) como materiales híbridos, y en los cuales se puede inferir su interacción con el AC, debido a los grupos funcionales presentes en el pigmento [5].

El PS es un polímero orgánico que presenta grupos aromáticos que pueden interactuar con estructuras aromáticas provenientes de otras especies químicas. Este polímero posee temperatura de transición vítrea de 100°C , se disuelve en solventes no polares, presenta transparencia y resistencia ante la luz ultravioleta (UV). Si bien, este polímero presenta interacción con el ácido carmínico, debido a los grupos aromáticos presentes en ambos compuestos, esta unión podría darse con mayor fuerza si se obtiene un oligómero de PS (oligoestireno), que tenga una terminación de grupos hidroxilos (OH) en su cadena [6].

El SiO_2 es un compuesto que presenta grupos silanoles (OH) en su etapa inicial hacia la gelación, lo cual dispersa y/o disuelve al ácido carmínico. Este polímero inorgánico posee un alto grado de dureza, porosidad, resistencia mecánica y fusión, así como estabilidad térmica y resistencia a solventes ácidos y básicos, a la corrosión y al desgaste [7].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Procedimiento de síntesis

La síntesis del oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) se realizó mediante polimerización en solución, en la que se utilizó una relación molar entre los reactivos: estireno (St)/AIBN/2-mercaptanoetanol (2MeOH) 25/0.54/2; donde el 2MeOH se utilizó como agente de transferencia de grupos OH, y como solvente se utilizó tolueno. Esta reacción se llevo a cabo con flujo de nitrógeno constante, a una temperatura de 60°C , y agitación constante de 300 rpm, durante un tiempo de 6 hrs. Posteriormente se procedió a la

purificación del PSOH, para esto el oligómero se precipitó en metanol, se secó en estufa a $T=65^\circ\text{C}$ y con vacío de 8.5 in de Hg, durante un tiempo de 12 hrs. Este proceso se realizó un par de veces, para lograr obtener un PSOH de mayor pureza.

Para la incrustación del pigmento en este oligómero, fue necesario realizar una disolución del mismo en un solvente afín a ambos componentes, siendo el THF el que mejores resultados presentó. De esta manera, se procedió a disolver 4×10^{-3} g. de AC en THF, para integrarla con una solución PSOH/THF. Este proceso permaneció en agitación constante de 300 rpm durante 3 hrs. Finalmente se secó a 70°C durante 15 horas, obteniéndose como producto una película delgada.

La síntesis del polímero inorgánico SiO_2 , se realizó mediante el proceso Sol-gel, con una relación molar Tetraetilortosilicato (TEOS)/AGUA/ETANOL 1/16/4 y ácido nítrico como catalizador (0.2 mL). La temperatura de síntesis fue de 60°C en baño de aceite, con agitación constante de 1200 rpm durante una hora.

Una vez finalizada la reacción y antes de permitir la gelación, se procedió a integrar una solución previamente preparada de AC con etanol (similar al solvente utilizado en el proceso sol-gel) con relación molar 0.004/2. En estas condiciones se mantuvo agitación y temperatura constante de 60°C , durante 30 min. Para la gelación, se mantuvo una temperatura de 60°C y en reposo, esto durante 36 horas. El secado o envejecimiento se llevo a cabo a 100°C por 14 horas desde temperatura ambiente con velocidad de calentamiento lento en un horno *isotemp vacuum oven modelo 282*.

2.2 Caracterización

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El equipo que se utilizó para esta técnica es un MEB JEOL modelo JSM5800 IV.

2.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La distribución de peso moleculares $\overline{M}_n$ y $\overline{M}_w$, así como el índice de polidispersidad (IP) del oligómero de PSOH se registró en un GPC Waters 1525, Binary HPLC. Se utilizó THF para el proceso de disolución (aproximadamente 20 hrs).

2.2.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros arrojados por FTIR, se registraron en un espectrómetro FTIR Tensor 27 Bruker, como referencia interna se formaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) con las muestras analizadas.

2.2.4 Espectroscopia y Microscopía RAMAN

Los espectros registrados por RAMAN, se obtuvieron a partir de RAMANFLEX 400, de PERKIN ELMER. Las micrografías se obtuvieron a un aumento de 40x.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La solución orgánica de PSOH, presentó transparencia, de consistencia homogénea y con baja viscosidad; y para su concentración se utilizó un Rotavapor. Así, se obtuvo un PSOH en forma de fibras disperso (Figura 1).

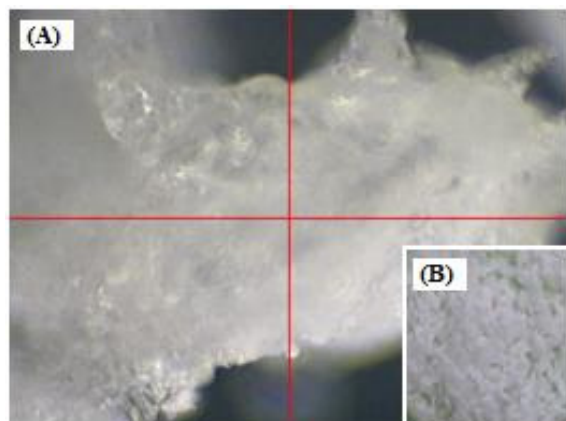


Figura 1. Oligómero de PSOH: (A) Microscopía óptica de RAMAN; (B) Imagen real.

El peso molecular de PSOH, se obtuvo mediante GPC. Se registró una curva unimodal, que dio como resultado una distribución de pesos moleculares $M_n=2622$ g/mol y $M_w=3811$ g/mol; el índice de polidispersidad (IP) obtenido para este oligómero es de 1.45. Estos resultados indican la presencia de oligómeros de muy bajo peso molecular, con la posibilidad de generar una prevalencia de su función OH.

La microscopía óptica a través de RAMAN, del PSOH/AC (Figura 2) muestra la presencia de AC sobre la matriz de PSOH (Figura 2A). Así también se observa una alta dispersión del AC sobre películas de PSOH (Figura 2B).

Las películas formadas mediante el proceso sol-gel a partir de silanoles/AC, se obtuvieron en 5 días, observándose la formación de películas con un alto grado de dispersión del AC (Figura 3).

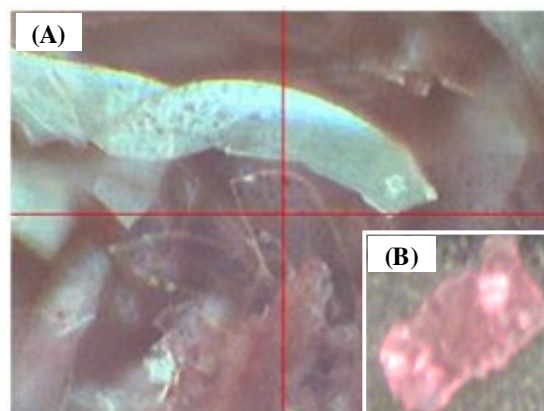


Figura 2. Sistema PSOH/AC: (A) Microscopía óptica por RAMAN; (B) Imagen real.

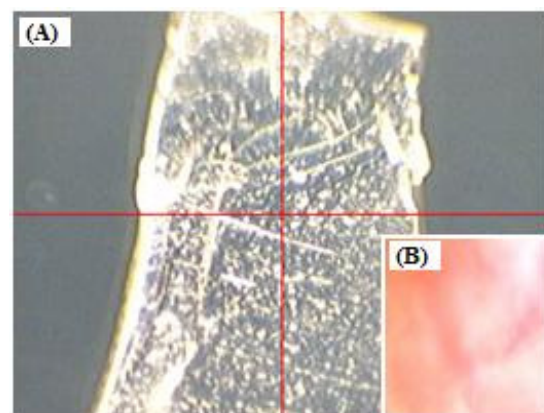


Figura 3. Sistema SiO₂/AC: (A) Microscopía óptica por RAMAN; (B) Imagen real.

El sistema SiO₂/AC fue caracterizado mediante MEB. La figura 4 muestra la interacción que existe entre los componentes de este sistema. La figura 4A muestra la existencia de una fase homogénea con disgregados interconectados a lo largo de la superficie del SiO₂. Al existir una mayor ampliación (Figura 4B) se aprecia con mayor detalle la estructura del disgregado y de la matriz de SiO₂. Se percibe que estos son discontinuos y su longitud transversal máxima es de 20 ± 7 μm aproximadamente.

Debido a la presencia de un número considerable de aglomerados, se requirió llevar a cabo un análisis químico puntual (a magnificación de 250x) obtenido a partir de MEB. A partir de este análisis, aplicado tanto en la matriz como en el aglomerado de la muestra SiO₂/AC, es posible deducir la presencia de carbono (elemento presente en el pigmento orgánico) en 11 y 17 %Wt, respectivamente. La diferencia de 6 %Wt del carbono entre los sistemas analizados, permite aludir que existe una

considerable interacción entre la matriz inorgánica y el pigmento orgánico, en virtud de que el AC se encuentra en ambas fracciones y que los disgregados observados son producto del secado.

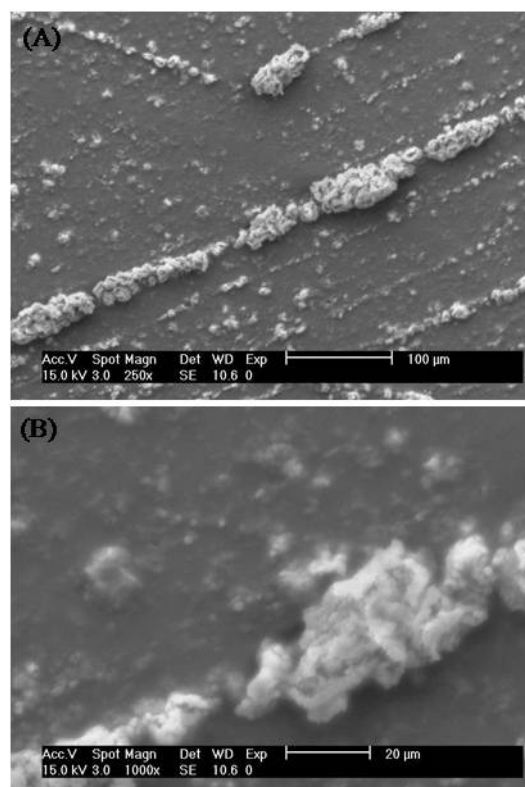


Figura 4. Imagen en MEB de: (A) SiO₂/AC a 250x y (B) 1000x.

Los resultados por FTIR son mostrados en la figura 5, y corresponden a muestras de PSOH con 2% en peso de AC. En el espectro (A) se presentan las señales características de la molécula de AC: OH a 3307 cm⁻¹, C=O a 1656 cm⁻¹ y aromáticos a 1452 cm⁻¹. En el espectro (B) se observan las señales características del PSOH/AC, donde se aprecia un corrimiento de banda del grupo OH, producto de las interacciones PSOH-AC; en el gráfico (C) se presenta el espectro de PSOH, misma que presenta como grupos característicos, los CH (3025 cm⁻¹), CH₂ (2848 cm⁻¹) y el grupo aromático, con la particularidad de tener presente también el grupo OH en el rango los 3400 cm⁻¹. Finalmente en el gráfico (D) se puede observar la presencia de los grupos característicos del poliestireno PS.

En la figura anterior se puede advertir de manera general la presencia de los grupos OH en el caso del oligoestireno sintetizados a partir del 2MeOH, así como también las señales características del AC. Ambas señales se integran en el espectro (B), dando

como resultado una amplia integración entre grupos funcionales característicos.

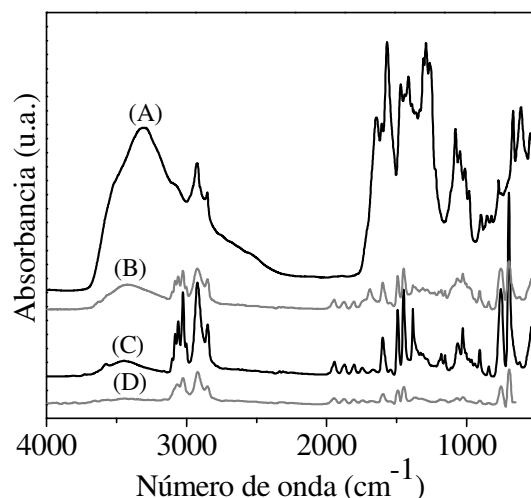


Figura 5. Espectroscopia en FTIR de (A) AC, (B) PSOH/AC, (C) PSOH y (D) PS.

Adicional a la información generada por FTIR, la espectroscopia RAMAN, corrobora la presencia de los grupos OH (Figura 6).

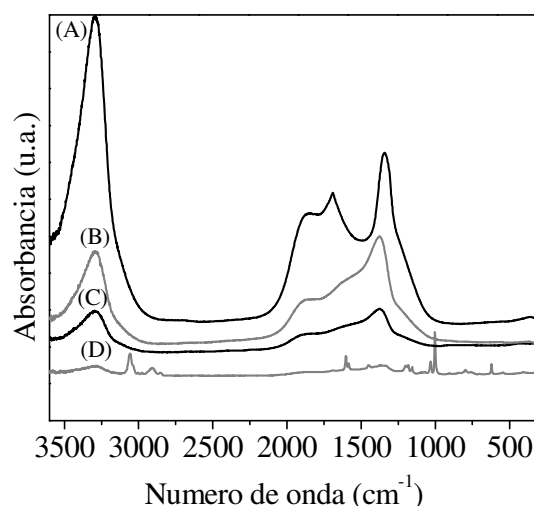


Figura 6. Espectroscopia RAMAN: (A) SiO₂/AC; (B) PSOH/AC; (C) AC y (D) PSOH.

4. CONCLUSIONES

Mediante observación directa y por microscopía óptica se pudo valorar que a concentraciones menores al 2% en peso de AC existe amplia integración en los sistemas PSOH/AC y SiO₂/AC. Obteniéndose materiales transparentes y con colación homogénea. Esta característica analizada mediante FTIR, muestra que PSOH de bajo peso molecular tiene la posibilidad de interactuar con

AC. Esta situación también es evidente en el caso del sistema SiO_2/AC analizada mediante espectroscopia RAMAN.

5. AGRADECIMIENTOS

Al personal que labora en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV del IPN- Unidad Querétaro). Al Ing. Remedios Cisneros del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM-UMSNH).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kuehni R. G. *Color: An Introduction to Practice and Principles*. New York (EE.UU.): Editorial John Wiley & Sons, Inc., 2004, p. 106.
- [2] Rasimas J. P. and G. J. Blanchard. *A Study of the Fluorescence and Reorientation Dynamics of Carminic Acid in Primary*. Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, Michigan (EE.UU.), 1995, p. 824-1322.
- [3] Cañamares M., García J., Domingo C. y Sánchez S. J. *Vib. Spect.* 2006; 40: 161-167.
- [4] Diaz L., Luna G., González J. y Vorobiev Y. *J. of sol-gel Sci. and Tech.* 2005; 33: 261-267.
- [5] Perro A. *Synthèse et valorization de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface controlées*. Tesis doctoral Bordeaux (Francia): L'Université Bordeaux 1, 2006.
- [6] Odian G. *Principles of polymerization*, 4ta Ed. New York (EE.UU.): Wiley-Interscience 2004, p. 302-304.
- [7] Brinker C.J. & G.W. Scherer. *Sol-Gel science: The physics and Chemistry of sol-gel processing*. San Diego (EE.UU.): Editorial Academic Press, Inc., 1990, p. 1-16, 235-280.

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES 0,8% PD/TIO₂ SOL-GEL USADOS EN REACCIONES DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA

Alba N. Ardila Arias

Grupo de Investigación en Química Básica y Aplicada a Procesos Bioquímicos, Biotecnológicos y Ambientales, Facultad de Ciencias Básicas Sociales y Humanas, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia

E-mail: anardila@elpoli.edu.co, albanellya@gmail.com

Recibido: 15-Ene-2009; Revisado: 02-Dic-2009; Aceptado: 25-Ene-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

Se caracterizó por una amplia gama de técnicas fisicoquímicas muestras seleccionadas del catalizador 0.8% Pd/TiO₂ sol-gel fresco y usado en reacciones de hidrodechloración catalítica de tetracloroetileno en fase líquida con hidrogeno puro en presencia de NaOH bajo condiciones de reacción moderadas. El objetivo del trabajo fue conocer las propiedades fisicoquímicas del catalizador que le permitieron tener un alto desempeño catalítico e identificar los efectos producidos por las condiciones de la reacción sobre dichas propiedades. Los resultados indican que el método de síntesis y de pretratamiento utilizados para preparar el catalizador, permitieron obtener un material mesoporoso, con un área superficial relativamente alta, débilmente hidroxilado con acidez tipo Lewis, con una fase activa moderadamente dispersa y con especies de Pd⁰ y Pd²⁺ en la superficie. No obstante, las caracterizaciones realizadas al catalizador usado revelan ciertos cambios como: disminución en el área específica, aumento de la acidez superficial, presencia de algunos compuestos orgánicos, disminución de la dispersión y con ello el aumento en el tamaño de las partículas de paladio. Sin embargo, algunas características como la estructura cristalina del soporte, el contenido metálico, la forma de las partículas de paladio y sus estados de oxidación permanecieron casi constantes.

Palabras Claves: técnicas fisicoquímicas, catalizador 0.8% Pd/TiO₂, sol-gel, hidrodechloración, tetracloroetileno.

Abstract

Selected samples of fresh and used 0.8% Pd/TiO₂ sol-gel catalyst were characterized by a wide range of physicochemical techniques. This catalyst was used in reactions of hydrodechlorination of tetrachloroethylene in the liquid phase, with pure hydrogen, in the presence of NaOH, under mild conditions. The purpose was to study the physical and chemical properties of the catalyst which enabled a high catalytic activity and identify the effects of the reaction conditions on these properties. The results indicate that the method of synthesis and pre-treatment used to prepare the catalyst helped to obtain a mesoporous material, with a relatively high surface area, weakly hydroxylated with type Lewis acidity and with Pd⁰ and Pd²⁺ superficial species. However, the characterizations of the used catalyst showed some changes, such as: decrease in surface area, increase in surface acidity, the presence of some organic compounds, decrease in dispersion and, thereby, increase in the size of palladium particles. However, some features like the crystalline structure of the support, the metal charge, the shape of palladium particles and their oxidation states remained almost constant.

Keywords: physicochemical techniques, 0.8% Pd/TiO₂ sol-gel catalyst, hydrodechlorination, tetrachloroethylene.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos organoclorados ligeros constituyen uno de los tipos de contaminantes atmosféricos y acuíferos que más preocupación han despertado en las últimas décadas, pues incluyen una gran cantidad

de productos tóxicos para el ser humano, cuya velocidad de degradación en suelos y aguas es baja, lo que agrava sus efectos. Estos compuestos una vez en la atmósfera, contribuyen a la degradación de la capa de ozono estratosférico, al calentamiento global del planeta y a la formación del smog

fotoquímico, además de efectos directos sobre la salud de los seres vivos cuando están presentes en el agua [1-3].

Dada la toxicidad de estas sustancias, el método de tratamiento más adecuado es la destrucción química. Con la hidrodechloración catalítica en fase líquida, se han obtenido muy buenos resultados, lográndose degradar completamente diferentes tipos de estos contaminantes. Este método consiste en hacer reaccionar el compuesto organoclorado con hidrógeno, produciéndose hidrocarburos ligeros (aprovechables por combustión o como materia prima) y cloruro de hidrógeno, fácilmente eliminable por absorción con álcalis. No obstante, para que esta técnica sea aplicable, se debe disponer de un catalizador muy activo y resistente al envenenamiento por HCl, además de diseñar el equipo para que el aprovechamiento de hidrógeno sea máximo, evitando así el encarecimiento del proceso [4,5].

Entre los catalizadores estudiados en las reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida, los más usados son los de hidrotratamiento, de níquel y de metales preciosos como platino, rutenio, rodio y paladio soportados sobre alúmina, titania, sílice y carbón activado [6-9]. No obstante, algunas investigaciones realizadas han demostrado que los catalizadores de paladio soportado sobre alúmina y titania son los más activos y selectivos en este tipo de reacciones, sin embargo, en las mismas investigaciones se ha reportado que después de cierto tiempo de reacción los catalizadores se desactivan [10-14]. Se ha especulado que la actividad y desactivación de los catalizadores de paladio durante el curso de las reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida se puede deber a varios factores como: número y clase de especies de paladio presentes, variables de preparación del catalizador (sal precursora, tratamientos térmicos y reductivos) tipo y naturaleza del soporte, carga y dispersión del metal, temperatura de la reacción, solvente y donador de hidrógeno utilizados y presencia de ciertas sustancias en el medio de reacción como el HCl producido, la base adicionada o las sales formadas por la adición de dichos álcalis, entre otros [15-21]. No obstante, para comprender realmente el comportamiento catalítico de estos materiales en el ambiente de la reacción, se hace necesario conocer

sus características fisicoquímicas antes y después de usarlos en la misma, sólo así se podría establecer relaciones entre sus propiedades fisicoquímicas y su desempeño catalítico, así como también, esclarecer las causas de su desactivación, proporcionando de esta manera la clave para la predicción de las propiedades catalíticas de un catalizador óptimo para las reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida.

En el presente estudio, se reportan los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a muestras seleccionadas del catalizador 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel fresco y usado. Estos materiales se ensayaron en reacciones de hidrodechloración catalítica de tetracloroetileno (71.5 mM) en fase líquida en metanol y una concentración inicial de NaOH igual a 12.06 mM con hidrógeno puro, bajo condiciones moderadas de reacción, obteniéndose un 94% de conversión del compuesto organoclorado en tan solo 10 minutos. Es importante, resaltar que con este catalizador, el tetracloroetileno fue degradado completamente a etileno, sin la formación de algún producto organoclorado intermediario. Los resultados y detalles de este estudio se encuentran publicados en [1,22]. El objetivo del presente estudio es conocer las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores que le permitieron tener un alto desempeño catalítico e identificar los efectos producidos por las condiciones de la reacción sobre dichas propiedades.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del soporte TiO₂ sol-gel

El soporte de titania se sintetizó por el método sol-gel, según el procedimiento reportado en [1,22], para lo cual se partió de una suspensión de 22.9 mL de butanol y 9.12 mL de butóxido de titanio, y se ajustó el valor del pH de la síntesis a 9.0 adicionando hidróxido de amonio, posteriormente para iniciar la etapa de hidrólisis y condensación se adicionó 11.5 mL de agua. En el proceso sol-gel, la temperatura de calcinación es una variable potencialmente importante a la hora de remover las moléculas orgánicas del producto final y completar la cristalización, ya que una baja temperatura de calcinación (> 600°C), podría no ser suficiente para transformar todos los titanatos amorfos en fase cristalinas [1,22]. Por lo tanto, el soporte sol-gel obtenido se calcinó en aire estático hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2 Preparación del catalizador 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel

Para la preparación del catalizador 0.8% Pd/TiO₂ sol-gel, se utilizó el método de impregnación húmeda incipiente del soporte previamente sintetizado, usando una solución de acetyl acetato de paladio en acetona [1,22]. Posteriormente, el catalizador sintetizado se calcinó a 300°C en aire y luego se redujo en flujo de H₂/N₂ al 5% hasta 300°C durante una hora a 2°C/min, con el fin de obtener paladio metálico.

2.3 Caracterización del catalizador 0.8% Pd/TiO₂ sol-gel

Muestras seleccionadas de catalizadores frescos y usados se caracterizaron por una amplia gama de técnicas fisicoquímicas como titulación de masas, espectroscopía de absorción atómica (AAS), quimisorción de H₂, adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂), análisis termogravimétrico (TGA-DTG), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃), espectroscopía infrarroja de NH₃ y CO adsorbidos y microscopía de transmisión electrónica (TEM).

El método de titulación de masas se empleó para determinar el punto isoelectrico del soporte y los catalizadores. El análisis consistió en la medición del pH resultante del equilibrio de diferentes cantidades de masas de la misma muestra (20-240 mg) en un volumen dado de agua destilada que se agitó por espacio de 24 h. El pH de cada suspensión acuosa se midió con un pH-metro Metrohm modelo 691. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Siemens modelo D-500, empleando una fuente de radiación K α del Cu con filtro de Ni a 40kV y 40 mA y una longitud de onda igual a 1.5406 Å, con una velocidad de barrido de 2 grados por minuto. Las medidas de área específica y porosidad de los catalizadores se llevaron a cabo con N₂ a 77K en un equipo Quantachrome Autosorb Automated. La carga de paladio se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica Varian, modelo SpectraAA-20SF. Los análisis de quimisorción con hidrógeno y desorción de NH₃ con temperatura programada (TPD) se llevaron a cabo en un equipo

Micromeritics AutoChem II 2920, para esto primero se realizó un pretratamiento de los sólidos en helio a 10°C/min hasta 300°C y se dejó 30 minutos a esta temperatura, con el fin de remover las impurezas y humedad presentes en el catalizador. Posteriormente, se disminuyó la temperatura hasta 25°C con el mismo flujo de helio. Luego se puso en contacto con 50mL/min de 0,3% NH₃/He por 90 minutos, para asegurar la saturación completa de los catalizadores. Luego las muestras se purgaron con helio durante 60 minutos para remover el amoníaco débilmente adsorbido. Por ultimo, se realizó la desorción del amoníaco aumentando linealmente la temperatura del sistema (10°C/min) hasta 900°C. La reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR) se realizó con 10% H₂/Ar con un flujo de 25 mL/min con un programa de temperatura ascendente a una rampa de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 900°C y un detector de conductividad térmica (TCD). Las medidas de reflectancia difusa se realizaron directamente sobre las muestras en polvo a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Cary/5E de Varian. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo 2950 TGA HR V6.1^a, modulado hasta 1000°C. Los análisis IR de CO y NH₃ adsorbidos, se realizaron en un equipo Bruker, IFS/ 166, las muestras se prepararon en forma de pastillas auto-soportadas y antes de realizar la medición, las muestras se calentaron a 500°C en flujo de aire seco por una hora en una celda IR, esto con el fin de eliminar la mayor cantidad de agua posible, seguidamente se enfrió la muestra en flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente, finalmente se expuso la muestra con NH₃ o CO por 1 hora para tomar la evolución de la señal con el tiempo, los espectros se grabaron en un intervalo entre 400 y 4000 cm⁻¹. Por último, los catalizadores en polvo se observaron en un microscopio electrónico de transmisión Carl Zeiss, modelo EM910.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Titulación en masas

La Figura 1 muestra las curvas del pH de equilibrio de la suspensión acuosa versus la cantidad de cada muestra de catalizador adicionada a la mezcla. Las mesetas de las curvas de titulación de masas corresponden al punto isoelectrico de las muestras; los valores son 6.3, 6.0 y 5.7 para el soporte, el catalizador fresco y usado, respectivamente. El valor del punto isoelectrico de los catalizadores

analizados, evidencia que los materiales son de naturaleza anfotérica, característica que les confiere una alta actividad en los procesos de hidrodecloración en fase líquida, ya que pueden adsorber tanto especies catiónicas como aniónicas presentes en la mezcla de reacción [23]. Se ha discutido que la acidez del soporte tiene gran influencia en la resistencia que se pueda alcanzar hacia productos que se generan en las reacciones de hidrodecloración catalítica, como es el caso del cloruro de hidrógeno y el coque. En soportes de naturaleza muy ácida se ha visto que se pueden formar altas cantidades de depósitos carbonosos, mientras que los soportes de naturaleza básica y anfotérica tienen mayor resistencia al tolerar mejor la presencia del HCl, aumentando así la actividad del sistema [24,25,26]. Según Aramendía et al. [27], las propiedades ácido-base del soporte tienen una gran influencia en las reacciones de hidrodecloración. Dichos autores al comparar diferentes catalizadores con diferentes propiedades ácido-base, encontraron que las más altas conversiones de clorobenceno fueron obtenidas con los soportes de carácter anfotérico.

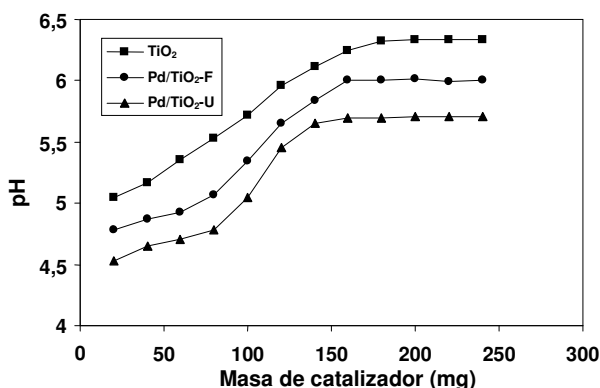
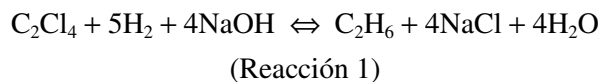


Figura 1. Curvas de titulación en masas del soporte del catalizador fresco y usado.

El punto isoelectrico experimentalmente determinado para la titania, es consistente con los datos reportados en la literatura, los cuales indican que el punto isoelectrico de la TiO₂ sol-gel varía en un intervalo de pH entre 5.0 y 6.8 [18,28]. La suave disminución en el valor del punto isoelectrico del catalizador fresco con respecto al soporte, sugiere que la impregnación del soporte con el metal produjo un aumento suave en la acidez del catalizador. Igualmente, el valor del punto isoelectrico del catalizador usado es menor que el

del fresco, indicando que durante la hidrodecloración catalítica aumentó la acidez del catalizador, lo cual se atribuye a la adsorción por parte del catalizador, de los iones cloruro producidos durante la reacción (Reacción 1), lo que a su vez provoca una disminución en el punto isoelectrico del sólido [24,28].



3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La titania naturalmente presenta tres estructuras cristalinas: anatasa, brookita y rutilo, no obstante, varias investigaciones han demostrado que la titania anatasa es la fase que muestra mejor desempeño catalítico en las reacciones de hidrodecloración catalítica, por lo cual es la fase deseada [19,29]. Sin embargo, la obtención de este material depende de varios factores, especialmente, del método de síntesis y del tratamiento térmico aplicado. El método sol-gel, se ha vislumbrado como un procedimiento adecuado para obtener titania anatasa con alta área específica, estabilidad térmica y química y propiedades ácido-base, las cuales son imprescindibles para su buen desempeño catalítico [30,31].

Aunque los patrones DRX del soporte y de los catalizadores fresco y usado mostraron algunas líneas de difracción de TiO₂-rutilo, los picos con mayor intensidad en $2\theta = 25, 38, 48, 54$ y 63° , son característicos de la TiO₂-anatasa (Figura 2). La cantidad de anatasa presente en los catalizadores se calculó con la Ecuación 1 y representa un 89.4% con respecto a todo el catalizador, siendo el porcentaje restante correspondiente a la fase rutilo.

$$\% \text{ Fase Cristalina Anatasa} = \frac{I(\text{Máxima Anatasa})}{I(\text{Máxima Anatasa}) + I(\text{Máxima Rutilo})} \times 100$$

(Ec. 1)

Los resultados obtenidos son consistentes con el tratamiento térmico aplicado a las muestras (600°C), ya que según se ha reportado [31,32], la temperatura a la cual empieza a ocurrir el cambio de titania anatasa a titania rutilo es 700°C. Esto indica que el procedimiento de síntesis y tratamiento de los catalizadores fue adecuado para la obtención de

TiO₂-anatasa; fase deseada por sus aplicaciones catalíticas, especialmente por su alta estabilidad y área específica. Al comparar el patrón de difracción del catalizador fresco con el del usado, los resultados obtenidos revelan que no hubo cambios cristalográficos en el soporte (TiO₂) durante la reacción de hidrodechloración.

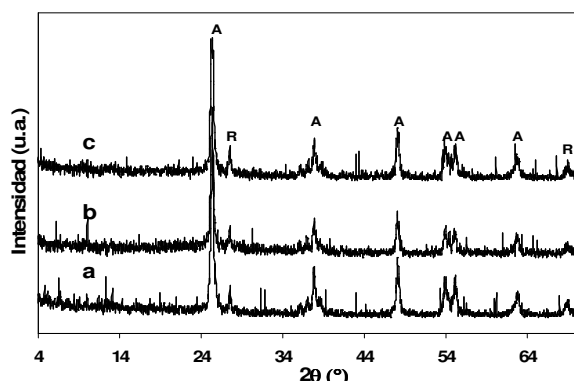


Figura 2. Patrones de difracción del soporte y del catalizador fresco y usado. “A” representa los picos correspondientes a la fase de anatasa y “R” los correspondientes a la fase rutilo. (a)TiO₂, (b) Pd/TiO₂-fresco, (c) Pd/TiO₂-usado.

3.3 Adsorción-desorción de nitrógeno

La Figura 3 presenta los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para el soporte y los catalizadores fresco y usado. Las isothermas de adsorción de nitrógeno por gramo de catalizador exhibieron un rápido aumento del volumen adsorbido a presiones relativas cercanas a 1, las muestras exhiben un comportamiento que se asemeja a una isoterma tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos [10,26,32]. Además, se observa adsorción en multicapas hasta que inicia la condensación capilar. Sin embargo, al comparar la forma de las isothermas del soporte con las del catalizador impregnado, se encuentra cierta divergencia, lo que nos lleva a suponer que la incorporación del paladio modificó suavemente las propiedades textuales de la titania.

En la misma Figura se puede observar la forma de la histéresis, en la cual que ambas curvas son bastante verticales y casi paralelas, lo que corresponde a la histéresis tipo H1, de acuerdo con la clasificación IUPAC, que es característica de sólidos con poros de forma tubular, casi cilíndrica, uniformes y con

estrecha distribución de tamaño [33-35]. La presencia de este tipo de histéresis es un indicativo más de que los materiales catalíticos analizados son mesoporosos.

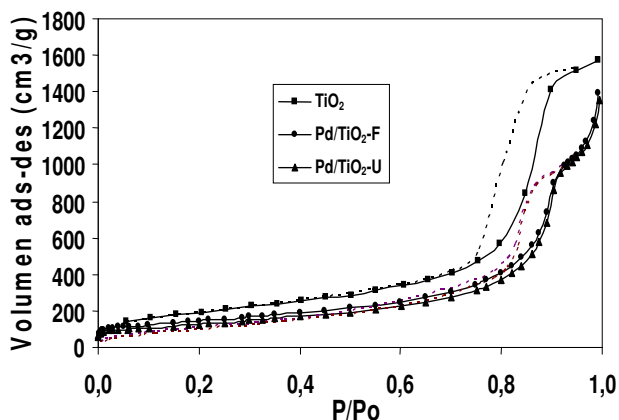


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte y del catalizador fresco (F) y usado (U).

A valores de P/P_o comprendidos entre 0.05 y 0.3, la adsorción se realiza sobre las paredes de los poros, dando lugar a la formación de una monocapa. En esta zona, la trayectoria de la isoterma adsorción es igual a la de la isoterma tipo II, por lo que es válido usar la ecuación BET para calcular el área específica de los sólidos [10]. En la Tabla 1 se listan las propiedades textuales del soporte, del catalizador fresco y usado. Como puede observarse, el área específica del soporte es mayor (69.4 m²/g) que la del catalizador impregnado con paladio (57.10 m²/g). Este comportamiento se puede atribuir a la incorporación del metal en el soporte, aunque la disminución en el área específica también puede estar relacionada con deposición de los productos de la oxidación incompleta del acetilacetato de paladio durante la etapa de calcinación [17,36-40], los cuales se identificaron en los análisis TPR que se mostrarán más adelante.

Tabla 1. Características textuales del soporte y de los catalizadores fresco y usado.

Catalizador	Área Específica BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂	69.4	0.26	10.40
Pd/TiO ₂ -F	57.1	0.22	13.30
Pd/TiO ₂ -U	51.0	0.20	13.30

Igualmente, el área superficial del catalizador usado

disminuyó (51.0 m²/g), indicando que el material catalítico perdió área específica durante el proceso de hidrodecloración. Los resultados obtenidos por DRX demuestran que la estructura cristalina de la titanía (anatasa) del catalizador usado no cambió durante la reacción de hidrodecloración. Por lo tanto, la disminución del área específica del mismo no está relacionada con transformaciones del soporte. La pérdida de área específica puede ser atribuida a la deposición del NaCl (producto de la reacción) sobre la superficie del catalizador o tal vez, el HCl producido durante la reacción pudo disolver parte del catalizador [41,42].

La Figura 4 presenta los resultados de la distribución de tamaños de poro para el soporte y el catalizador fresco y usado, calculado a partir de los datos de la curva de desorción de las muestras. El procedimiento para realizar los cálculos se tomó de Farrauto y Bartholomew [43]. En la Figura, se observa claramente que el máximo en la distribución de tamaños de poro para todas las muestras analizadas se encuentra en el rango de los mesoporos (5-13 nm), ya que según la clasificación, los poros con tamaños entre 2 y 50 nm, pertenecen a este tipo [34,35,43]. Además, también se puede observar que la mayor contribución de volumen de mesoporos está en 10.40 nm para el soporte y aproximadamente 13.00 nm para el catalizador fresco y usado.

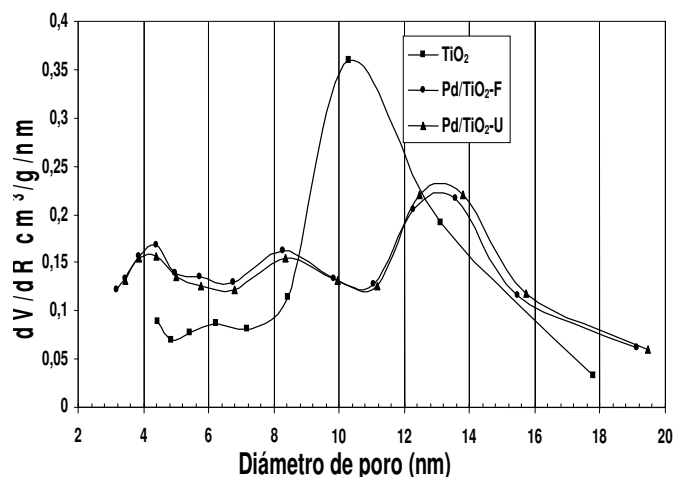


Figura 4. Distribución de tamaño de poros para el soporte y los catalizadores fresco y usado.

3.4 Espectroscopia de absorción atómica y análisis de quimisorción de hidrógeno

En la Tabla 2 se muestra el contenido de paladio

real, la dispersión y el diámetro de partícula para el catalizador fresco y usado. El valor real de paladio obtenido por AAS (0.78 %) es muy similar al contenido metálico teórico (0.80%), es decir, que el método de impregnación húmeda incipiente fue adecuado para depositar la fase activa, ya que se logró depositar casi completamente el paladio de la solución del precursor sobre la superficie del soporte. Además, el valor obtenido para la dispersión; calculada mediante la Ecuación 2, demuestra que el paladio fue bien dispersado sobre el soporte. Según Santamaría [44-46], la incorporación de paladio mediante la impregnación de precursores orgánicos en solventes no acuosos, en términos generales, conduce a una mayor dispersión, por la naturaleza enlazante del anclaje de las partículas de paladio.

$$Pd = 100 \left(\frac{V_s * SF_{calc}}{SW * 22414} \right) GMW_{calc} \quad (Ec. 2)$$

Donde:

Pd: porcentaje de dispersión

Vs: volumen adsorbido (cm³ a condiciones estándar)

SF_{cal}: factor estequiométrico

Sw: Peso de la muestra (g)

Fn: fracción o peso de la muestra metálica

Gmw_{calc}: masa atómica (g/gmol)

Tabla 2. Contenido de paladio, dispersión y diámetro de partícula de paladio para el catalizador fresco y usado.

Catalizador	Contenido de paladio (%)	Dispersión de paladio (%)	Diámetro partícula (nm)
<i>Pd/TiO₂-F</i>	0.78	42.80	2.69
<i>Pd/TiO₂-U</i>	0.76	23.51	4.77

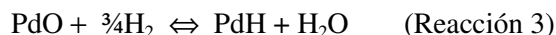
Al comparar el contenido de paladio del catalizador fresco con el usado, se observa que la pérdida de metal activo durante las reacciones de hidrodecloración catalítica en fase líquida es mínima. Por otro lado, la dispersión del catalizador usado disminuyó con respecto a la del catalizador fresco. Según algunos estudios [24], en las reacciones de hidrodecloración, las partículas de paladio pueden migrar y aglomerarse, y por lo tanto, el tamaño de las partículas aumentará y como

consecuencia, la dispersión disminuirá.

Según Belver et al. [47], el método utilizado para determinar la dispersión (reacciones 2 y 3), puede tener problemas asociados con la formación de hidruros de paladio, lo cual puede resultar en una sobre-estimación de la quimisorción de hidrógeno. La formación de hidruros de paladio a temperaturas menores de los 100°C, puede implicar que la absorción de hidrógeno durante la quimisorción sea mayor que la correspondiente a la estequiometría, dando lugar a resultados erróneos en la dispersión de paladio y por ende en el tamaño de las partículas. Por esta razón las quimisorciones se realizaron a 100 °C, para evitar la formación de los hidruros de paladio que posteriormente se descompondrán y cuya presencia distorsiona la cantidad de hidrógeno consumida afectando los resultados. El diámetro de las partículas de paladio, d_s , en nanómetros, para el catalizador fresco y usado, se estimó a partir de la dispersión del metal, usando la Ecuación 3, en la que se asume que las partículas de paladio son esféricas con una densidad ρ de 12,02 g/cm³ y un área atómica S de 0,0787 nm², M_w es el peso atómico del paladio 106,42 g/mol, N_A es el número de Avogadro y %D es el porcentaje de dispersión.

$$d_s = \frac{6 M_w}{\rho S N_A \% D} = \frac{112}{\% D} \quad (\text{Ec. 3})$$

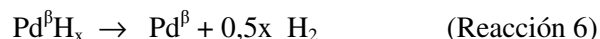
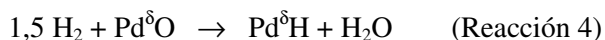
Al comparar los valores de los diámetros promedio de las partículas de paladio, determinadas por quimisorción (2.69 nm) y por TEM (2.00 nm), la diferencia es pequeña, lo que permite concluir que las condiciones utilizadas en los análisis de quimisorción de hidrógeno, atenuaron los errores debidos a la formación y posterior descomposición de hidruros de paladio [48,49].



3.5 Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂)

Los perfiles de los TPR del soporte y los catalizadores fresco y usado se muestran en la Figura 5. El perfil del TPR del soporte, muestra un pico de reducción entre 600 y 700°C [11,37]. Al comparar los perfiles de los TPR del catalizador

fresco con el usado se puede observar que se obtienen picos de reducción comunes para ambos catalizadores, alrededor de 60, 100, 290 y 400°C. El pico negativo alrededor de 60°C, correspondiente a la liberación de hidrógeno, producto de la descomposición térmica de la fase β -hidruros de paladio (β -PdH), formados a bajas temperaturas durante los TPR [48,49]. La reducción del óxido de paladio, PdO, no soportado es termodinámicamente favorable, pues su energía libre de Gibbs siempre es negativa por encima de -73°C. Aunque el comportamiento de la reducción de los óxidos de metales preciosos puros es diferente a cuando se encuentran soportados, se ha encontrado que la reducción del óxido de paladio soportado también se da a temperaturas relativamente bajas (<100°C). De hecho, en muchas investigaciones, se han identificado grandes picos de consumo de hidrógeno en los perfiles TPR a temperaturas alrededor de 30°C e inclusive temperaturas inferiores que corresponden a la reducción del óxido de paladio [44,48,50]. La reducción del paladio a bajas temperaturas puede suceder según las reacciones 4 y 5, en las cuales el Pd del óxido de paladio al reaccionar con hidrógeno se reduce a hidruro de paladio, el cual según la reacción 6, posteriormente liberará hidrógeno para convertirse en paladio metálico [11,44,50].



Fagherazzi et al. [51], al realizar estudios estructurales para describir la estequiometría entre el hidrógeno adsorbido y absorbido sobre catalizadores de Pd/SiO₂ en función de la dispersión de paladio, encontraron que la concentración de la fase hidruro disminuye con el incremento en la dispersión de paladio. Igualmente, Sá et al. [49], estudiaron los factores que influyen en la formación de hidruros en los catalizadores de Pd/TiO₂, encontrando que la concentración de la fase β -hidruro de paladio depende la cantidad y naturaleza de paladio superficial expuesto. Por otro lado, en varias investigaciones se ha reportado que la cantidad de hidrógeno absorbido en la superficie del paladio disminuye con el incremento en la dispersión. Por lo tanto, el aumento en la intensidad del pico de

descomposición de la fase β -PdH en el catalizador usado con respecto al fresco, puede ser atribuido al aumento de tamaño de las partículas de paladio (menor dispersión) en el catalizador usado [48-52].

El pico positivo con un máximo a 100°C se ha atribuido a la reducción de especies de PdO superficiales a paladio metálico [40,53-55]. Hosseini et al. [40], identificaron este mismo pico en catalizadores 0,5% Pd/TiO₂, debido a la reducción de especies PdO más dispersadas en la estructura porosa. Los picos de reducción con máximos a 290 y 256°C en los catalizadores fresco y usado, respectivamente, se deben probablemente a la reducción de residuos orgánicos [37,52]. Estas sustancias al reducirse consumen hidrógeno y pueden producir algunos hidrocarburos de bajo peso molecular como el metano, el cual fue identificado por MS junto con el etano y el etileno en la corriente proveniente de los TPRs [37,55].

Generalmente, la fijación del acetilacetato de paladio, Pd(C₅H₇O₂)₂, sobre soportes anfóteros como la alúmina o la titania ocurre por un mecanismo de intercambio del ligando. El mecanismo consiste en que el oxígeno de un grupo superficial del soporte, S-OH, forma un enlace covalente con el paladio y se libera la acetilacetona (C₅H₈O₂), que permanece adsorbida en la superficie del soporte.

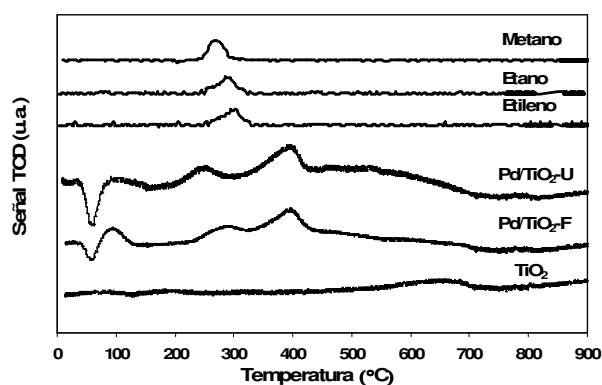


Figura 5. Perfiles de TPR del soporte y los catalizadores fresco y usado.

El proceso de calcinación tiene como objetivo mineralizar completamente los ligandos orgánicos a agua y dióxido de carbono, no obstante, estos ligandos orgánicos o algunos precursores de su

descomposición pueden permanecer adsorbidos sobre el soporte, aún después del proceso de calcinación [37,44,38,39,56]. Por ejemplo, Kohler et al. [57], propusieron que los acetilacetatos metálicos se pueden descomponer parcialmente por la acción catalítica de sitios ácidos y básicos del soporte, formando otros compuestos orgánicos intermediarios como la acetona y el ácido acético, los cuales se adsorben fuertemente en el soporte. Además, Arnoldy y Moulijn [58] mostraron que la reducción de la acetona requiere consumo de H₂ dando como resultado la producción de CH₄. Similarmente, Aristizábal et al. [37], al analizar los catalizadores Pd/TiO₂ sol-gel, identificaron un pico de reducción entre 220 y 280°C aproximadamente, el cual fue atribuido a la reducción de la acetona precursor de la descomposición parcial de los ligandos del acetilacetato de paladio. Aunque antes de realizar los TPRs, se realizó una oxidación de los catalizadores, vale la pena aclarar que las muestras ya se habían reducido, esto nos permite deducir que los precursores orgánicos (acetilacetona y/o acetona) no fueron eliminados durante el proceso de reducción.

El pico de consumo de hidrógeno a 400°C se ha asignado a la reducción de especies PdO que interactúan fuertemente con el soporte [53,55]. Seshu et al. [53], identificaron el mismo pico de reducción a 400°C en catalizadores de Pd/Al₂O₃, según ellos este pico se ha atribuido a un complejo superficial 2D (2- dimensional) de PdO. Igualmente, Barrera et al. [59], denominaron este pico de reducción a alta temperatura, [PdO]_{SC} (interacción componente-soporte), el cual se forma por las altas temperaturas de oxidación utilizadas y es más estable a la reducción que el PdO que aparece a bajas temperaturas. Gaspar y Dieguaz [54] han reportado que esta interacción soporte-componente activo se presenta por las altas temperaturas usadas en el proceso de calcinación.

3.6 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis DRS)

El análisis por DRS UV-Visible nos puede dar información adicional acerca del estado electrónico del paladio en los catalizadores. La Figura 6 muestra el espectro obtenido para el soporte y el catalizador fresco y usado. En los espectros de las tres muestras

se observa una amplia banda entre 200 y 400 nm, la cual se ha atribuido a la naturaleza semiconductora de la titanía [30,47]. Al comparar esta banda de absorción (entre 200 y 400 nm) de la titanía pura con la del catalizador fresco, se puede observar que se presenta disminución en la intensidad en el catalizador fresco, lo que podría indicar que el paladio cubre una mayor área de la superficie de la titanía cuando es impregnado, dejando una fracción considerable del soporte sin interactuar con la radiación. En el catalizador usado, la disminución en la intensidad de dicha banda se atribuye a la adsorción superficial de algunas especies, producto de la reacción como por ejemplo el NaCl.

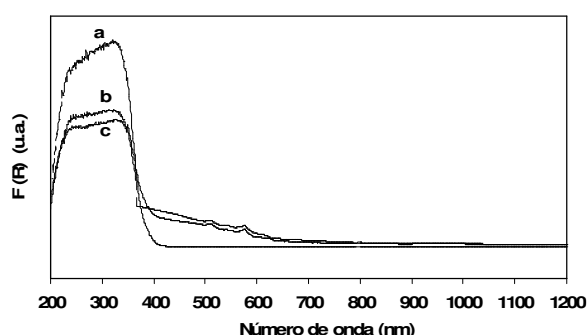


Figura 6. Espectros UV-Visible. (a) TiO_2 , (b) $\text{Pd/TiO}_2\text{-F}$, (c) $\text{Pd/TiO}_2\text{-U}$.

El leve incremento en la reflectancia entre 380 y 700 nm sugiere la presencia de partículas de paladio metálicas en el catalizador y la inclinación alrededor de 500 nm se ha asignado a las transiciones d-d de las partículas de óxido de paladio [47]. La mayoría de autores afirman que en los espectros UV-Vis de los catalizadores de paladio, las especies Pd^0 están asociadas a una absorción sin estructura definida en todo el rango del espectro [60]. No fue posible comprobar la presencia de otras especies Pd^{2+} en los catalizadores analizados por esta técnica, ya que las bandas asignadas al Pd^{2+} aparecen entre 300-320 nm y 360-370 nm [54] y son solapadas por la amplia banda de absorción de la titanía que apareció entre 200 y 400 nm. Por lo tanto, la técnica no permite obtener mucha información acerca de los estados de oxidación del paladio, especialmente porque el soporte tiene gran capacidad de absorción impidiendo la visualización de algunas bandas importantes.

3.7 Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

La acidez superficial de los catalizadores juega un papel importante en el mejoramiento de los procesos catalíticos. La concentración total de los sitios ácidos y la estimación de sus fuerzas relativas, se determinó mediante la desorción de amoníaco con temperatura programada. Con respecto a la fortaleza de los sitios ácidos, algunos autores [61,62] han reportado que las señales de desorción de amoníaco menores de 200°C corresponden a sitios con acidez superficial débil, mientras que las señales de desorción exhibidas entre $200\text{-}400^\circ\text{C}$ están asociadas a sitios ácidos de fuerza media, y las señales encontradas a temperaturas mayores de 400°C , corresponden a sitios con acidez fuerte. Es decir, que según las curvas trazadas en la Figura 7, la fuerza ácida de los catalizadores analizados es débil y media, ya que se puede observar que los picos de desorción del NH_3 se dan a temperaturas menores de 400°C .

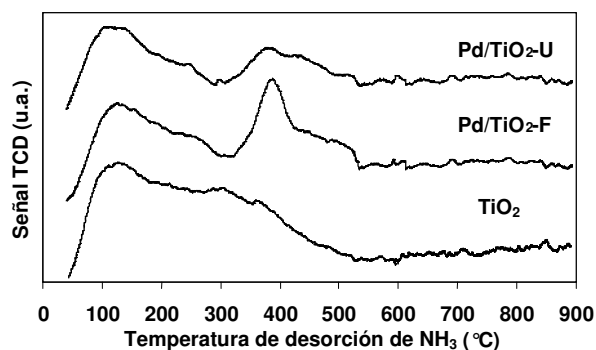


Figura 7. TPD de NH_3 para el soporte y los catalizadores fresco y usado.

En la Tabla 3 se presenta la acidez total superficial y la máxima temperatura de desorción del amoníaco para el soporte y los catalizadores fresco y usado. Los resultados se obtuvieron a partir del cálculo de las áreas bajo las curvas de desorción de amoníaco y las temperaturas máximas a las cuales se desorbió el amoníaco. Como se puede observar, el catalizador fresco presenta mayor acidez superficial que la titanía. Asimismo, la acidez superficial total del catalizador usado es mayor que la del catalizador fresco. La acidez de la titanía juega un papel importante en la adsorción de compuestos organoclorados que ocurre en sitios ácidos a través de enlaces entre el cloro y los protones en la superficie, ya que la velocidad de dechloración se incrementa con la capacidad del soporte para adsorber el organoclorado [4,11,63].

Tabla 3. Máxima temperatura de desorción, fuerza ácida y acidez total del soporte y los catalizadores fresco y usado.

Catalizador	Temperatura máxima (°C)	Fuerza ácida (%)	Acidez (mmol NH ₃ /g)	Acidez total (mmol NH ₃ /g)
TiO ₂	127-315	Débil- Media	0.27	0.27
Pd/TiO ₂ -F	133	Débil	0.34	1.20
	391	Media	0.86	
Pd/TiO ₂ -U	121	Débil	0.47	1.49
	389	Media	1.02	

El aumento de la acidez superficial del catalizador impregnado con paladio se ha explicado por la formación de un tipo de especies Pd-Ti, que aumentan la cantidad de sitios ácidos [64,65]. Según López et al. [62], las mezclas de óxidos metálicos exhiben un gran número de sitios ácidos, que dependen de la cantidad relativa del óxido metálico, la naturaleza y el método de preparación. Tanabe et al. [66], propusieron un modelo basado en la oxidación y en el número de coordinación que involucra los metales para explicar el aumento de la acidez cuando se mezclan dos óxidos: un exceso de carga positiva puede producir acidez Lewis, mientras que un exceso de carga negativa puede ser responsable de la acidez tipo Brönsted. Los análisis de TPR permitieron evidenciar la presencia de especies Pd y PdO en el catalizador, las cuales pudieron ser responsables del aumento de la acidez en el catalizador fresco con respecto al soporte.

En cuanto al aumento de la acidez total superficial del catalizador usado con respecto al fresco, se puede deber al HCl producido durante la reacción de hidrodecloración, ya que el HCl al reaccionar con soportes inorgánicos como la titania, causa un incremento en la acidez superficial, lo que a su vez puede favorecer la formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador [9,24,64,67]. Según algunos estudios el ácido producido en la reacción conduce a un incremento en la acidez de este material, lo cual a su vez puede llevar además a una redistribución de los sitios activos, incrementando la actividad del catalizador. Hasta donde se pudo investigar, no se encontraron reportes que permitieran diferenciar entre los efectos de la acidez intrínseca y extrínseca del HCl en el soporte de titania. Teniendo en cuenta que en la

hidrodecloración siempre va a estar presente el HCl sobre cada soporte, no es posible conocer exactamente el aporte de cada uno, ya que puede haber cierto grado de interacción entre ellos, favoreciendo la reacción de hidrodecloración. Lo que si se ha reportado es que el HCl actúa sobre el paladio, desactivándolo [11].

La presencia de sitios ácidos en los catalizadores analizados es una característica más del catalizador que probablemente favoreció la actividad catalítica en la reacción de hidrodecloración. Wook et al. [68], al realizar la hidrodecloración del CCl₄ con catalizadores de Pt y Pd soportados, obtuvieron las conversiones y selectividades más altas con los catalizadores de SiO₂ y Al₂O₃, los cuales presentaban mayor acidez superficial.

3.8 Espectroscopia infrarroja (IR) de NH₃ y CO adsorbidos

En general la acidez superficial de las titanias es de tipo Lewis y ha sido caracterizada esencialmente por adsorción de amoníaco, sin embargo, datos recientes [69] demuestran que el amoníaco no es una molécula prueba lo suficientemente sensitiva para distinguir entre los diferentes tipos de sitios ácidos Lewis en la titania anatasa, por lo tanto, es recomendable hacer un estudio complementario con CO adsorbido, ya que el CO ha sido la molécula prueba más sensitiva para la determinación de la fuerza de sitios ácidos no protónicos y de sitios ácidos Lewis de diferente carácter energético. Además, el análisis por espectroscopia infrarroja de CO adsorbido también permite identificar los estados electrónicos del metal soportado [30,69-71].

En la Figura 8 se muestran los espectros IR de amoníaco adsorbido en el soporte y en los catalizadores fresco y usado. No se observaron bandas típicas en la región de altos números de onda, es decir, la superficie de los catalizadores usados en el presente trabajo está pobremente hidroxilada. Se observaron picos característicos a 1177, 1300, 1465, 1600 y 1673 cm⁻¹, la primera y tercera bandas corresponden a la adsorción de NH₃ sobre sitios ácidos Lewis. La señal a 1300 cm⁻¹ se ha asignado a formas de amonio disociadas. Por último, el pico de adsorción a 1600 cm⁻¹, caracteriza las vibraciones asimétricas de amoníaco enlazado

coordinadamente ($\delta_{as}(\text{NH}_3)$), no obstante, esta banda también puede corresponder a los grupos OH del agua adsorbida. La señal débil a 1673 cm^{-1} se ha atribuido a los modos de deformación simétrica de iones NH_4^+ sobre sitios ácidos Brönsted, la identificación en estos sitios se puede deber a la presencia de ciertas impurezas en el catalizador, las cuales pueden producir este tipo de acidez [69,72,73].

La banda de absorción que aparece como un doblete en el soporte (Figura 8a, 1177 y 1200 cm^{-1}) corresponde a vibraciones simétricas ($\delta_{sy}(\text{NH}_3)$) del amoníaco adsorbido coordinadamente. Según Watson y Ozkan [72], esta banda está localizada sobre sitios ácidos Lewis tipo β , los cuales son sitios Ti^{4+} pentacoordinados. La señal hallada a 1465 cm^{-1} es típica de iones amonio ($\delta_{as}(\text{NH}_4^+)$), los cuales fueron identificados en la superficie de la titania anatasa en un estudio realizado por Hadjiivanov et al. [69]. No se observan señales a 1421 , 1437 y 1673 cm^{-1} ubicadas en la región de bajos números de onda, características de la adsorción de NH_3 sobre sitios ácidos Brönsted [69,70]. Los resultados obtenidos son coherentes con lo reportado anteriormente, en donde se afirma que la titania anatasa generalmente posee baja acidez tipo Brönsted.

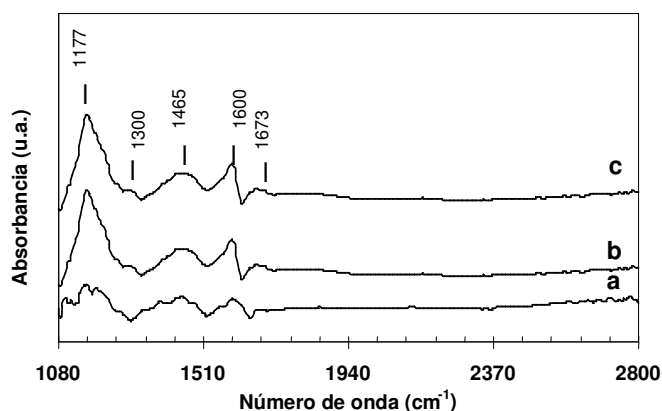


Figura 8. Espectros FTIR de NH_3 adsorbido para el soporte, el catalizador fresco y usado. (a) TiO_2 , (b) $\text{Pd/TiO}_2\text{-F}$, (c) $\text{Pd/TiO}_2\text{-U}$.

En la Figura 9 se muestra el espectro de adsorción de CO sobre el soporte a temperatura ambiente. La señal débil a 1625 cm^{-1} está relacionada con el modo de alargamiento de los grupos hidroxilos del agua

(H-O-H) [69]. La banda a 2127 cm^{-1} corresponde al CO físicamente adsorbido, y la última banda a 2186 cm^{-1} se ha asignado a grupos carbonilos adsorbidos en sitios ácidos Lewis $\beta\text{-Ti}^{4+}$ y corresponde a la formación de complejos $\text{Ti}^{4+}\text{-CO}$. Esta misma señal también se ha identificado en los espectros de CO adsorbido sobre TiO_2 reducida, por lo tanto, la banda también se ha asignado al monóxido de carbono coordinado a sitios $\beta\text{-Ti}^{3+}$ [30,69,70].

Casi todos los autores que han estudiado la adsorción del CO sobre la titania anatasa a temperatura ambiente, han reportado la existencia de solamente dos tipos de sitios Lewis con entalpía de adsorción diferente (sitios α y sitios β). La adsorción del CO sobre sitios altamente energéticos (sitios α) está caracterizada por una banda a 2208 cm^{-1} o 2206 cm^{-1} y la adsorción del CO en sitios moderadamente energéticos (sitios β) produce una banda de adsorción a 2192 cm^{-1} o 2186 cm^{-1} . Hay un consenso general en que los sitios ácidos Lewis en la anatasa detectados por adsorción de CO tienen coordinación de 4 y 5 con cationes insaturados Ti^{4+} , los cuales están situados en las diferentes caras (picos, esquinas, lados) de los cristales del óxido de titanio [30,47,69,70].

Aunque en la literatura, se ha evidenciado la presencia de una gran variedad de sitios ácidos Lewis (α , β , γ) con diferente fuerza ácida en la superficie de las titanias [19,39,71-73], los resultados de espectroscopía IR, sugieren que los catalizadores analizados en el presente trabajo poseen una superficie débilmente hidroxilada con acidez tipo Lewis y contribución básicamente de sitios β , los cuales son moderadamente energéticos. Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos en los TPD de amoníaco.

El buen desempeño de la titania en las reacciones de hidrodecloración se ha atribuido a la acidez superficial (muchas reacciones son catalizadas por sitios ácidos en la superficie del catalizador). La eliminación de grupos OH superficiales en forma de agua hace que los átomos superficiales de la titania se comporten como ácidos Lewis. Los sitios ácidos Lewis se caracterizan por la ausencia de grupos hidroxilos en los átomos de titanio, los cuales al estar positivamente cargados poseen una mayor habilidad para capturar electrones y pueden adsorber

con mayor fuerza los compuestos organoclorados. Consecuentemente, los centros Brønsted son muy escasos, si bien su acidez puede potenciarse mediante la incorporación de halógenos (cloruros) o sulfatos, en la estructura del mismo. En el tratamiento de organoclorados los átomos de cloro liberados pueden producir precisamente este efecto, mediante la adsorción del compuesto organoclorado sobre los centros ácidos, por medio de un enlace de hidrógeno entre el cloro y el protón superficial [24,29,64,65,74-76].

La espectroscopía IR de CO adsorbido también es un método usualmente utilizado para la caracterización de los estados electrónicos de los metales soportados. De acuerdo con el modelo de enlace σ - π reportado por Davydov, las moléculas de monóxido de carbono adsorbidas sobre los átomos o iones del metal interactúan con sus electrones *d* de valencia y la frecuencia de las vibraciones de alargamiento del enlace C-O (ν_{CO}) de los complejos superficiales M-CO depende directamente de la carga efectiva del adsorbente. La interpretación de las bandas de adsorción del CO sobre los catalizadores de paladio soportado está bien definida en la literatura. Las señales en el intervalo 1850-1980 cm^{-1} y 2050-2100 cm^{-1} son atribuidas al puente tendido Pd-CO-Pd y a las especies Pd⁰-CO, las bandas a 2120-2130 y 2150-2160 cm^{-1} corresponden a los complejos Pd⁺-CO y Pd²⁺-CO, respectivamente [19,39,71,77-78].

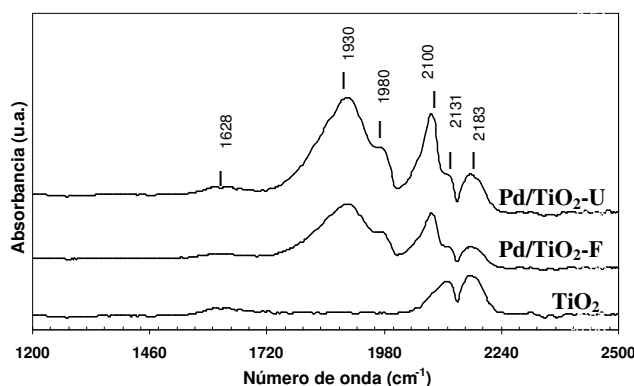


Figura 9. Espectros FTIR de CO adsorbido para el soporte y los catalizadores fresco y usado.

En la Figura 9 se observa que los espectros IR de CO adsorbido para el catalizador fresco y usado son muy similares. Estos espectros mostraron bandas

características a 1628, 1930, 1980, 2100, 2131 y 2183 cm^{-1} . La banda a 1628 cm^{-1} se asigna al modo asimétrico de especies de bicarbonato ($\nu_{as}(\text{CO})$) adsorbidas en la superficie de los grupos OH del agua, la cual fue detectada anteriormente. La banda a 1930 cm^{-1} y el hombro a la derecha de este pico ubicado a 1980 cm^{-1} , son atribuidos a una molécula de CO enlazada a dos centros de paladio metálico [(Pd⁰)₂-CO (iso)]. La señal a 2100 cm^{-1} corresponde a especies carbonilos (CO) coordinadas con partículas metálicas de paladio (Pd⁰-CO lineal), aunque esta banda se solapa con la banda que aparece en la misma región en el soporte (2130 cm^{-1}), el aumento significativo en la intensidad de este pico en el soporte impregnado con paladio comprueba la presencia de partículas de Pd metálico en el catalizador. El hombro que aparece a la derecha de este pico a 2131 cm^{-1} , indica la presencia de especies de Pd²⁺-CO, comúnmente asociadas con especies PdO formadas por la oxidación de los ligandos del acetilacetato de paladio. La última banda que aparece a 2183 cm^{-1} identificada en los anteriores espectros, corresponde a grupos carbonilos formados en sitios ácidos Lewis tipo β [19,30,39,47].

3.9 Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

En las Figuras 10, 11 y 12 se muestran las curvas de los análisis termogravimétricos (TGA) con sus respectivas derivadas (DTG) realizados al soporte, el catalizador fresco y usado, respectivamente. En el termograma del soporte y de los catalizadores fresco y usado, se observan picos a temperaturas inferiores de 160°C, esto corresponde a la pérdida de agua físicamente adsorbida u ocluida en el catalizador, y a la remoción de solvente físicamente adsorbido durante la etapa de preparación del soporte y del catalizador [10,11,24,67]. La ausencia de otros picos diferentes en el soporte sugiere que éste no presenta depósitos carbonosos u otros compuestos orgánicos, lo cual concuerda con los resultados de TPR.

En los termogramas de los catalizadores fresco y usado, se observan dos picos de combustión que no están presentes en el soporte. Los intervalos de temperatura en los que aparecen estos dos picos para el catalizador fresco y usado son 160-250°C y 270-402°C, respectivamente, es decir, son muy similares para ambos catalizadores. Marécot et al. [79],

establecieron temperaturas de oxidación para depósitos carbonosos sobre catalizadores de paladio soportados en cualquier soporte entre 200 y 600°C. De acuerdo con esto, la pérdida de peso en los intervalos de temperatura anteriores (160-402°C) se atribuye a la combustión de residuos orgánicos, los cuales pueden estar asociados a sitios ácidos del soporte o a la fase metálica del catalizador. Los valores de pérdida total de peso en porcentaje ($\Delta\%$) y los intervalos de las temperaturas de los principales picos de combustión se muestran en la Tabla 4. Para este tipo de catalizadores se asume que los reactivos son desorbidos a temperaturas inferiores de 200°C y que la pérdida de peso es insignificante a temperaturas mayores de 800°C.

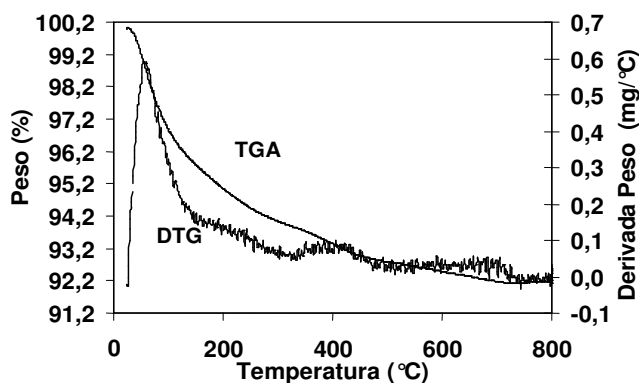


Figura 10. Análisis TGA-DTG del soporte TiO_2 sol-gel.

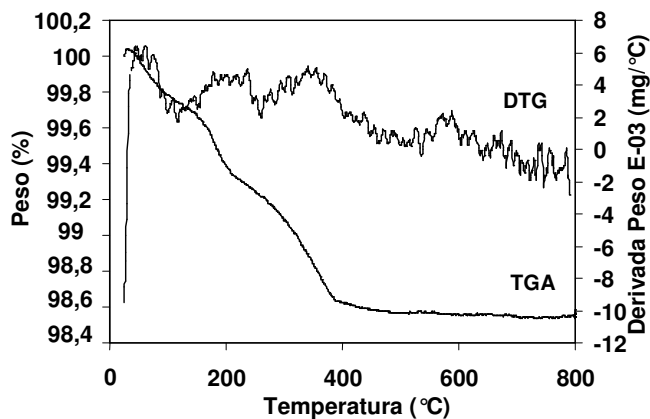


Figura 11. Análisis TGA-DTG del catalizador Pd/TiO_2 fresco.

Aunque en el catalizador usado, no se observan picos de combustión diferentes a los presentes en el

catalizador fresco, la pérdida de peso total respecto a la cantidad de muestra inicial para el catalizador usado (1.73%) fue un poco mayor que para el fresco (1.44%), lo cual sugiere que durante la reacción algunas sustancias orgánicas se pudieron adsorber en la superficie del catalizador.

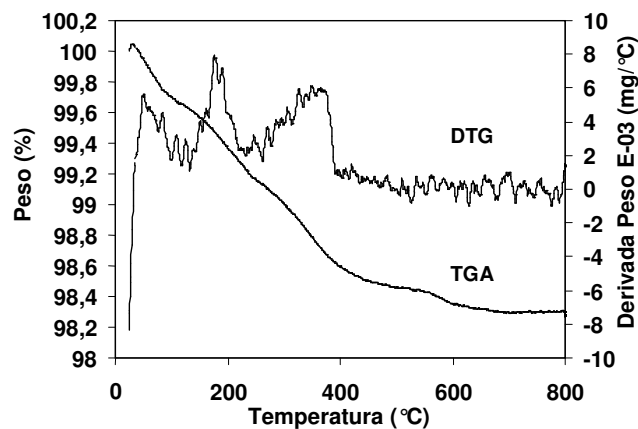


Figura 12. Análisis TGA-DTG del catalizador Pd/TiO_2 usado.

Tabla 4. Pérdida total de peso con la temperatura para el soporte y los catalizadores fresco y usado.

Catalizador	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida total de peso (%)
TiO_2	30-160	7.85
	32-104	
$\text{Pd/TiO}_2\text{-F}$	160-250	1.44
	270-398	
	39-133	
$\text{Pd/TiO}_2\text{-U}$	161-228	1.73
	275-402	

3.10 Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

En las Figuras 13a-13c se muestran los resultados de las micrografías obtenidas por TEM para el soporte, el catalizador fresco y usado. Como la microestructura del soporte no permitió obtener un contraste de tamaño atómico suficiente para diferenciar las partículas de paladio de los cristales de titanio, fue necesario complementar el estudio con la indización cristalográfica de un patrón de

difracción de electrones para identificar las partículas de paladio. Para determinar el patrón de difracción característico del paladio se utilizó como estándar de calibración una película de oro.

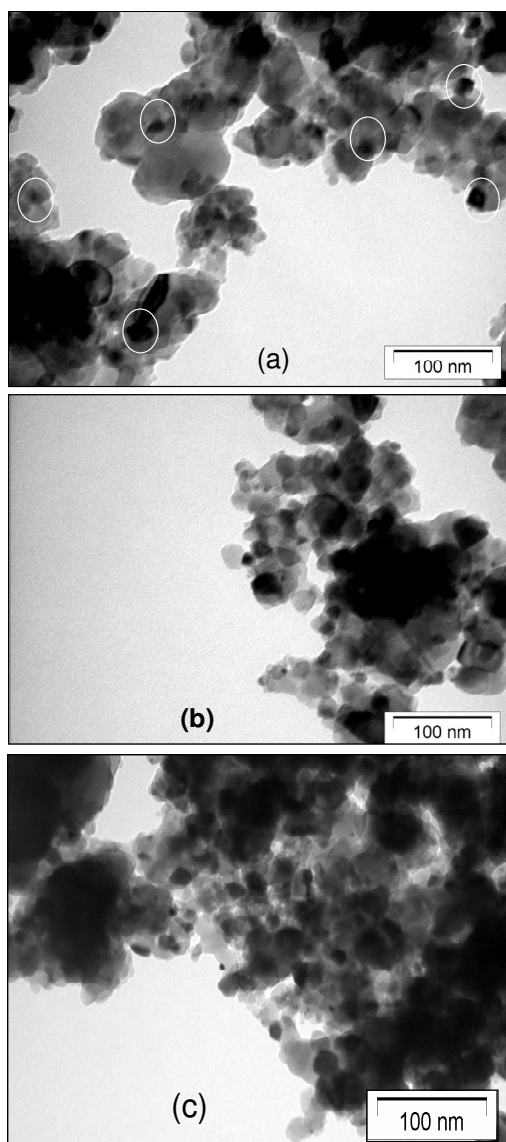


Figura 13. Imágenes TEM. (a) TiO₂, (b) Pd/TiO₂-F y (c) Pd/TiO₂-U.

Las micrografías TEM del soporte revelan la presencia de agregados de poliedros irregulares compuestos de partículas elementales con un tamaño en un intervalo entre 28.4 y 45.4 nm. Tal geometría de la fase anatasa es consistente con los resultados obtenidos en otros estudios de titania sol-gel [28] además, el tamaño promedio de los cristales es muy cercano al determinado con la fórmula de Scherrer (Tabla 5).

La morfología típica de los cristales de paladio es pseudoesférica. Al comparar las micrografías en campo oscuro del catalizador fresco con el usado, se puede observar que no hay modificaciones apreciables en su morfología, sin embargo, se observa un incremento en sus tamaños (menor dispersión) en el catalizador usado debido probablemente a la aglomeración de los cristales durante el curso de la reacción, este resultado puede ser explicado por efecto del HCl, el cual puede favorecer la coalescencia de los cristales [24,80]. Esto confirma los resultados obtenidos en los análisis de quimisorción de hidrógeno.

Tabla 5. Perdida total de peso con la temperatura para e4l soporte y los catalizadores fresco y usado.

Catalizador	Tamaño promedio (nm) TEM	Tamaño mayor frecuencia (nm) TEM	Tamaño promedio (nm) Scherrer/quimisorción
TiO ₂	38.13	37.40	39.72
Pd/TiO ₂ -F	3.07	2.00	2.69
Pd/TiO ₂ -U	5.43	3.80	4.77

4. CONCLUSIONES

- Los resultados de caracterización de los catalizadores frescos, revelaron la obtención de titania anatasa (89.4%), conformada principalmente de agregados de poliedros irregulares compuestos de partículas elementales con un tamaño promedio de 38.9 nm. El material mesoporoso con un área específica relativamente alta (69.4 m²/g) y débilmente hidroxilado, presenta acidez tipo Lewis con contribución básicamente de sitios β, los cuales son moderadamente energéticos, además presente algunos residuos orgánicos a nivel superficial. El método de impregnación húmeda incipiente y los métodos de tratamiento térmico y reductivo aplicados a los catalizadores, permitió obtener materiales con un contenido de paladio de 0.778% w.w, moderadamente dispersos (42.804%), con especies de Pd⁰ y Pd²⁺ en la superficie y cuyas partículas en forma pseudoesférica presentan un diámetro promedio de 2.69 nm aproximadamente. No

obstante, la incorporación del metal en el soporte produjo una disminución del 26.5% del área específica y un ligero aumento de la acidez Lewis.

- Al comparar los resultados de caracterización de los catalizadores frescos con los de los catalizadores usados en las reacciones de hidrodechloración de tetracloroetileno en fase líquida, se revelan ciertos cambios como: disminución en el área específica, aumento de la acidez superficial, presencia de algunos compuestos orgánicos, disminución de la dispersión y con ello el aumento en el tamaño de las partículas de paladio. No obstante, algunas características como la estructura cristalina del soporte, el contenido metálico, la forma de las partículas de paladio y sus estados de oxidación permanecieron casi constantes. El factor que más contribuyó al cambio en las características de los catalizadores se atribuye principalmente al valor del pH del medio producido por el cloruro de hidrógeno formado durante la reacción y al exceso de hidróxido de sodio adicionado a la mezcla de la reacción para neutralizar dicho ácido.
- Los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a los catalizadores usados, permite concluir que en general los materiales sintetizados son estables en las reacciones de hidrodechloración catalítica de tetracloroetileno en fase líquida bajo las condiciones aplicadas, ya que conservan muchas de sus características iniciales. Con esto se confirma que estos catalizadores son realmente promisorios para el tratamiento y desinfección de aguas contaminadas con solventes organoclorados ligeros.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ardila A. A. *Hidrodechloración de mezclas mono y multicomponentes de organoclorados ligeros en fase líquida con catalizadores de paladio soportados sobre titanía preparada por el método sol-gel*. Tesis MSc. Medellín (Colombia): Universidad de Antioquia, 2008.
- [2] Mackenzie K., Frenzel H., Kopinke F. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006; **63**: 161-167.
- [3] Padilla B.V., Díez S. F., Ordóñez G.S. "Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados". En: *Ingeniería del agua*. 2005; 12, p. 361-375.
- [4] S. Ordóñez. *Hidrodechloración catalítica de compuestos alifáticos clorados*, Tesis Ph.D. Oviedo (España): Universidad de Oviedo, 2000.
- [5] Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M. *Chemical Review*. 2002; **102**, 4009-4091.
- [6] D. Kim, D. T. Allen. *Engineering Chemical Research*. 1997; **36**, 3019- 3026.
- [7] Centi B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001; **173**, 287-312.
- [8] Martino M., R. Rosal, H. Sastre, F. V. Díez. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999; **20**, 301-307.
- [9] Ordóñez S., Sastre H., Díez F., V. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003; **40**, 119-130.
- [10] B. H. Aristizábal, *Hidrodechloración catalítica en fase gaseosa de compuestos organoclorados sobre catalizadores sol-gel*, Tesis MSc. Medellín (Colombia): Universidad de Antioquia, 2003.
- [11] González A. *Hidrodechloración catalítica de diclorometano en presencia de cloroformo y/o tetracloroetileno: Estudio cinético*. Tesis MSc. Medellín (Colombia): Universidad de Antioquia, 2006.
- [12] Aristizabal B., González C. A., Barrio I. Montes M., Montes de Correa C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004; **222**, 189-198.
- [13] Martínez L., Montes C., Odriozola J., Centeno M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006; **253**, 252-260.
- [14] González A., Bustamante F., Montes de Corroe. "Hidrodechloración catalítica de diclorometano, cloroformo y tetraclorotetileno". En: *Revista Facultad de Ingeniería*. 2006, **38**, p. 73-87.
- [15] A. Malinowski, D. Lomot, Z. Karpinski.

- Applied Catalysis B: Environmental*. 1998; **19**, L79-L86.
- [16] P.S. Sai Prasad. *Catalysis Letters*. 2000; **66**, 201-204.
- [17] Krishnankutty N., Li J., Vannice M. *Applied catalysis A: General*. 1998; **173**, 137-144.
- [18] M. Toebe, J. Dillen, K. Jong. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001; **171**, 75-98.
- [19] Yuan G., Keane M.A. *Journal of Catalysis*. 2004; **225**, 510-522.
- [20] Angel D., Benítez J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001; **165**, 9-13.
- [21] Kopinke F. D., Mackenzie K., Koehler R., Georgi Anett. *Applied Catalysis A: General*. 2004; **271**, 119-128.
- [22] Ardila A. Alba Nelly, Martínez Miguel A., Zurita Gustavo F., Montes de Correa Consuelo. "Hidrodecoloración catalítica de percloroetileno en fase líquida". En: *Revista Facultad Ingeniería*. 2007, 42. p. 132-147.
- [23] Li Y., Fan Y., Yang H., Xu B., Feng L., Yang M. Chen Y. *Chemical Physics Letters*. 2003; **372**, 160-165.
- [24] López E., Ordóñez S., Díez F. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006; **62**, 57-65.
- [25] Wu W., Xu J., Ohnishi R. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005; **60**, 129-137.
- [26] S. Ordoñez, F. V. Díez, H. Sastre. "Destrucción de compuestos organoclorados mediante hidrogenación catalítica". En: *Memorias de las Primeras Jornadas Iberoamericanas de Catálisis Ambiental, CYTED*. 2000, p. 277.
- [27] Aramendía M.A., V. Borau, I.M. García, C. Jiménez, J.M. Marinas, F.J. Urbano. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999; **20**, 101-110.
- [28] Khalil Kamal M.S., Thomas Baird, Mohamed I. Zaki, Ahmed A. El-samahy, Aida M. Awad., *Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998; **132**, 31-44.
- [29] M. Rosa-Brussin. "Procesos para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs)". En: *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTE*. 1998, p. 37-42.
- [30] Su C., Hong B. Y., Tseng C. M. *Catalysis Today*. 2004; **96**, 119-126.
- [31] De Farias, Robson F. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001; **239**, 584-586.
- [32] J. Seilfert, G. Emig. *Chemical Engineering*. 1991; **31**, 29-40.
- [33] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. *Catalysis Today*. 1998; **41**, 207-219.
- [34] S. Storck et. al. *Applied Catalysis A*. 1998; **174**, 137-146.
- [35] K. Sing. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998; **76-77**, 3-11.
- [36] Panpranot Joongjai, Kunyaluck Kontapakdee, and Piyasan Praserttham. *Journal Physics Chemical B*. 2006; **110**, 8019-8024.
- [37] Di Paola A., Garcia-López E., Marci G., Martín C., Palmisano L., Rives V., Venezia A.. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004; **48**, 223-233.
- [38] Daniell W., H. Landes, N.E. Fouad, H. Knözinger. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002; **178**, 211-218.
- [39] Santacesaria, E. *Catalysis Today*. 1999; **52**, 113-123.
- [40] Hosseini M., Siffert S., Tidahy H., Cousin R., Lamonier J., Aboukais A., Vantomme A., Roussel M., Su B. *Catalysis Today*. 2007; **122**, 391-396.
- [41] Aramendía M.A., Boráu V. García I.M, Jiménez C. Lafont F., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F. J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002; **184**, 237-245.
- [42] Ukisu Y., Miyadera T. *Applied Catalysis A: General*. 2004; **271**, 165-170.
- [43] R. J. Farrauto, C. H. Bartolome. *Blackie Academic & Professional*. 1997; **64-66**, 117-198.
- [44] R. D. Gonzalez, T. López, R. Gómez. *Catalysis Today*. 1997; **35**, 293-317.
- [45] Aramendía M., A., Burch R., García I., M., Marinas A., Marinas J. M., Southward B., Urbano F. J. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001; **31**, 163-171.
- [46] Kalevaru V., Benhmid A., Radnik J., Lücke B., Martín A. *Journal of Catalysis*. 2006; **243**, 25-35.
- [47] Belver, C.; López-Muñoz, M. J.; Coronado, J. M.; Soria, J. *Appl. Catal. B. Environ.* 2003; **46**

- 497-509.
- [48] Nag Nabin K, A. *Journal Physics Chemical*. 2001; **105**, 5945-5949.
- [49] J. Sà. G. Arteaga, R. Daley, J. Bernardi, J. Anderson. *Journal Physics Chemical B*. 2006; **110**, 17090-17095.
- [50] C. Wang. H. Lin, C. Ho. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. 2002; **180**, 285-291.
- [51] G. Fagherazzi, A. Benedetti, S. Polizzi, A. Mario, F. Pinna, M. Signoreto y N. Pernicone. *Catalysis Letter*. 1995; **32**, 293-303.
- [52] D. Lomot, W. Juszczak, Z. Karpinski, F. Bozon-Verduraz. *Journal Chemical Society Faraday Transition*. 1997; **93** (10), 2015-2021.
- [53] N. Babu, N. Lingaiah, R. Gopinath, P. Reddy, P. S. Prasad. *Journal of Physics Chemical C*. 2007; **111**, 6447-6453.
- [54] Gaspar A., Dieguez L. *Applied Catalysis A: General*. 2000; **201**, 241-251.
- [55] Lieske H., Vólter J. *Journal of Physical Chemistry*. 1985; **89**, 1-2.
- [56] Campostrini R., Ischia .M, Palmesano L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003; **71**, 997-1009.
- [57] S. Kohler, M. Reiche, C. Frobel, M. Elsevier Amsterdam. 1995; **91**, 1009.
- [58] P. Arnoldy, J. A. Moulijn. *Journal of Catalysis*. 1985; **93**, 38-54.
- [59] A. Barrera, M. Viniegra, S. Fuentes, G. Díaz. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005; **56**, 279-288.
- [60] Pestryakov, A. N.; Lunin, V. V.; Fuentes, S.; Bogdanchikova, N.; Barrera, A. *Chemical Physics Letter*. 2003; **367**, 102-108.
- [61] J. L. Agudelo, L. Martínez, "Oxidación de trazas de clorobenceno con catalizadores de paladio y níquel soportados en circonia sulfatada sintetizados por el método sol-gel", Tesis MSc. 2003, Medellín (Colombia): Universidad de Antioquia.
- [62] Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J. Jie He, H. Yang, Y. Chen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004; **216**, 107.
- [63] R. Weber, H. Hagenmaier. *Chemosphere*. 1999; **38**, 529-549.
- [64] Lomot D., Juszczak W., Karpinski Z. *Applied Catalysis A: General*. 1997; **155**, 99-113.
- [65] Skotak M., Karpinski Z., Juszczak V., Pielaszek J., Kepinski L., Kazachkin D., Kovalchuk V., d Itri J. *Journal of Catalysis*. 2004; **227**, 11-25.
- [66] K. Tanabe. M. Misono, Y Ono, H Hattori. *Tokio Kondansha, Academic Press*, 1990.
- [67] Nishijima W., Ochi Y., Tsai T., Nakano Y., Okada M. *Applied Catalysis B*. 2004; **51**, 135-140.
- [68] Kopinke F.D., Mackenzie K., Köhler R. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003; **44**, 2003, 15-24.
- [69] Hadjiivanov Konstantin. *Applied Surface Science*. 1998; **135**, 331-338.
- [70] Faccin F., Guedes F., Benvenuti E., Moro C. *Eclética Química*. 2002; **27**, 1-10.
- [71] Y. C. Cao, X. Z. Yiang, W. H. Song, Z. Q. Bai, X. Q. *Catalysis Letters*. 2001; **76**, 53-58.
- [72] Watson J., Ozkan U. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003; **192**, 79-91.
- [73] Hinz A., Larsson P., Skárman B., Andersson A. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001; **34**, 161-178.
- [74] F. Delannay, B. Delmon. "Methods of catalysts characterization an overview. Characterization of heterogeneuos catalyst, capítulo I". Editorial Dekkev. New York, 1998.
- [75] E. J. Shin, M. A. Keane. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2000; **69**, 3-8.
- [76] Benvenuti Edilson V., Leonardo Franken, and Celso C. Moro, Celso U. Davanzo. *Langmuir*. 1999; **15**, 8140-8146.
- [77] Bae J. W., Jang E. J., Hyun Jo. D., Lee J.S., Lee K. H. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003; **206**, 225-238.
- [78] ATSDR. Biennial Report to Congress 1991 and 1992. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 1996.
- [79] P. Marécot, A. Akhachane, C. Micheaud, J. Barbier. *Applied Catalysis A: Chemical*. 1998 ; **169**, 189.
- [80] Datye A., Xu Q., Kharas K., McCarty J. *Catalysis today*. 2006; **111**, 59-67.

POLVOS NANOMETRICOS DE ZIRCONIA, POR SINTESIS HIDROTERMICA MICRO-ONDA

D. Gutiérrez-Campos^{1}, Rosa María Rodríguez², Luis Arellano¹, Isabela García², Alexis Mijares¹, Augusto Ruiz¹, Helen Reverón¹*

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

2: Dpto. de Química, Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela

* E-mail: dgutierr@usb.ve

Recibido: 31-Mar-2009; Revisado: 02-Dic-2009; Aceptado: 25-Ene-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de polvos nanométricos a partir de suspensiones coloidales estables de zirconia. Se empleó el novedoso método de síntesis hidrotérmica micro-onda y se estudió su efecto sobre las características estructurales de los polvos obtenidos, así como también su aptitud a la sinterización. Adicionalmente, se evaluaron, tanto el efecto del dopaje con ytria y ceria, sobre los precursores de zirconia, como las variables asociadas al tratamiento hidrotérmico. En los resultados obtenidos con esta metodología se observaron nanopolvos con tamaños del orden de los 100nm y la presencia de fases cristalinas estables, tal como lo refiere la literatura. Se concluye que la técnica de síntesis hidrotérmica micro-onda podría encontrar aplicación para el procesamiento de polvos cerámicos nanométricos de alta pureza.

Palabras Claves: Zirconia, polvos nanométricos, síntesis hidrotérmica micro-onda

Abstract

Stable colloidal suspensions of zirconia were used to synthesize nanometric powders through a micro-wave hydrothermal route. The effect of this novel method upon structural features and capability to sintering was evaluated. In addition, doping of zirconia with itria and ceria was performed and treatment variables were studied. Results showed nanometric powders in the order of 100nm. Also, XRD analysis indicated the presence of crystalline phases as those reported by the literature. It is concluded that this novel technique is promising for future developments and processing of high-purity nanometric ceramic powders.

Keywords: Zirconia, nanometrics powders, micro-wave hydrothermic synthesis

1. INTRODUCCION

La zirconia es uno de los materiales cerámicos más importante a nivel industrial y científico, debido a su naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica y resistencia a los álcalis, al calor y a la oxidación. Se presenta en cuatro formas cristalinas: monoclinica, tetragonal, cúbica y ortorrómbica. La zirconia pura es frecuentemente dopada con óxidos de Y, Ca, Mg y Ce y su dopaje depende de su aplicación. En general, los materiales de zirconia dopados con Ca y Mg se emplean para cerámicas estructurales, mientras que las zirconias dopadas con Y y Ce se utilizan como electrolitos sólidos, bombas iónicas, etc., debido a sus propiedades de conducción iónica. Independientemente de la aplicación del material de zirconia, las propiedades finales dependerán tanto

del tipo de óxido utilizado como de la cantidad introducida al sistema. Adicionalmente, se debe considerar el tamaño de partículas de los polvos obtenidos los cuales determinarán las características finales del producto.

En este sentido, las técnicas químicas llamadas “vía húmeda” (precipitación, procesos sol-gel, síntesis hidrotérmicas, entre otras)[1,2,3] permiten la preparación de polvos cerámicos, con características especiales, que incluyen alta pureza, composición química controlada, homogeneidad química a escala atómica y tamaño de partícula nanométrico. Estos polvos, por ser muy finos y reactivos, mejoran la sinterabilidad del material y permiten generar materiales con mayor densificación. Cabe destacar que la diferencia más importante entre la precipitación, sol-gel y la síntesis hidrotérmica, es

que esta última permite obtener fases cristalinas sin necesidad de altas temperaturas de sinterización. Esto ocurre porque los polvos se forman directamente a partir de la solución precursora (acuosa) mediante complejas reacciones químicas que ocurren bajo ciertas condiciones de presión y temperatura[3]. Esta metodología constituye una ventaja con respecto a las técnicas tradicionales vía húmeda.

Al respecto, el objetivo del presente trabajo permite comparar la síntesis hidrotérmica tradicional con el novedoso método de síntesis hidrotérmica micro-onda, el cual incluye un elemento adicional como es la reducción del tiempo de síntesis. La investigación se llevó a cabo con un precursor de oxiacetato de zirconio (puro o dopado con nitratos de cerio e itrio) para la obtención de polvos finos de zirconia pura y dopada, de alta pureza.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del precursor de zirconia:

La preparación del precursor de zirconia se llevó a cabo siguiendo el procedimiento desarrollado por Vesteghem y col [1]. Se mezclaron 500 ml de n-propóxido de zirconio con 300 ml de ácido acético glacial.

A continuación, el producto de la reacción fue colocado en digestión dentro de una estufa a 50°C por 48 horas. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con propanol-1. Posteriormente, el oxiacetato de zirconio se secó en una estufa por 24 horas a 100 °C. Finalmente, el producto se disolvió en agua destilada para generar el precursor de zirconia utilizado durante la investigación.

2.2 Establecimiento de la potencia máxima de trabajo en la síntesis hidrotérmica micro-onda:

Se realizaron ensayos preliminares para determinar la potencia máxima del equipo que permitiese trabajar en forma segura. Estas pruebas se llevaron a cabo usando agua como fluido, de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Luego, se verificó la potencia de operación del equipo usando el precursor de zirconia.

Con agua como fluido, se determinó un valor de 450 W como potencia máxima de operación segura para la síntesis propuesta, sin riesgos del sistema

recipiente/reactor. Esta condición se aplicó tanto en los soles de zirconia sin dopaje, como en los soles dopados.

2.3 Estudio de la influencia del tiempo de tratamiento en la formación de los soles de zirconia:

En esta etapa se consideraron dos concentraciones del precursor de zirconia (0,5 M y 1 M). Dado lo novedoso de la técnica, se consideró como criterio la observación visual de cambios de fases, para establecer el tiempo de tratamiento. Es importante destacar que el proceso se inicia desde una solución acuosa del precursor, la cual es sometida a tratamiento micro-ondas transformándose en una fase semisólida gelatinosa. Posteriormente, esta fase gelatinosa es sometida de nuevo a tratamiento micro-onda y se genera una fase líquida del sol de zirconia (sol coloidal). A pesar de que en ambas concentraciones (0,5 M y 1 M) se completó la formación de dicha fase líquida con tiempos totales cercanos a los 135 segundos, se debe resaltar que con la concentración 1M se visualizó más claramente la aparición del sol coloidal. Se establecieron, por tanto, condiciones de ensayo la concentración 1M y tiempo de tratamiento de 135 segundos. Esos parámetros también se usaron en el estudio de los soles de zirconia con dopaje.

2.4 Dopaje del precursor de zirconia con Y₂O₃ y CeO₂:

Se utilizaron nitratos hexahidratados, tanto de cerio como de itrio. Los niveles de dopaje empleados en este trabajo: 3% y 8% molar, se establecieron con base a los excelentes resultados arrojados en trabajos de investigación previos, con respecto a los valores de conductividad aniónica que exhibe la zirconia con dichas composiciones [2,4], y referencias bibliográficas [5,6,7] que así lo aseveran. Se calcularon las cantidades necesarias de los nitratos, a través de los factores gravimétricos, con el objeto de obtener una zirconia dopada con 3% y 8% molar en ceria (CeO₂) e itria (Y₂O₃)[2]. Finalmente se adicionaron al precursor de zirconia para la realización de las diferentes síntesis

Todas las síntesis hidrotérmicas micro-onda se llevaron a cabo en un reactor Parr/4782 con un vaso de teflón de 45 ml Parr/4782.

2.5. Sinterización de los polvos de zirconia obtenidos:

Los soles obtenidos, sin y con dopaje, después del tratamiento micro-ondas se secaron en una estufa a 110°C hasta peso constante. Estos polvos constituyen la muestra sin tratamiento térmico (S.T.T.). Otra porción de estos polvos se sometió a tratamiento térmico a 800 y a 1200 °C durante 1h, con una rampa de calentamiento d 5 °C/min.

2.6 Caracterización de los polvos de zirconia por DRX, BET, y MEB:

El proceso de caracterización de los polvos de zirconia, sin y con dopaje, consistió en la realización de ensayos de difracción de rayos-X (DRX), medición del área superficial específica (BET) y estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los ensayos se llevaron a cabo tanto en los polvos sin tratamiento térmico, como en polvos tratados térmicamente. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos-X del polvo, usando la radiación $K\alpha$ del Cu, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ y un difractómetro marca Philips PW 1050/25. La identificación de fases fue realizada por comparación con las fichas PDF-WIN. Es importante acotar que para el ensayo de difracción de rayos-X (DRX), la muestra se dispersó sobre una lámina de cuarzo y se colocó posteriormente sobre el portamuestra. En cuanto a la evaluación del área superficial específica, lo primero que se realizó fue el proceso de degasificación, lo cual se llevó a cabo a 250 °C por un tiempo de aproximadamente 2 horas hasta alcanzar las condiciones de operación requeridas. El área superficial específica, se determinó por el método de adsorción de nitrógeno a 77 K de un punto BET con una isoterma de cinco puntos, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Para el estudio morfológico se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Philips XL30. Se tomaron las micrografías para observar la microestructura a aumentos de hasta 7500X.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de los polvos de zirconia, sin y con tratamiento térmico:

3.1.1. Difracción de rayos-X

En todos los difractogramas se observa un pico

posiblemente asociado al sustrato de cuarzo utilizado como soporte de las muestras. El pico se detecta a $2\theta \approx 26.35^\circ$.

3.1.1.1 Polvos de zirconia sin dopaje:

En la Figura 1, se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los polvos obtenidos para la concentración 1M. Se presentan los difractogramas para el material sin tratamiento térmico (S.T.T.) y con tratamientos térmicos a 800 y 1200°C. Se determinó la coexistencia de la fase monoclinica (m) y tetragonal (t) en el patrón de difracción del material sin tratamiento térmico (S.T.T.). Por el ancho de los picos, se podría inferir que las fases son primordialmente microcristales de zirconia. A 800 °C se observa la fase cristalina monoclinica, y para la temperatura de 1200 °C, solamente se visualiza un incremento del tamaño de los cristales, manifestándose en un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase monoclinica. La fase que se detecta a 1200 °C es la fase termodinámicamente estable para la zirconia pura a temperatura ambiente y presión atmosférica, es decir, la fase monoclinica.

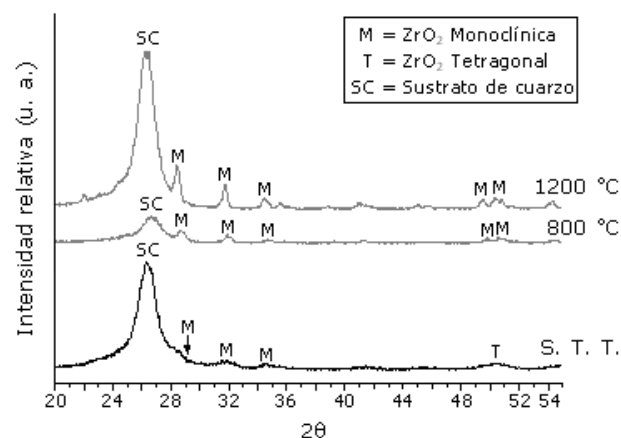


Figura 1. Difractogramas de muestras sin tratamiento térmico (S.T.T.) y con tratamientos térmicos a 800 y 1200°C a partir del precursor 1M.

Es importante acotar que la fase tetragonal presenta dos picos característicos, alrededor de $2\theta \approx 30^\circ$ y $2\theta \approx 50^\circ$. Sin embargo, en el difractograma correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico (S.T.T.), solo se observa el pico a $2\theta \approx 50^\circ$. La fase tetragonal con microcristales, observada en la muestra sin tratamiento térmico (S.T.T.), ha sido también reportada como una posible fase metaestable (t' -ZrO₂) [8, 9, 10]. La bibliografía

indica que la presencia de partículas con esta fase metaestable (t' -ZrO₂) puede deberse, tanto al medio de precipitación ó de hidrólisis, como al tamaño inicial de las partículas del polvo de zirconia sin tratamiento térmico. Cabe señalar que, la interpretación de la metaestabilidad de la zirconia pura en fase tetragonal observada es aún un tema controvertido[11, 12].

Por otra parte, Djuricić y colaboradores [13] refieren que la zirconia cristaliza a bajas temperaturas en forma tetragonal y luego, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, cristaliza en forma monoclinica. Además, estudios recientes [14] sugieren que la presencia de vacancias de oxígeno podría ser relevante para la retención de la fase tetragonal. Por lo tanto, todos estos hechos parecieran reafirmar la metaestabilidad del sistema en estudio.

3.1.1.2 Polvos de zirconia dopada con Y2O3:

En las Figuras 2 y 3 se muestran los difractogramas de los polvos de zirconia dopada con itria al 3 y al 8 % molar, a diferentes temperaturas. En ambos casos, se observa que en las muestras sin tratamiento térmico están presentes todos los picos característicos de la fase cúbica de zirconia estabilizada con itria. También se pone de manifiesto que estos picos correspondientes a zirconia cúbica consisten básicamente de microcristales de zirconia, dado el ancho de los picos. Por otra parte, Kholam y sus colaboradores [5] en su trabajo de obtención de zirconia dopada con itria mediante THM, obtienen los mismos resultados en un medio básico.

Se ha reportado [14] que la fase cúbica puede ser completamente estabilizada a temperatura ambiente por el dopaje con óxidos tales como Y2O3, CaO y CeO2, tal como se observa en los difractogramas de las muestras dopadas con itria (Figs. 2 y 3).

De igual forma, los difractogramas mostrados, revelan como a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico de 800 a 1200 °C, es mayor el tamaño de los cristales de la fase cúbica.

Sin embargo, en las muestras tratadas a 1200 °C hay un comportamiento diferente con relación al porcentaje de dopante. La muestra dopada con 3% molar de itria presenta una transformación parcial polimórfica de la fase cúbica a la fase tetragonal. Se ha reportado que esta transformación podría deberse

a esfuerzos asociados a la temperatura utilizada [2, 15, 16]. Kholan y col. [5] obtienen resultados similares al detectar que la fase cúbica es estable hasta 800 °C y por encima de esta temperatura, la fase cúbica coexiste con otra fase.

Es importante destacar, también que los patrones de difracción asociados con las fases cúbica y tetragonal no son fácilmente distinguibles[14], por lo que algunos de los picos de la fase tetragonal podrían estar solapados con picos de zirconia en fase cúbica (Ver Fig. 2 a 1200 °C).

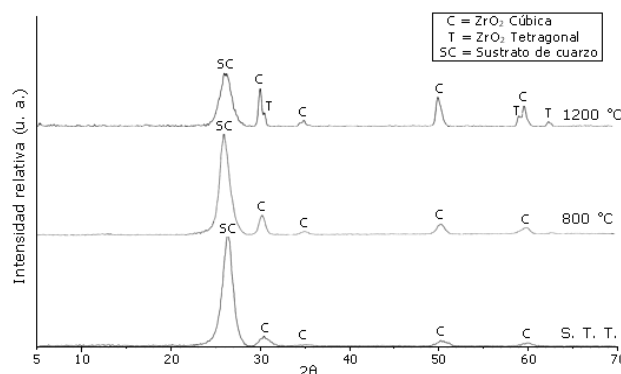


Figura 2. Difractogramas para zirconia dopada con itria, 3 % molar, a diferentes temperaturas.

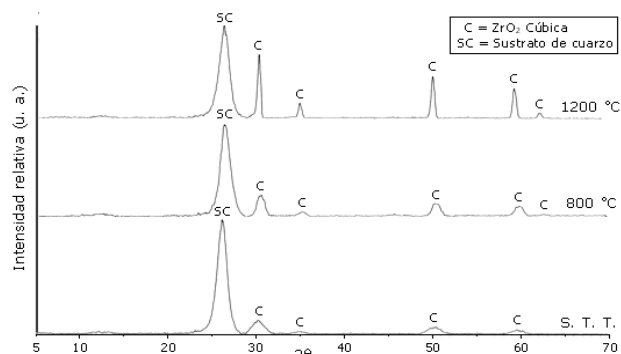


Figura 3. Difractogramas para zirconia dopada con itria, 8 % molar, a diferentes temperaturas.

En la Figura 3 se puede visualizar que la muestra dopada con 8% molar de itria presenta el mismo comportamiento, tanto sin tratamiento térmico como a las dos temperaturas de tratamiento térmico (800 y 1200 °C). Los difractogramas revelan una fase cúbica claramente demarcada por los picos característicos de dicha fase. La presencia de la fase cúbica como única fase presente, corrobora lo reportado en la literatura sobre este sistema (ZrO₂– 8 % molar Y2O3). T. Okubo y sus

colaboradores[15], quienes prepararon zirconia dopada a partir de alcóxidos de zirconia y sales de itrio (8 % molar) y observaron que con tratamientos térmicos desde 500 °C, solamente cristaliza la fase cúbica.

3.1.1.3 Polvos de zirconia dopados con CeO₂:

La Figura 4 muestra los difractogramas para las muestras de zirconia dopada con 3 % molar de ceria. En estas muestras se determinó la presencia de la fase tetragonal (t) en los polvos, sin tratamiento térmico (S.T.T.) y en los polvos tratados térmicamente a 800 °C. Las muestras evaluadas a 1200 °C, exhiben la presencia de la fase monoclinica (m). Se debe señalar que la fase tetragonal detectada en los polvos sin tratamiento térmico (S.T.T.) consiste básicamente de microcristales de zirconia, dado el ancho de los picos.

La fase tetragonal observada es de carácter metaestable y sufre una transformación a la fase monoclinica[16], tal como se muestra en el difractograma de las muestras dopadas con 3% molar de ceria a 1200 °C. Este comportamiento a 1200 °C corrobora la temperatura de transformación de la zirconia durante el enfriamiento, donde se pasa de la fase tetragonal metaestable a la fase estable monoclinica, tal como se establece en el diagrama de fase del sistema ZrO₂-CeO₂ [17].

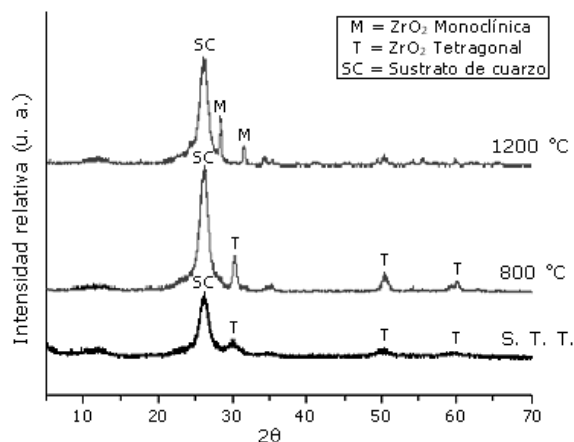


Figura 4. Difractogramas para zirconia dopada con ceria, 3 % molar, a diferentes temperaturas.

La Figura 5 exhibe los difractogramas para la zirconia dopada con 8 % molar de ceria. En todas las muestras, sin tratamiento térmico (S.T.T.) y con tratamientos térmicos a 800 y 1200 °C, se manifiesta la fase cúbica (c).

Cabe señalar que Potdar y Deshpande[18] reportan la presencia de fase cúbica a 180 °C en polvos sintetizados por el método hidrotérmico micro-onda. Sintetizan polvos de zirconia-ceria. Esto corrobora la metaestabilidad del sistema ZrO₂-CeO₂ y la importancia de profundizar los estudios en este novedoso método de síntesis, donde el proceso podría ocurrir por la vía de la disolución seguido de un mecanismo cinético de recrystalización[18].

3.1.2 Area superficial por BET

3.1.2.1 Polvos de zirconia sin dopar:

En la Tabla 1 se muestran los resultados del tratamiento térmico y el área superficial.

Con respecto a las muestras sin tratamiento térmico, se puede observar la fase tetragonal, esto ratifica el carácter metaestable de esta fase. Este hecho ha sido reportado por Garvie[9] quien determinó que la fase tetragonal puede coexistir con la fase estable de la zirconia (fase monoclinica).

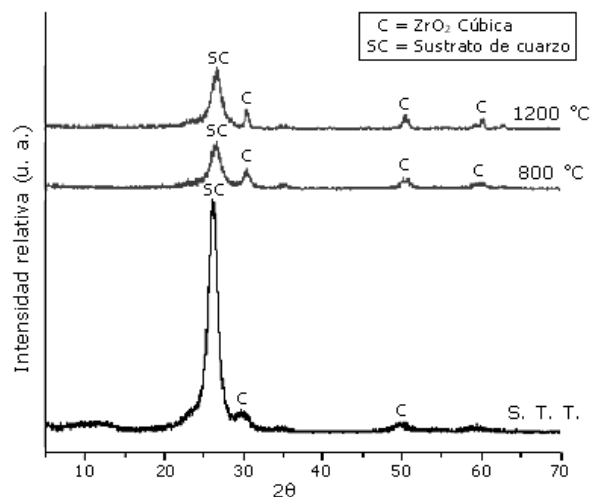


Figura 5. Difractogramas para zirconia dopada con ceria, 8 % molar, a diferentes temperaturas.

Con relación al área superficial, puede decirse que hay tendencia hacia una disminución de la misma, a medida que se incrementa la temperatura hasta los 1000 °C. Lo más probable es que este comportamiento sea producto del proceso de densificación que ocurre durante la etapa de sinterización, donde algunas partículas primeramente establecen cuellos entre ellas, para luego pasar a una etapa de concentración volumétrica[19], generando con ello, una

disminución en el área superficial. El ligero aumento observado a 1200°C, podría ser considerado como irrelevante, en vista de todas las aproximaciones que se hacen basadas en el modelo BET, lo cual podría llevar a ubicar este valor dentro del rango de error del método. La misma tendencia fue reportada anteriormente en un proceso de síntesis por co-precipitación[2].

Tabla 1. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de la zirconia sin dopaje

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 1M	STT	Tetragonal	146
	STT	Monoclínica	5,63
	800	Monoclínica	0,13
	1200	Monoclínica	1,19

Se puede observar que al tener una mayor concentración del dopante, el proceso de disminución del área superficial es menor en todo el intervalo de temperaturas (800, 1000 y 1200 °C). La disminución observada se corresponde casi a un orden de magnitud por cada incremento de temperatura. Este comportamiento posiblemente sea generado por la densificación de los polvos, además de la sinterización entre partículas y la formación de partículas de mayor tamaño.

3.1.2.2 Polvos de zirconia dopados con Y₂O₃:

En la Tablas 2a y 2b se muestran los resultados del tratamiento térmico y el área superficial, para la zirconia dopada con itria (Y₂O₃) al 3 % y al 8 % molar.

3.1.2.3 Polvos de zirconia dopados con CeO₂:

En las Tablas 3a y 3b se muestran los resultados del tratamiento térmico y el área superficial, para la zirconia dopada con ceria (CeO₂) al 3 % y al 8 % molar

El comportamiento de las muestras de zirconia dopadas con ceria, al 3 y 8 % molar, sigue la misma tendencia de la zirconia sin dopaje y de las muestras dopadas con itria, reducción del área superficial

con el aumento de la temperatura[20,21]. Por otra parte, este es el comportamiento esperado en materiales cerámicos, posiblemente, producto de la densificación generada durante la sinterización de las muestras.

Tabla 2a. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con itria al 3% molar

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 3% molar	STT	Cúbica	199
	800	Cúbica	30,1
	1200	Cúbica	1,6
	1200	Tetragonal	0,62

Tabla 2b. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con itria al 8% molar

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g/)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 8% molar	STT	Cúbica	192
	800	Cúbica	41,1
	1200	Cúbica	4,5
			1,6

Tabla 3a. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con ceria al 3% molar

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g/)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 3% molar	STT	Tetragonal	167
	800	Tetragonal	0,16
	1200	Monoclínica	0,89
			3,16

Tabla 3b. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con ceria al 8% molar

Muestra	Tratam Térmico (°C)	Estructura	Tratam Térmico (°C)	Area Sup.(m ² /g/)
	STT	Cúbica	STT	138
ZrO ₂				
8%	800	Cúbica	800	1,6
molar	1200	Cúbica	1000	1,7
			1200	1,5

3.1.3. Caracterización por M. E. B.

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo solamente en los polvos sintetizados y sometidos a tratamiento térmico a 1200 °C.

3.1.3.1 Polvos de zirconia sin dopar:

En la Figura 6 se observan las partículas de zirconia precipitadas a partir de la solución con concentración 1 M. Las partículas presentaron una textura de granos suavizados. Estas partículas están conformadas por aglomerados, (partículas primarias).

Es importante destacar que se han reportado partículas primarias de tamaño nanométrico con formas esféricas para síntesis de polvos de zirconia vía sol-gel a partir de un alcóxido[22, 23], cuyas características, en cuanto a forma, coinciden con lo observado en el presente estudio.

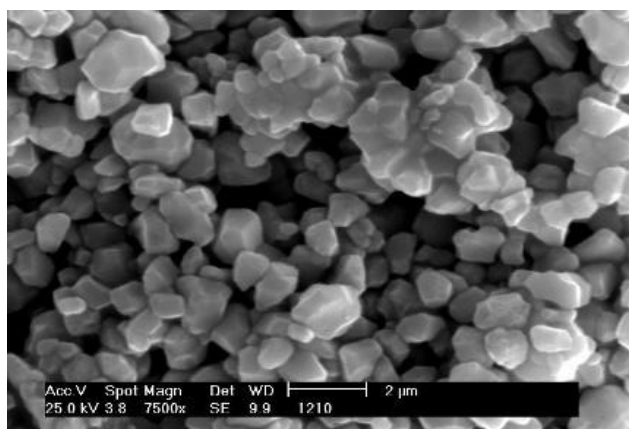


Figura 6. Micrografía de polvo de ZrO₂ pura (1 M) (1200 °C y un aumento de 7.500X).

3.1.3.2 Polvos de zirconia dopados con Y2O3:

En las Fig. 7 y 8 se muestran las micrografías de los polvos de ZrO₂ dopadas 3% y 8% molar de Y₂O₃. En ambos casos, puede observarse prácticamente la misma característica de aglomeramiento. El tamaño aproximado de las partículas pudiese estar cercano a los 100 nm. Debido a la calidad de las fotos, es difícil apreciar de una manera más certera los detalles.

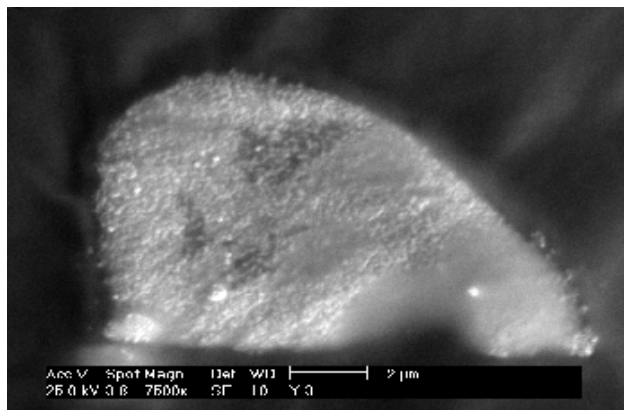


Figura 7. Micrografía de polvo de ZrO₂ dopada con 3 % molar de Y₂O₃ (1200 °C), aumento de 7.500X.

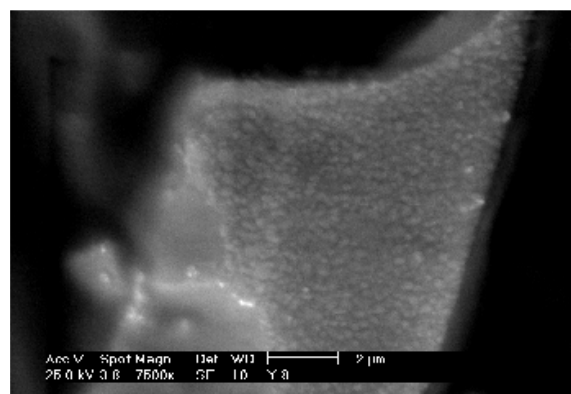


Figura 8. Micrografía de polvo de ZrO₂ dopada con 8 % molar de Y₂O₃ (1200 °C), aumento de 7.500X.

3.1.3.3 Polvos de zirconia dopados con CeO2:

En las micrografías, Fig. 9 y Fig. 10, de los polvos de ZrO₂-3 % y 8 % molar CeO₂ tratados térmicamente a 1200 °C, se observan partículas primarias con un tamaño aproximado de 200 nm. Las partículas primarias observadas en las micrografías deben su tamaño nanométrico al proceso de preparación de los polvos.

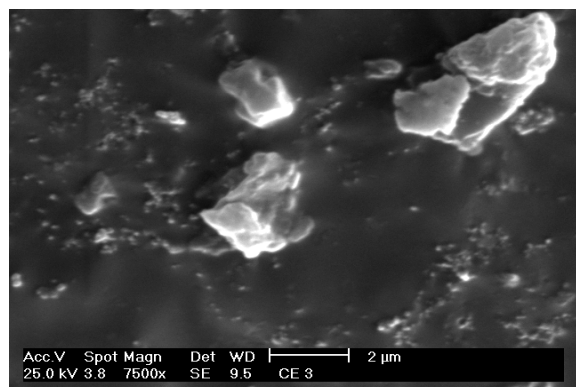


Figura 9. Micrografía de polvo de ZrO_2 -3 % molar CeO_2 a 1200 °C.

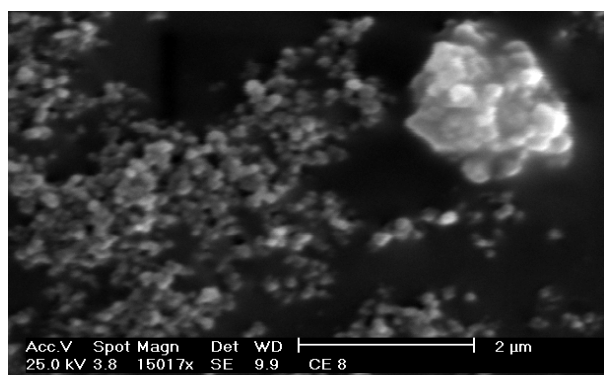


Figura 10. Micrografía de polvo de ZrO_2 -8 % molar CeO_2 a 1200 °C.

4. CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de nanopulvos de óxidos de zirconia, vía tratamiento hidrotérmico micro-onda.
- En el material de zirconia sin dopar (ZrO_2 – 1M), la fase que se detecta, tanto en la muestra sin tratamiento térmico como a 800 y 1200 °C, es la fase termodinámicamente estable para la zirconia pura a temperatura ambiente y presión atmosférica, es decir, la fase monoclinica.
- Los polvos de zirconia obtenidos poseen una fase completamente cúbica cuando se dopan con 8 % molar de itria. Los polvos dopados con 3 % molar de itria tienen fase cúbica hasta 800 °C, y a 1200 °C, coexisten la fase cúbica y la tetragonal.
- En las muestras de zirconia dopadas con 3 % molar de ceria, se generó una fase tetragonal metaestable hasta los 800 °C. Luego, a 1200 °C, se obtuvo la fase monoclinica estable producto del carácter metaestable de la fase tetragonal. Mientras que en los polvos de zirconia dopados

al 8 % molar de ceria solo se detectó la fase cúbica, con lo cual se podría inferir que un incremento en la cantidad de dopante parece haber estabilizado la fase cúbica.

- En cuanto al área superficial, se determinó un rango que abarca desde 192 m²/g hasta 0.13 m²/g en polvos tratados térmicamente a 1000 °C. Por otra parte, este comportamiento con respecto al tratamiento térmico es similar en todas las muestras, sin y con dopaje.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. Vesteghem H., Lecomte A., Dauger A., J. of Non Cryst. Sol., 147-148, 1992, pp. 503-507.
- [2]. Marí E., Tesis de grado U.S.B., 2002, pp. 40-50.
- [3]. Baes-Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, 1976, pp. 152-159.
- [4]. Kisi E. H., Howard C. J., en: E. Kisi (Ed.), Zirconia Engineering Ceramics, TTP, 1998, pp.1-36, 241-250, 251-300.
- [5]. Kholam Y. B., Deshpande A. S., Patil A. J., Potdar H. S., Deshpande S. B. y Date S. K., Materials Chemistry and Physics 71, N° 3, 2001, pp 235-241.
- [6]. Sato T., Dosaka K., Yoshioka T., Okuwaki A., Tori K., Onodera Y., Journal of the American Ceramic Society, 75, 1992, pp. 552-556.
- [7]. Cotton-Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, pp. 1062-1072.
- [8]. Karapetrova E., Platzer R., Gardner J., Journal of American Ceramic Society, Vol. 1, 2000, pp. 65-70.
- [9]. Garvie R.C. and Goss M.F. , Journal of Physics Chemistry , Vol. 69, 1965, pp 1238.
- [10]. Hu Michael Z-C., Journal of American Ceramic Society, Vol. 82, 1999, pp. 2313-2320.
- [11]. Quiñones J., Trabajo de grado de Maestría, USB-Caracas, Venezuela, 2001, pp. 14-15, 45.
- [12]. Jacon T., Trabajo de grado de Doctorado, ENSCI-Limoges-Francia, 1.990.
- [13]. Djuricié B. y Pickering S., Ceramic Institute, Vol. 21, 1995, pp. 195-206.

- [14]. D Lamas D. G., Rosso A.M., Suarez Anzorena M., Fernández A., Bellino M.G., Cabezas M.D., Walsöe de Reza N.E. and Craievich A.F., Scripta Materialia 55 (2006), pp. 553–556
- [15]. Okubo T., Nagamoto H., J. Mat. Science, 1995, 30, pp.749-757.
- [16]. Reverón, H., Tesis de Doctorado, Universidad de Limoges, Francia, 2000.
- [17]. Ryshkewitck, E., Physical Chemistry and Technology, Academic Press, 1960, pp. 429-436.
- [18]. Potdar H. S., Deshpande S. B., Deshpande A. S., Gokhale S.P., Materials Chemistry and Physics, 74, 2002, pp. 306-312.
- [19]. Reed J., Principles of Ceramics Processing, Wiley-Interscience, (1995), pp. 519-522, 596.
- [20]. García I., Tesis de pregrado, Universidad Metropolitana, Venezuela, 2003.
- [21]. Arellano L., Tesis de pregrado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2004.
- [22]. Hu Michael Z-C., Singhal A., Harris M., Coth L.M., Beaucage G., Keefer K.D., Journal of Colloidal and Interface Science, 198, 1998, pp. 87-99.
- [23]. Mimani T. and Patil K.C., Mater.Phys.Mech. 4, 2001, pp. 134-137.
- [24]. Báez V. Gonzáles W. Gonzáles G. Aponte F y Rodríguez V. Visión Tecnológica., (2000), Volumen 7, numero 2, pp. 91-110.

A SMALL-ANGLE LIGHT SCATTERING INSTRUMENT TO STUDY SOFT CONDENSED MATTER

Angel Romo-Uribe^{1*}, Bonifacio Alvarado-Tenorio², Maria Eugenia Romero-Guzmán¹

1: Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides, Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México.

Av. Universidad s/n, Cuernavaca, Morelos. 62210 México

2: Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química (Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería),
Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México

* E-mail: aromo-uribe@fis.unam.mx

Recibido: 19-May-2009; Revisado: 04-May-2010; Aceptado: 24-May-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Abstract

A simple and inexpensive small-angle light scattering (SALS) instrument for soft condensed matter studies has been developed; the instrument has the advantage of simplicity of equipment, rapid detection and presentation of the entire small-angle pattern for investigation. A wide scattering vector range is achieved using a CCD detector; despite the low-budget components utilized the instrument characteristics have enabled us to obtain high-quality light scattering data from soft matter systems. The setup is especially well suited to studies of systems with a weak scattering power and/or a time-dependent structure evolution in a wide spatial range with sub-micrometer resolution. The technique enabled to measure the size, anisotropy, radial periodicity and internal structure of polymer spherulites at a resolution below that achieved by optical microscopy. Applications of this instrument to investigate the microstructure and spatial correlations in semi-crystalline polymers using the Debye-Bueche theory, and in thermotropic liquid crystalline polymers are also reported. Furthermore, it is demonstrated that the technique is also suitable to study the evolution of microstructure with applied uniaxial tensile strain in thin polymer films.

Keywords: *Small-angle light scattering, Microstructure, Polymers, Morphology*

Resumen

Un instrumento sencillo y de bajo costo de difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS, por sus siglas en inglés) para estudiar la materia condensada suave ha sido desarrollado; el instrumento tiene la ventaja de simplicidad de equipo, rápida detección y la presentación del patrón de ángulo-pequeño completo para su investigación. Un rango amplio del vector de difracción se logra al utilizar un detector CCD; a pesar del bajo costo de los componentes utilizados, las características del instrumento nos han permitido obtener datos de alta calidad de difracción de luz de sistemas de materia suave. El dispositivo está especialmente adaptado para el estudio de sistemas con difracción débil y/o con evolución de la microestructura dependiente del tiempo en una gama espacial amplia con resolución de sub-micras. La técnica permitió medir el tamaño, la anisotropía, la periodicidad radial y la estructura interna de las esferulitas de un polímero a una resolución por debajo de la alcanzada por microscopia óptica. Las aplicaciones de este instrumento para investigar la microestructura y las correlaciones espaciales en polímeros semicristalinos usando la teoría de Debye-Bueche, y en cristales líquidos poliméricos termotrópicos también son reportadas. Además, se muestra que la técnica es también conveniente para estudiar la evolución de la microestructura al aplicar una tensión uniaxial a películas poliméricas delgadas.

Palabras Claves: *Difracción de luz a ángulo- pequeño, Microestructura, Polímeros, Morfología*

1. INTRODUCTION

The light scattering (LS) technique and theoretical background were initially developed to characterize polymeric solutions and colloidal suspensions. Key physical properties such as molecular weight and radius of gyration were the major subjects [1, 2]. In

the early days, commercial instrumentation for light scattering measurements was not available and the responsibility for the design and construction of this instrumentation relied on the scientists themselves [3-5]. This technique consists of scanning a wide scattering angle range (typically 90°), therefore the instruments were usually equipped with a

photometer on a wide-angle goniometer. After developments for over half a century, this technique (sometimes termed wide-angle light scattering, WALS) is now well established [6, 7]. Nowadays commercial instruments are also equipped with autocorrelators thus enabling dynamic measurements for the determination of diffusion coefficients of polymeric chains in solution [8].

Along these developments, since the 1960's Stein and coworkers pioneered a light scattering technique to investigate the higher ordered structures in condensed systems, especially the spherulitic microstructure of partially crystalline polymers [9,10], the microstructure in deformed polyethylene samples [11], and the influence of thermal annealing on polymer's crystalline microstructure [12]. The value of the technique was rapidly recognized and successfully applied to investigate polymer microstructure in industrial laboratories [13]. In order to investigate the optically anisotropic structure a depolarized light scattering (DPLS) technique was employed, that is, a polarizer and an analyzer are inserted along the light beam path before and after the specimen, respectively. For the measurement of the higher ordered structure a small scattering angle range is scanned compared with the former technique, WALS. Therefore, this type of light scattering technique is often termed small-angle light scattering (SALS).

The usefulness of SALS is now well established and the technique is routinely utilized to investigate soft condensed matter as well as complex fluids. For instance, SALS has been utilized to investigate capillary flow behavior in worm-like micelles [14], phase separation dynamics in binary fluid mixtures [15], phase separation kinetics in polymeric blends [16, 17], orientation behavior of solutions of poly (γ -benzyl-L-glutamate) in an electric field [18], domain texture coarsening in thermotropic polymers [19], aggregation kinetics during drying of particle monolayers [20], and polymerization-induced phase separation kinetics [21]. There also a number of applications into biological systems as SALS has been applied to study the human cornea [22] and biological cells [23].

Due to the versatility of this technique and advances in instrumentation, in-situ studies of flowing complex fluids have been carried out. These studies include flow-induced texture orientation in lyotropic [24] and thermotropic [25] liquid crystalline polymers, flow-induced phase transitions in

thermotropic polymers [26], shear-induced coalescence in polymer blends [27], and shear-induced crystallization on polyolefins [28, 29].

The SALS technique was initially implemented by using an arc lamp as light source and photographic film as the detector for the scattered light [9-12]. In order to produce a beam of parallel light and a monochromatic light from the diverging white light source, a lens and a pinhole device as well as monochromatic filters were, respectively, employed [9,10]. In order to carry out quantitative angular profile analysis, a photomultiplier tube on a small-angle goniometer was also employed in addition to the photographic film. Later on the He-Ne laser was introduced as the light source [13] further fueling the development of this technique.

Further developments in electronics made possible to build a photodiode array making possible to measure the angular profile at once and leading to time-resolved measurements [30]. In the same way, charge-coupled device (CCD) image sensors to record two-dimensional SALS patterns replaced photographic film. However, note that the exposure area of the CCD image sensor is usually very small. Accordingly, a condenser lens focusing the scattered light onto the CCD plane has been utilized [31,32]. In other cases, the scattering pattern has been projected on a white screen and indirectly recorded by a CCD camera equipped with an imaging lens [14, 25, 26]. A great advantage in the former method is that the scattered light can be directly brought into the CCD plane without loss of intensity. However, in order to obtain the scattering pattern on the CCD plane, the distance of the sample-to-condenser lens and the distance from the condenser lens to the CCD plane must be tightly arranged according to the focal length (F) of the condenser lens. That is, there is no flexibility in the camera length of the scattering geometry. On the other hand, imaging the scattered pattern on a screen is a flexible method because enables adjusting the camera length without compromising the optics of the instrument. There is a penalty to be paid however, and it is the loss of brightness and resolution due to the smearing effect on the screen when the scattered light is projected, however the correction factors are negligible for scattering angles less than $2\theta=15^\circ$ [33].

In this work we describe a simple and inexpensive design of a SALS setup where the imaging screen method has been adopted. The following sections

are devoted to the description of the setup and of the procedures for instrument adjustment and calibration. We then demonstrate through case studies that, despite the simplicity and low-budget components utilized to set this instrument, it is possible to characterize the submicron spherulitic microstructure in partially crystalline polymer thin films, the internal structure of a spherulite, the texture microstructure in thin films of liquid crystalline polymers and the characterization of microstructure in thin polymer films subjected to uniaxial tensile deformation.

2. EXPERIMENTAL

2.1 SALS instrument design

The apparatus developed for the SALS measurements is shown schematically in Figure 1a. The optical components were mounted on an optical breadboard manufactured by Edmunds Optics Co. (New Jersey, USA). The light source is a vertically polarized He-Ne laser (wavelength $\lambda = 632.8$ nm) of 0.8 mW power (model 1500 manufactured by JDS Uniphase Corp., Santa Rosa California, USA). Immediately downstream from the laser there are iris diaphragms with adjustable apertures that work as pinholes (PH). The PH function is to collimate the main beam such that stray reflections are prevented from reaching the sample. The incident intensity was then attenuated by using neutral density filters (Edmunds Optics Co.). The polarization direction of the incident beam was set by a polarizer (P) with the polarization axis set vertically. The polarized light impinged on the sample (S) and the incident and scattered light passed through a 40 mm diameter polarizer whose polarization axis is now set at 90° , this is called the analyzer (A). The 0° - 90° orientation of the polarizer and analyzer sets the so-called H_V polarization condition. The scattered light falls onto a diffusing plate (sand blasted glass, manufactured by Edmunds Optics Co.) placed 126 mm downstream from the sample. The main function of the diffusing plate is to act as an image transfer screen onto which the light detection device can be focused. A circular beam stop made of black foam of 8.5 mm diameter was used to prevent the main beam to impinge directly on the detector. For image recording a charge-coupled device (CCD, model PC-23C, Super Circuits, Taiwan) with C-mount ring and wide-angle

lens (manufactured by Computar, Japan) was used. The CCD has a resolution of $200 \mu\text{m}/\text{pixel}$. The CCD was located 50 cm behind the diffusing plate. When enabled the CCD captures a two-dimensional image covering the scattering angles 2θ between 2 and 15 degrees. The scattering patterns were displayed on the color monitor of a PC and recorded via an IMAQ frame grabber (model PCI-1405, National Instruments, USA). Frame grabbing was performed using National Instruments software. The image analysis was carried out using the software ImageTool v.3, a Windows XP – based application developed by The University of Texas Health Science Center in San Antonio (USA). The entire setup is encased in a black box made of acrylic polymer sheets. Figure 1b shows a picture of the instrument with the black box removed.

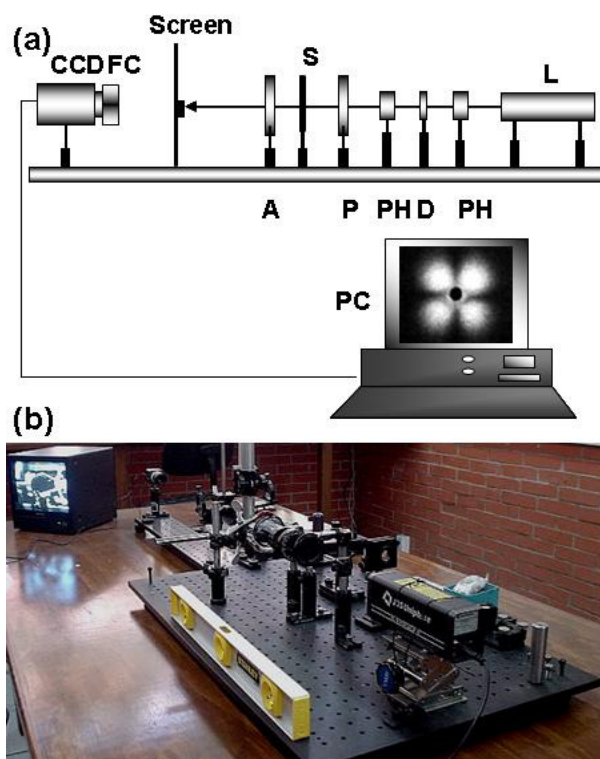


Figure 1. (a) Experimental setup of the small-angle light scattering (SALS) instrument. L: laser, PH: pinhole, D: neutral density filter, P: polarizer, A: analyzer, CCD: charge-coupled device, FC: focusing lens, PC: computer. (b) Photograph showing the light scattering setup with the black box removed.

2.2 Instrument calibration

For the determination of the sample-to-detector distance, D , an optical microscopy calibration

graticule 1 mm long was used (made by Graticules Ltd, Tonbridge, Kent, England). The reticule contains 100 divisions/mm and therefore there is a distance of 10 μm per division. The reticule can be considered a one-dimensional crystal. Figure 2a shows an optical micrograph of a section of the reticule. Figure 2b shows the corresponding SALS pattern where there are intense and sharp reflections on one axis; note that the diffraction pattern corresponds to the Fourier transform of an array of periodic slits and shows three orders of reflection.

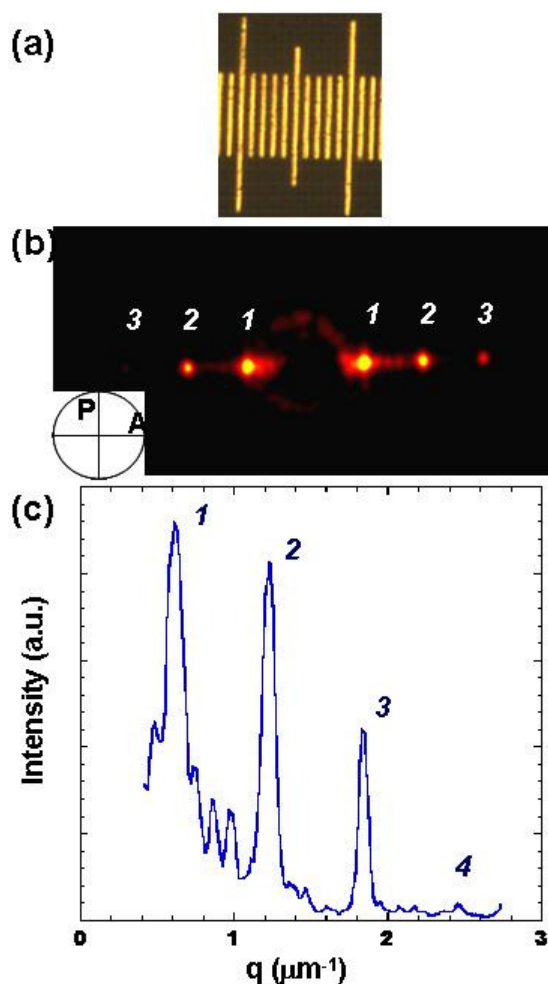


Figure 2. Calibration of SALS instrument. (a) Calibration reticule where one division corresponds to 10 μm . (b) SALS pattern of reticule showing the main reflection and the second and third orders of reflection. The pattern is asymmetric as the reticule was tilted 10° with respect to the incident beam in order to enhance the 3rd reflection. He-Ne laser and H_V polarization condition. (c) Intensity scan of pattern (b) as a function of scattering vector q . Note that the 4th order of reflection is now apparent.

From the digitized pattern an intensity scan was extracted along the reflections. The X-axis of the scan, in pixels, was converted to μm by applying the conversion factor specified by the CCD manufacturer of 200 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. The scattering angle 2θ for the first order reflection was obtained from Bragg's relationship [34]

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

where θ is half the scattering angle, n the order of reflection and λ the radiation wavelength (632.8 nm). For a first order reflection $n=1$ and therefore

$$2\theta = 2 \cdot \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{2d} \right). \quad (2)$$

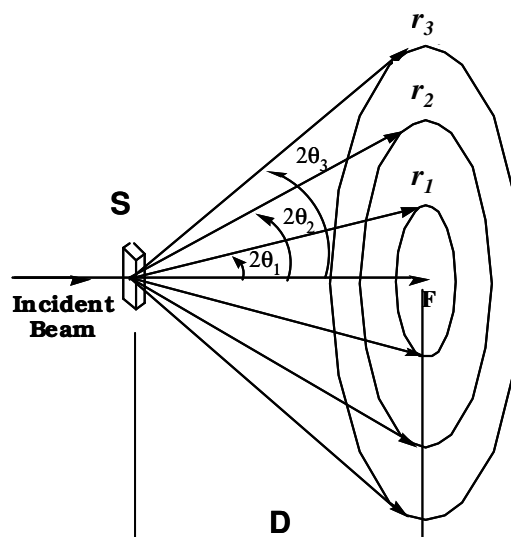


Figure 3. Schematics of scattering geometry. S: sample, D: sample-to-detector distance, $2\theta_i$: scattering angle of i th reflection, r_i : radial distance from the center to i th reflection.

The sample-to-detector distance D was obtained from the scattering geometry (see Figure 3) using the trigonometric relationship

$$\tan(2\theta) = \frac{r}{D}, \quad (3)$$

where r is the radial position to a given reflection, as shown schematically in Figure 3. The sample-to-detector distance is then obtained from the relation

$$D = \frac{r}{\tan(2\theta)}. \quad (4)$$

From equation (4) a sample-to-detector distance of $D = (126.08 \pm 0.10)$ mm was determined. The uncertainty in the value of D was estimated from at least five independent measurements. Figure 2c shows the intensity scan extracted from the SALS pattern 2b. The intensity is plotted as a function of the magnitude of the scattering vector $|\vec{q}| = q$

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}. \quad (5)$$

The plot shows the first, second, third and fourth orders of reflection located at $q_{m,1} = 0.62 \mu\text{m}^{-1}$, $q_{m,2} = 1.23 \mu\text{m}^{-1}$, $q_{m,3} = 1.83 \mu\text{m}^{-1}$, and $q_{m,4} = 2.45 \mu\text{m}^{-1}$. The d spacing associated with these reflections are $d_1 = 10.05 \mu\text{m}$, $d_2 = 5.1 \mu\text{m}$, $d_3 = 3.4 \mu\text{m}$ and $d_4 = 2.5 \mu\text{m}$. Therefore, from the spacing of the first order reflection, d_1 , we recover the value of the minimum spacing in the calibration graticule, i.e., $10 \mu\text{m}$.

Moreover, note that the sample-to-detector distance chosen give a scattering angle range from $2\theta = 2^\circ$ to 15° translating in a d -spacing of ca. 18 to $1.7 \mu\text{m}$ (the scattering space is reciprocal to the real space, therefore small angles mean large d -spacing). This spatial resolution is of course a function of the sample-to-detector distance and our instrument setup allows for easy reposition of the screen in order to change this range.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The SALS instrument described here is simple in its concept and versatile; the following sections present a small selection of applications to study the microstructure in soft condensed matter.

3.1 Ring structure in polymeric spherulites

The usefulness of the SALS technique was first applied to investigate the internal structure of a polymeric spherulite. Figure 4 shows the optical micrographs of a well-crystallized sample of polyhydroxy butyrate (hereafter denoted PHB) obtained under cross-polarized light conditions. Figure 4a shows a crystalline morphology with well-defined Maltese crosses typical of lamellar crystalline morphology in some semicrystalline polymers [12, 35]. The scale in the micrograph shows that the spherulites have sizes ranging from 50 to over $400 \mu\text{m}$, the smaller spherulites being

trapped between the larger ones. Figure 4b shows a higher resolution micrograph of PHB where the internal ring structure can be clearly appreciated. Stein et al have shown that the ring structure arises from radially periodic orientation of crystals within the spherulites [36]. For instance, in polyethylene the ring structure arises from the angle describing the orientation of the tangential a - and c -axis about the radial b -axis, the angle being proportional to the distance from the center of the spherulite. The resolution of this SALS instrument enables then to study the spherulites internal structure.

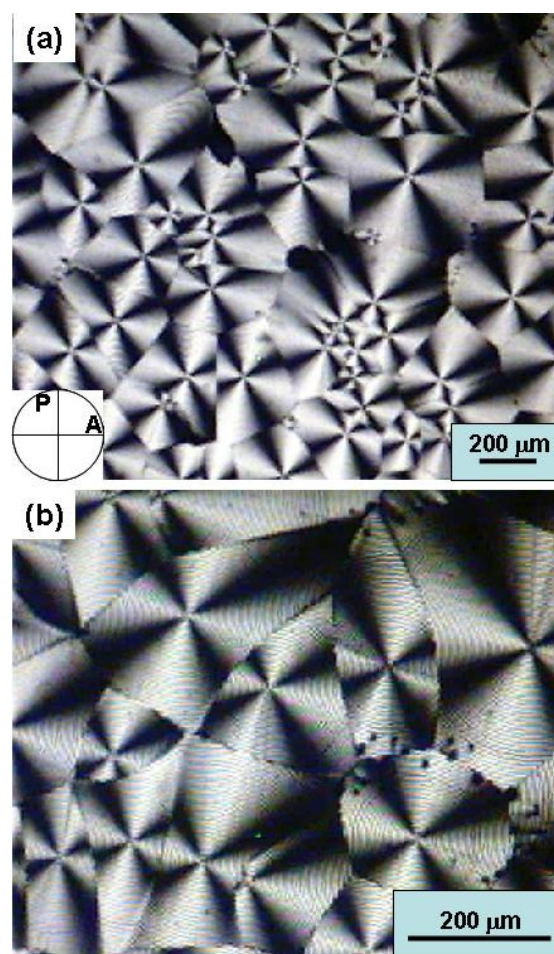


Figure 4. (a) Optical micrograph of poly hydroxy butyrate thin film under white light and crossed polarizers condition. Micrograph in (b) reveals the ring intra-spherulitic microstructure.

Figure 5a shows the SALS pattern of PHB. The pattern is anisotropic and shows four reflections with scattering maxima positioned azimuthally at 45° to the polarization directions indicative of

undeformed spherulitic morphology [12, 36]. The pattern also shows a second order of reflection. The azimuthal spread of the reflections is indicative of the imperfect crystalline morphology in the sample. Figure 5b shows the radial intensity scan obtained by scanning along 45° to the polarization direction, i.e., through the intensity maxima. The positions of the intensity maxima are $q_{m,1} = 1.06 \mu\text{m}^{-1}$, and $q_{m,2} = 2.14 \mu\text{m}^{-1}$, which correspond to a d-spacing of $d_1 = 5.91 \mu\text{m}$, and $d_2 = 2.94 \mu\text{m}$.

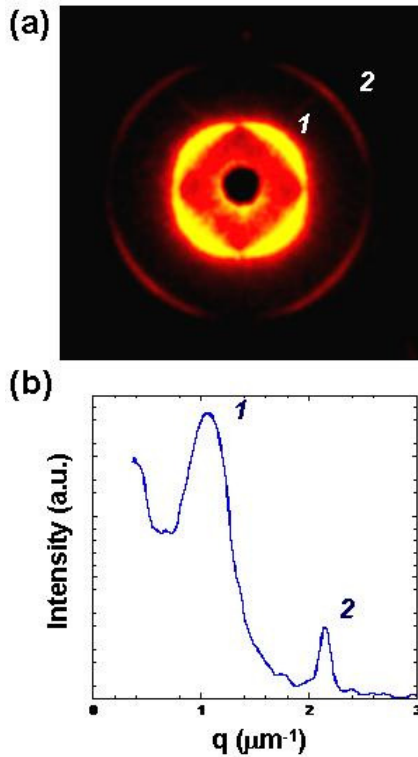


Figure 5. (a) Small-angle light scattering pattern of spherulite microstructure shown in Figure 4. The 1st and 2nd orders of reflections are clearly appreciated. He-Ne laser and H_V polarization condition. (b) Intensity scan of pattern in (a) along the diagonal and through the reflections.

The theory for the scattering from the ring structure within spherulites has been developed by Stein [36], this theory predicts a scattering maximum when

$$\lambda \approx d_{ring} \cdot \sin \theta_m. \quad (6)$$

Equation (6) shows that the ring spacing d_{ring} can be obtained from half the angular position of the reflection maximum ($2\theta_m$). In terms of the scattering vector q equation (6) is written as

$$d_{ring} \approx \frac{4 \cdot \pi}{q_m}. \quad (7)$$

Applying equation (7) to the q value obtained for the first order reflection ($q_{m,1} = 1.06 \mu\text{m}^{-1}$) gives rise to a ring spacing of $d_{ring} \approx (11.8 \pm 0.6) \mu\text{m}$.

The ring spacing obtained from the SALS pattern is contrasted with the ring spacing obtained directly from the real space image shown in Figure 4b. For this an intensity scan was obtained by scanning inside a spherulite, Figure 6 shows the plot of intensity as a function of distance, note the spatial periodicity of intensity maxima. The ring spacing was determined from the position of intensity maxima, averaging over eleven maxima, giving a value of $\bar{d}_{ring} = (11.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$. This result is equal to that obtained from the SALS analysis.

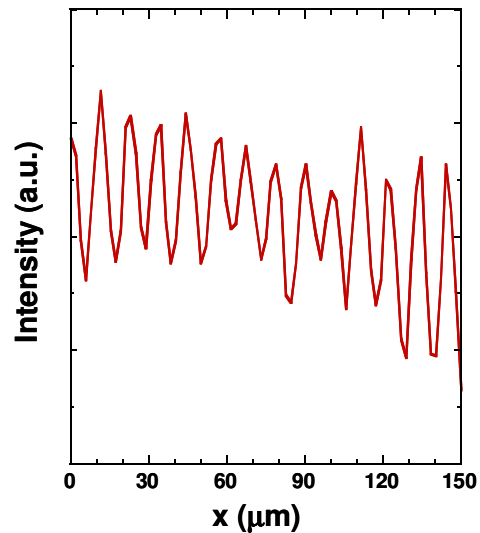


Figure 6. Intensity scan as a function of distance within a PHB spherulite.

3.2 Spherulitic morphology in semicrystalline polymers

The SALS technique was also applied to investigate the microstructure in extruded Nylon 6TM films of 35 μm thickness. The sample was kindly provided by Ticona, the Engineering Polymers Business of Celanese Co. Figure 7a shows the optical micrograph of the film under crossed polarizers, the extrusion direction is vertical. It can be seen that the micrograph shows little contrast if any and certainly

no sign of spherulites despite being a semicrystalline polymer. On the other hand, figure 7b shows the H_V SALS pattern of this polymer film, and the pattern shows a “four-leaf clover” with intensity maxima at an azimuthal angle of $\phi=45^\circ$ with respect to the extrusion direction. This SALS pattern is typical of spherulitic microstructure in semicrystalline polymers [12,35]. Figure 7c shows the intensity scan as a function of scattering vector q ; note that the intensity reaches a maximum at $q_m = 0.78 \mu\text{m}^{-1}$ and then decays monotonically.

Stein et al., developed a theory for small-angle scattering from spherulitic polymers and the theory was developed by assuming that scattering arises from a homogeneous anisotropic sphere embedded in an isotropic medium [12]. The equation derived by Stein et al for H_V scattering is

$$I_{HV} = AV_o^2 \left(\frac{3}{U^3} \right) \cdot [(\alpha_t - \alpha_r) \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin \phi \cos \phi (4 \cdot \sin U - U \cos U - 3 \cdot SiU)]^2, \quad (8)$$

where V_o is the volume of the sphere, $U = (4\pi R/\lambda) \sin \theta$, where R is the radius of the sphere, λ the wavelength of the light (in the medium), and 2θ is the scattering angle. α_t and α_r are the tangential and radial polarizabilities of the sphere, and ϕ is the azimuthal scattering angle.

The maxima of the “four-leaf clover” H_V patterns occur, according to equation (8), when

$$\frac{4\pi R}{\lambda} \sin \theta_{\max} = 3.9, \quad (9)$$

thus

$$R = \frac{3.9\lambda}{4\pi \cdot \sin \theta_{\max}}, \quad (10)$$

enabling the calculation of the spherulite size from the angular position of the intensity maximum.

Equation (9) is easily rewritten in terms of the scattering vector

$$R = \frac{3.9}{q_{\max}}. \quad (11)$$

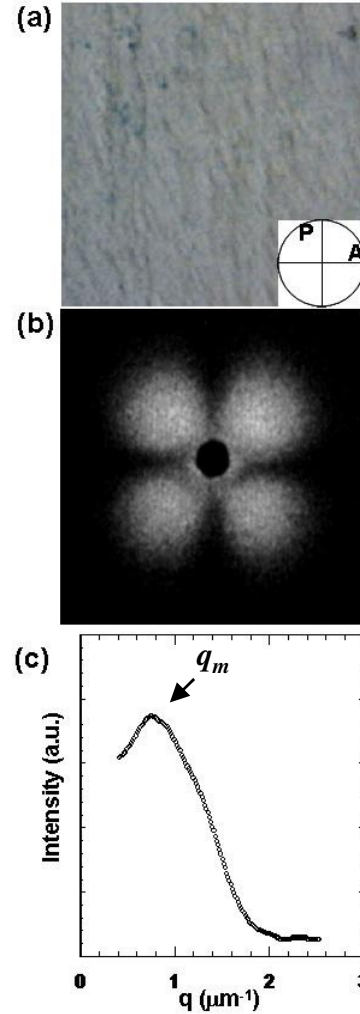


Figure 7. Extruded 35 μm thick Nylon 6 film. (a) Optical micrograph under crossed polarizers condition. (b) Corresponding SALS pattern under H_V polarization condition exhibiting 4 lobes. (c) Intensity scan of pattern in (b), scanning diagonally across the lobes.

Stein et al., [12, 36] have shown that this relation gives a good agreement between measured spherulite sizes and those deduced from equation (11). Furthermore, those and other authors have shown that the light scattering technique may be used for the measurement of smaller sizes than is possible by light microscopy. Applying equation (11) to the results shown in Figure 7 we obtained a spherulite radius for the Nylon 6 extruded film of $R = 5 \mu\text{m}$.

3.3 Uniaxial deformation in semicrystalline polymer film

Here are presented preliminary results of scattering

arising from a polymer with spherulitic microstructure subjected to uniaxial tensile deformation. The Nylon 6 extruded film discussed above was uniaxially deformed along the extrusion direction. The polymer film was clamped at both ends and displaced symmetrically in such a way as the incident beam always impinged on the same point each time. Figure 8 shows a selection of SALS patterns obtained at (0), (b) 30, (c) 66 and (d) 134 % deformation. The scattering pattern at 30 % strain (Figure 8b) shows a slight rotation of the intensity maxima towards the equatorial (horizontal) axis as well as a shifting towards the beam stop. This pattern indicates that the spherulites have been deformed and stretched along the tensile axis (indicated by the arrow). There is additionally an intensity streak along the equatorial axis. This streak arises from an elongated microstructure along the tensile axis. Further stretching the sample up to 66% strain (Figure 8c) does not change the four lobe morphology indicating that the spherulitic morphology is preserved under the uniaxial elongation. Moreover, the shifting of the lobes towards the beam stop indicates a size increase of the spherulites. It can also be seen that the equatorial streak is more intense and elongated suggesting that more material has been aligned along the tensile axis.

Finally, Figure 8d shows the pattern corresponding to 134 % strain. The four lobe morphology is still appreciated although the maxima are now concentrated into the beam stop. Furthermore, the equatorial streak has grown in intensity, and it is more elongated along the equatorial axis. It is also noted that the equatorial streak shows some azimuthal broadening. The contraction of the four lobes indicates that the spherulitic microstructure has increased in size. On the other hand, the broadening of the equatorial streak indicates that there is some degree of misorientation of the microstructure along the tensile axis. The change in spherulite size as a function of strain has been characterized; the results will be reported elsewhere.

3.4 Diffuse scattering and correlation length

Here it is discussed diffuse scattering arising from a non-spherulitic microstructure in a semicrystalline polyester Vandar 9116™, a polymer film 35 μm thick and supplied by Ticona, The Engineering Polymer Business of Celanese Co. The polarized

optical micrograph is shown in Figure 9a, where a “grainy” microstructure can be appreciated. Figure 9b shows the corresponding SALS pattern, note that there is only isotropic diffuse scattering intensity. The depolarized H_V intensity arises from orientation fluctuations [12]. Thus the diffraction pattern indicates that there is not preferred orientation in the film sample.

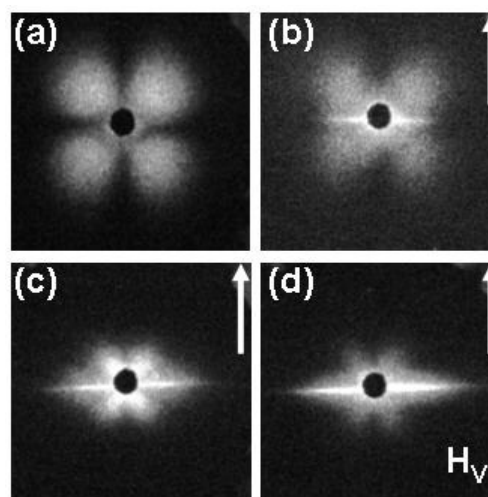


Figure 8. SALS patterns of Nylon 6 film under uniaxial tension along the extrusion (vertical) direction. Patterns correspond to a deformation of (a) 0, (b) 30, (c) 66, and (d) 134 %. H_V polarization conditions.

Figure 9c shows the plot of intensity as a function of scattering angle. Due to the isotropic nature of the pattern the intensity was azimuthally averaged, it can be seen that there is a rapid decays of intensity as q increases.

This type of diffuse scattering pattern can be analyzed using the Debye-Bueche equation in the nonspherically symmetrical form [37]. For the cross-polarized condition, H_V , and assuming that there are not cross correlation terms in the refractive index fluctuations and that they can be expressed as Gaussians, in the limit of small scattering angles ($\theta \rightarrow 0$), the following expression for the correlation length, a , was obtained

$$I_{HV}(\theta) = Kv \langle n^2 \rangle \pi^{3/2} a^3 \cdot \exp(-q^2 a^2), \quad (12)$$

where I_{HV} is the depolarized intensity, K is a constant, v is the scattering volume, $\langle n^2 \rangle$ is the mean-squared fluctuation in refractive index, and $q (= (4\pi/\lambda) \sin \theta)$ is the magnitude of the scattering

vector. From the Guinier-type plots thus obtained ($\ln I_{HV}$ vs. q^2) the correlation length can be calculated. Figure 10 shows the Guinier-type plot for Vandar, it can be seen that the experimental data conform very well to the Debye-Bueche equation; from the slope a correlation length $a = 0.96 \mu\text{m}$ was determined.

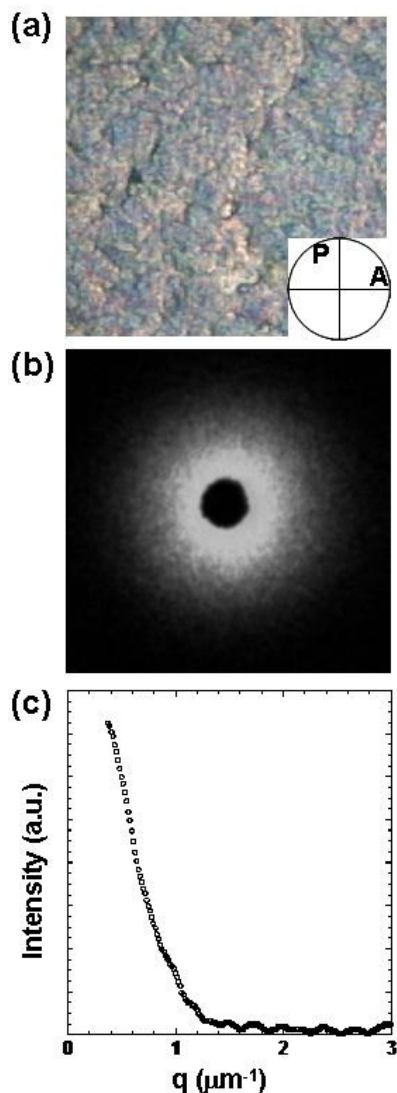


Figure 9. (a) Optical micrograph of $35 \mu\text{m}$ thick polyester Vandar 9116™ film under crossed polarizers. (b) Corresponding SALS pattern, H_V polarization condition, exhibiting diffuse scattering. (c) Azimuthally averaged radial intensity scan of pattern in (b).

3.5 Microstructure in thermotropic liquid crystalline polymers

Finally, the usefulness of the SALS instrument is

applied in the investigation of the complex microstructure displayed by liquid crystalline polymers (LCPs). The LCP was kindly provided by Ticona and it is a random copolyesteramide based on hydroxybenzoic acid, terephthalic acid and aminophenol (denoted B-T-AP). Figure 11a shows the optical micrograph under crossed polarizers condition of the thermotropic B-T-AP which had been subjected to uniaxial shear (shear direction indicated by the arrow) at 310°C and then rapidly quenched onto a cold metal block to preserve the microstructure [38, 39]. The micrograph shows a periodic oriented structure oriented orthogonally to the velocity axis, it is the well-known “banded” texture. Note that the width of the bands is ca. $15 \mu\text{m}$.

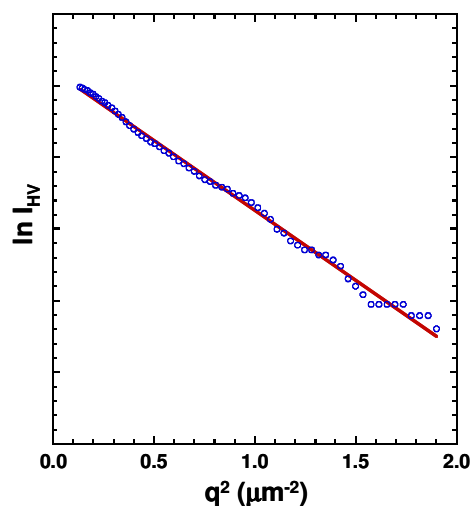


Figure 10. Debye-Bueche plot obtained from the Vandar 9116™ SALS pattern.

Figure 11b shows the corresponding SALS pattern. Firstly, the diffraction pattern shows the formation of intensity maxima on the velocity axis indicative of a periodic oriented structure along the vorticity axis (i.e., orthogonal to the velocity axis). The radial spread of the intensity is related to the regularity in bands spacing, whereas the position of the intensity maxima corresponds to the mean distance between bands. Moreover, the azimuthal concentration of intensity is related to the regularity of the bands orientation along the vorticity direction. Secondly, the diffraction pattern also shows intensity streaks along the vorticity axis which are the signature of some oriented defects along the velocity axis. Note that the optical micrograph (Figure 11a) does not

show evidence of these defects oriented along the velocity axis. Therefore, SALS evidences a double oriented texture in the as-sheared LCP. This type of orientation had already been reported by Romo-Uribe and Windle during in-situ studies of this sort of LCP [39].

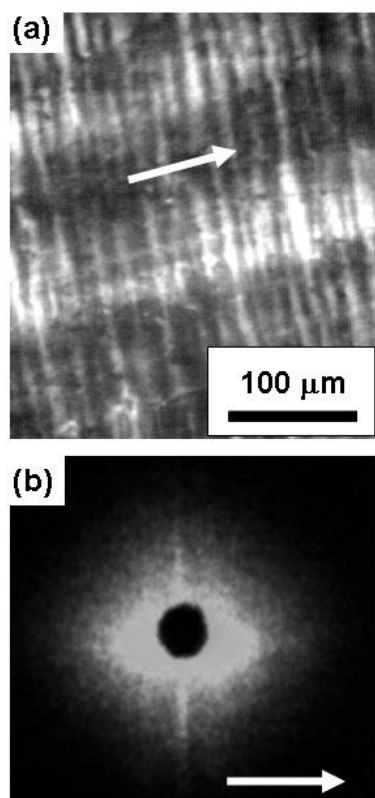


Figure 11. Thermotropic liquid crystalline polymer thin film sheared and rapidly quenched. (a) Optical micrograph under crossed polarizers, (b) SALS pattern of micrograph in (a).

4. CONCLUSIONS

Recently a high-resolution SALS instrumentation has been described for soft condensed matter studies based on a potent laser source and a high resolution CCD camera [40]. Those authors demonstrated that with this sort of hardware is possible to achieve a good signal-to-noise ratio especially for complex fluids with relatively low contrast. In this work we have demonstrated that a simple and inexpensive small-angle light scattering instrument can enabled the study of a variety of soft condensed matter systems in the solid state. The instrument enabled the determination of size and anisotropy in polymer

thin films, and in the defect texture of liquid crystalline polymer thin films. Despite the simplicity and low-budget components utilized the instrument also enabled the analysis of the internal structure of polymeric spherulites. Furthermore, it was demonstrated the capability of this instrument to characterize the evolution of spherulitic microstructure under uniaxial tensile deformation.

Nomenclature

a	correlation length
d	spacing
n	index of refraction
r	radial distance
q	scattering vector
A	analyzer
D	sample-to-detector distance
$DPLS$	depolarized light scattering
H_V	polarization condition
LS	light scattering
P	polarizer
PH	pinhole
PHB	poly hydroxy butyrate
R	spherulite radius
S	sample
Si	sine integral function
$SALS$	small-angle light scatter
$WALS$	wide-angle light scatter
λ	wavelength
ϕ	azimuthal angle
2θ	scattering Bragg's angle

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Ticona, The Engineering Polymers of Celanese Co. (Summit, NJ, USA) for the provision of especially prepared samples. B Alvarado-Tenorio was supported by a graduate scholarship from CONACyT. M.E. Romero-Guzmán was supported by a postdoctoral fellowship from DGAPA-UNAM. This research was supported by CONACyT (CIAM-2006, 58646).

6. REFERENCES

- [1]. Debye P. *J. App. Phys.* 1944; **15**: 338-342.
- [2]. Zimm BH, Stein RS, Doty P. *Polymer Bull.* 1945; **1**: 90-119.
- [3]. Debye P. *J. Phys. and Colloid Chem.* 1947; **51**: 18-32.
- [4]. Zimm BH. *J. Chem. Phys.* 1948; **16**: 1093-1099.
- [5]. Zimm BH. *J. Chem. Phys.* 1948; **16**: 1099-1116.
- [6]. Kerker M. *The scattering of Light*, Academic Press, New York, 1969.
- [7]. Chu B. *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2nd Ed. Academic Press, Boston, 1991.
- [8]. <<http://www.wyatt.com>>
- [9]. Stein RS, Rhodes MB. *J. Appl. Phys.* 1960; **31**: 1873-1884.
- [10]. Stein RS, Wilson PR. *J. Appl. Phys.* 1962; **33**: 1914-1922.
- [11]. Sasaguri K, Hoshino S, Stein RS. *J. Appl. Phys.* 1964; **35**: 47-54.
- [12]. Rhodes MB, Stein RS. *J. Appl. Phys.* 1961; **32**: 2344-2352.
- [13]. Samuels RJ. *Structured Polymers*, Wiley, New York, 1966.
- [14]. Castelletto V, Hamley IW. *Polym. Adv. Techn.* 2006; **17**: 137-144.
- [15]. Cumming A, Wiltzius P, Bates FS, Rosedale JH. *Phys. Rev. A* 1992; **45**: 885-897.
- [16]. Cheung YW, Stein RS, Lin JS, Wignall GD. *Macromolecules.* 1994; **27**: 2520-2528.
- [17]. Sakurai S, Izumitani T, Hasegawa H, Hashimoto T, Han CC. *Macromolecules.* 1991; **24**: 4844-4851.
- [18]. Ozaki F, Ogita T, Matsuo M. *Macromolecules.* 1981; **14**: 299-309.
- [19]. Shiwaku T, Nakai A, Hasegawa H, Hashimoto T. *Macromolecules.* 1990; **23**: 1590-1599.
- [20]. Thill H, Spalla O. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003; **217**: 143-151.
- [21]. Maugey J, van Nuland T, Navard P. *Polymer* 2001; **42**: 4353-4366.
- [22]. Bettelheim FA, Kumbar M. *Invest. Ophthalmol. Visual Sci.* 1977; **16**: 236-240.
- [23]. Mullaney PF, Dean PN, *Biophys. J.* 1970; **10**: 764-772.
- [24]. Ernst B, Navard P, Hashimoto T, Takebe T. *Macromolecules.* 1990; **23**: 1370-1374.
- [25]. Romo-Urbe A, Mather PT, Chaffee KF, Han CD. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997; **461**: 63-68.
- [26]. Mather PT, Romo-Urbe A, Han CD, Kim SS. *Macromolecules.* 1997; **30**: 7977-7989.
- [27]. Borschig C, Fries B, Gronski W, Weis C, Friedrich C. *Polymer.* 2000; **41**: 3029-3035.
- [28]. Fukushima H, Ogino Y, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T. *Polymer.* 2005; **46**: 18978-1885.
- [29]. Pogodina NV, Lavrenko VP, Srinivas S, Winter HH. *Polymer.* 2001; **42**: 9031-9043.
- [30]. Okada T, Saito H, Inoue T. *Macromolecules.* 1992; **25**: 1908-1911.
- [31]. Kawai T, Strobl G. *Macromolecules.* 2004; **37**: 2249-2255.
- [32]. Weber V, Schosseler F. *Rev. Sci. Instrum.* 2002; **73**: 2537-2543.
- [33]. Alexander M, Hallet FR. *Applied Optics.* 1999; **38**: 4158-4163.
- [34]. Alexander L. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley and Sons, London, 1969.
- [35]. Yalcin B, Cakmak M. *Polymer.* 2004; **45**: 2691-2710.
- [36]. Stein RS, in *Newer Methods of Polymer Characterization*, Interscience Publishers, New York, 1964, p 155.
- [37]. Stein RS, Hotta T. *J. Appl. Phys.* 1964; **35**: 2237-2242.
- [38]. Viney C, Donald AM, Windle AH. *J. Mater. Sci.* 1983; **18**: 1136-1142.
- [39]. Romo-Urbe A, Windle AH. *Proc. Royal Soc. Lond. A.* 1999; **455**: 1175-1201.
- [40]. Nishida K, Ogawa H, Matsuba G, Konishi T, Kanaya T, *J. Appl. Cryst.* 2008; **41**: 723-728.

PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE Ti: INFLUENCIA DE LAS TRANSFORMACIONES ESTRUCTURALES

Próspero Acevedo-Peña^{1,2}, Gerardo Vázquez^{2,3}, Dionisio Laverde¹, Julio E. Pedraza-Rosas¹, Ignacio González^{2*}

1: Universidad Industrial de Santander (UIS), Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), Apdo. Postal 678, Bucaramanga (Colombia).

2: Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (UAM-I), Departamento de Química. Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D. F. (México).

3: Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Química. Apdo. Postal 14-1740, 07360 México, D.F. (México).

E-mail: igm@xanum.uam.mx, prosperoacevedopena@yahoo.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 13-Ago-2009; Aceptado: 20-Nov-2009

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

El crecimiento de películas anódicas en la interfase Ti/0.1 M NaOH y su caracterización electroquímica, muestran la existencia de cambios estructurales del óxido formado desde TiO hasta el TiO₂. La ocurrencia de estas transformaciones con el potencial de formación de la película (E_f), no afectó la cinética de crecimiento de la película pasiva, pero sí el óxido formado en la interfase Ti/0.1 M NaOH. La variación de la densidad de donadores (N_d) y el potencial de banda plana (E_{fb}) con el E_f , se atribuyó a las transformaciones estructurales.

Palabras Claves: Ti, Crecimiento potencioestático, Transformaciones estructurales, Potencial de banda plana, Densidad de donadores.

Abstract

The electrochemical characterization of the anodic film growth on Ti / 0.1 M NaOH shows structural changes from TiO to TiO₂. The occurrence of these transformations as a function of the formation potential (E_f) does not affect the growth kinetics of the passive film, but the oxide formed at the Ti/0.1 M NaOH interface. The variation of the density of donors (N_d) and the flat band potential (E_{fb}) with E_f was attributed to structural transformations.

Keywords: Ti, Anodic films, Structural transformations, Flat band potential, Density of donors.

1. INTRODUCCIÓN

El Titanio ha sido empleado en diferentes campos, como las industrias: aeroespacial, electroquímica, biomédica y química, debido a que es un metal resistente a la corrosión en diferentes medios; esta propiedad está asociada a la formación de una película pasiva en su superficie. La estabilidad y la reactividad del óxido formado, que determinarán la utilidad de la película en las aplicaciones anteriormente citadas, son función de sus propiedades fisicoquímicas y semiconductoras; especialmente, esta última está relacionada con la reactividad electroquímica de la película de óxido, y con las reacciones que pueden ocurrir sobre su superficie [1].

Cuando las películas de óxido son formadas por anodización de un sustrato de Ti, éstas presentan características de un semiconductor *tipo n*, causado por una alta concentración de vacancias de oxígeno, las cuales son especies donadoras de electrones [1]. Además, también se ha propuesto la presencia de óxidos con valencia Ti²⁺ y Ti³⁺, atribuyéndose este fenómeno, a que las películas formadas anódicamente son mezclas de óxidos de Ti con diferentes estados de oxidación. Según las distintas caracterizaciones realizadas empleando la técnica de XPS, a películas crecidas en diferentes medios, se considera que el óxido formado es una mezcla de TiO, Ti₂O₃ y TiO₂ en mayor proporción [2-6]. Aunque otros autores consideran la formación de óxidos intermedios (Ti₃O₅, Ti₄O₇, Ti₅O₉, entre otros)

[7-8], sólo el Ti_3O_5 ha sido encontrado por medio de la técnica de DRX [9], en este tipo de películas. Esta controversia en el tipo de óxidos formados podría deberse a diferencias entre criterios cinéticos y termodinámicos.

1.1 Sistema Ti-H₂O

Los diagramas de Pourbaix brindan información termodinámica sobre los campos de estabilidad de diferentes especies generadas mediante reacciones electroquímicas y/o químicas, en sistemas acuosos. En la Figura 1 (a) se presenta el diagrama para el sistema Ti-H₂O [10], en éste aparece, en todo el campo de estabilidad del agua, una única especie predominante, el TiO_2 , y a potenciales más negativos, unas pequeñas zonas de estabilidad para el TiO y el Ti_2O_3 . Sin embargo, se debe tener presente que, el TiO_2 considerado en este diagrama es una especie anhidra, y para películas de óxido formadas anódicamente en medio acuoso, es de esperarse que por lo menos la capa más externa de la película de óxido, se encuentre hidratada. Además, aunque muchos autores están de acuerdo que la capa interna de óxido es anhidra, existe la posibilidad de que la fase anhidra sea un estado final, y que las etapas iniciales de la formación de la película pasiva involucren la formación de un óxido hidratado; esto también está relacionado a que la pasivación inicia por la nucleación y crecimiento de

islas de óxidos y/o hidróxidos, que posteriormente desarrollan una película cristalina de óxido bien definida [11].

Kelsal *et al.* [8] investigaron la estabilidad de los óxidos de Ti en medio acuoso, empleando los diagramas de Pourbaix. La estabilidad del Ti_2O_3 , y óxidos intermedios como el Ti_3O_5 y el Ti_4O_7 , se puede incrementar considerablemente al suponer que el TiO_2 se encuentra hidratado; provocando que el campo de estabilidad de este óxido disminuya, y quede relegado a zonas de potencial más positivas. En la Figura 1 (b), se encuentran los diagramas de Pourbaix superpuestos para los diferentes óxidos (Ti_2O_3 (hidratado), Ti_3O_5 , Ti_4O_7), construidos en este trabajo con los datos termodinámicos recopilados por Kelsal *et al.* [8]. Entonces, según el diagrama de Pourbaix de la Figura 1 (b), es posible que durante el crecimiento de la película de óxido, se puedan formar óxidos de menor estado de oxidación dentro de la película anódica de Ti, los cuales serán función del potencial y del tiempo de formación de la película.

1.2 Evidencia electroquímica de transformaciones estructurales en películas anódicas de Ti

A pesar de que muchos autores plantean la formación de óxidos de Ti de menor valencia

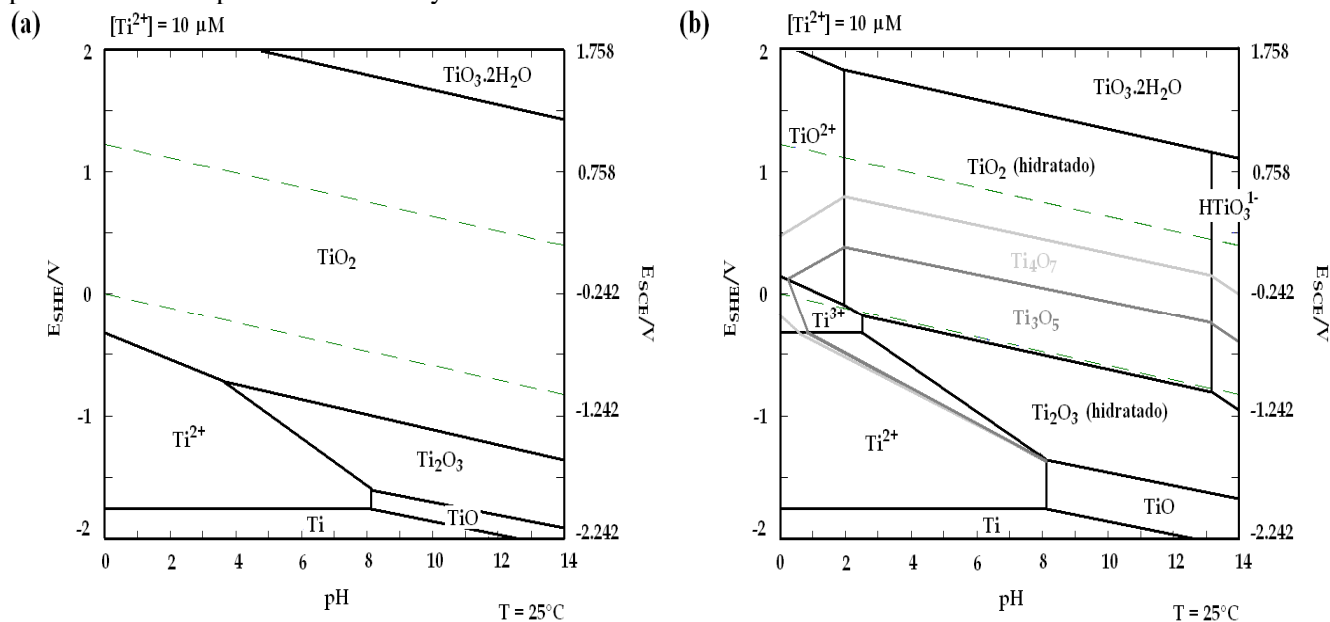
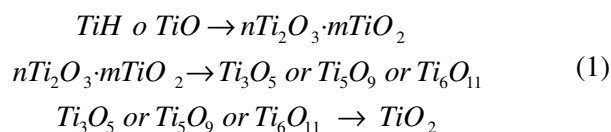


Figura 1. Diagramas de Pourbaix para el sistema Ti-H₂O, construido con los datos termodinámicos reportados en [8, 10], a una concentración de especies disueltas de 10 μM, y a 25°C: a) Sin considerar especies hidratadas y, b) considerando especies hidratadas (TiO_2 y Ti_2O_3), superponiendo los diagramas de Pourbaix para Ti_2O_3 , Ti_3O_5 y Ti_4O_7 .

[2-9, 12-13], en nuestro conocimiento, son pocos los registros donde se caracterizan, por medio de técnicas electroquímicas, la presencia de estos óxidos durante la formación de películas anódicas de Ti. La mayoría de estos trabajos atribuyen un pequeño pico anódico, que se presenta en la zona pasiva del Ti [5, 9, 12-13] y, de aleaciones de Ti [6, 13], a la oxidación de óxidos de menor valencia, que se forman dentro de la matriz de TiO_2 . Metikoš-Huković and Ceraj-Cerić [7] estudiaron la formación de películas de óxido sobre Ti en diferentes medios, y encontraron un cambio en el comportamiento electroquímico de la película conforme se incrementa el potencial, durante el barrido en el sentido anódico, valiéndose de la técnica de fotopolarización. Con los resultados obtenidos propusieron que la composición de la película de óxido varía con el potencial, de bajos a altos estados de oxidación conforme al siguiente esquema, ecuación (1):



Sin embargo, las propiedades semiconductoras de la película de óxido, sólo fueron evaluadas a un único potencial de formación (2 V vs. SCE) [7], dejando una interrogante de cómo estas transformaciones estructurales, pueden modificar las propiedades semiconductoras y por tanto la reactividad y estabilidad del óxido formado sobre el Ti.

Por la importancia que pueden implicar las transformaciones estructurales dentro de la película anódica sobre sus propiedades semiconductoras y, buscando además, un mejor entendimiento de cómo varía la estructura del óxido durante la formación y crecimiento de la película; en el presente trabajo se estudian, por medio de técnicas electroquímicas, la influencia de las transformaciones estructurales sobre el crecimiento y las propiedades semiconductoras de la película de óxido crecido sobre el Ti.

2. EXPERIMENTAL

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo, se empleó una barra de Ti (Alfa&Aesar), con una pureza de 99.95 %, embebida en teflón, dejando una área expuesta de 0.32 cm^2 . El electrodo fue pulido a espejo, de igual forma como lo realizó Vázquez y González [14];

como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE), acoplado a un capilar Luggin (todos los potenciales reportados son medidos versus este electrodo) y como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito (99.999 % Alfa Aesar). La solución 0.1 M NaOH se preparó empleando agua milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega$) y NaOH en hojuelas (JT Baker) con una pureza de 97 %.

Las pruebas de voltamperometría cíclica fueron llevadas a cabo con un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 30), a una velocidad de barrido de potencial, v , de 20 mV/s . Los estudios de cronoamperometría, para el crecimiento potenciostático de las películas, y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para la medición de la capacitancia diferencial, se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato, E&GG-PAR, modelo 283; acoplado con un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260, para las medidas de impedancia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización voltamperométrica de la interfase Ti/NaOH

En la Figura 2 se muestra el comportamiento voltamperométrico de la interfase Ti/0.1 M NaOH. En la Figura 2 (i), se observa que, al iniciar el barrido, la corriente se incrementa muy rápidamente (P_1), lo que es atribuido a la oxidación del electrodo de Ti, desde el TiO formado espontáneamente en aire y durante el proceso de pulido, hasta el TiO_2 e intermediarios descritos en la ecuación 1. Después se presenta una meseta de corriente, desde un potencial de aproximadamente -0.30 V hasta 0.92 V , debido a la formación de una película de óxido sobre la superficie del electrodo. En 0.92 V , se presenta un incremento de corriente (P_2), y a potenciales más positivos, la densidad de corriente es superior a la obtenida en la meseta anterior. Cuando se llega a un potencial cercano a 3.50 V , se presenta un incremento de corriente, hasta que el límite superior anódico impuesto es alcanzado, 3.92 V ; en este potencial, la dirección del barrido se invierte. En el barrido inverso, la corriente disminuye con un comportamiento que es típico de los metales válvula, donde en una primera etapa hay una rápida disminución de la corriente, seguida de una disminución lenta hasta llegar a un valor cercano a cero.

Las Figuras 2 (i-v) muestran las curvas de

voltamperometría cíclica obtenidas con barridos de potencial consecutivos, en todo el intervalo anódico estudiado. Se observa que en el segundo barrido, Figura 2 (ii), la corriente de oxidación se mantiene casi nula, hasta que se supera un potencial de 0.92 V, justamente donde empieza P₂, mostrando un considerable incremento de la corriente. Con los posteriores barridos, este fenómeno se sigue presentando, Figura 2 (iii-V), pero las corrientes disminuyen, hasta que se hacen menores, Figura 2 (i), a las obtenidas durante el barrido inverso del primer ciclo, Figura 2 (i). Este comportamiento, puede ser un indicio de que se están presentando reacciones adicionales a la formación de la película de óxido.

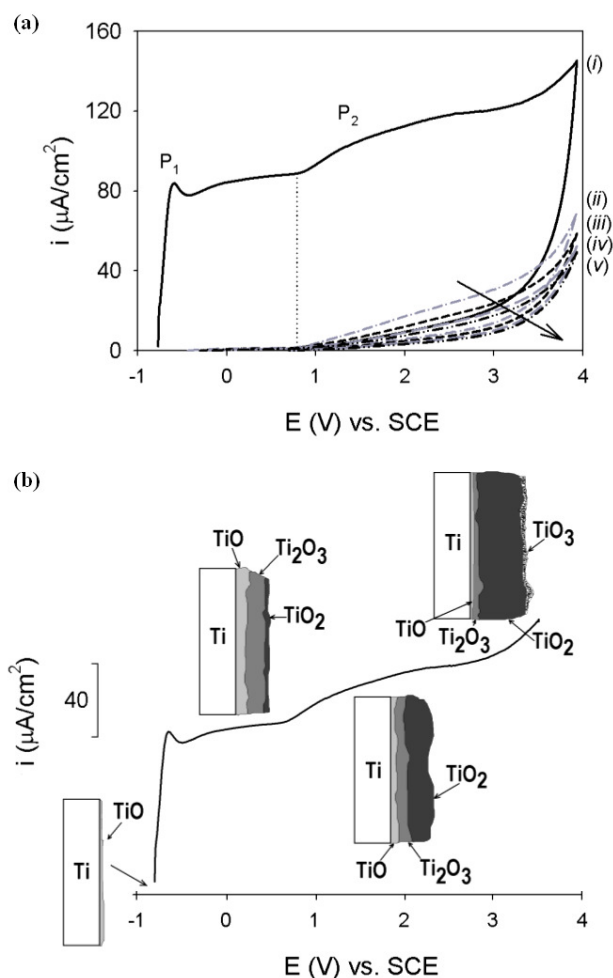


Figura 2. (a) Curvas de voltamperometría cíclica ($v = 20$ mV/s) de la interfase Ti/0.1 M NaOH, durante cinco ciclos consecutivos (i-v), respectivamente; y (b) Esquema de los cambios estructurales, que posiblemente están ocurriendo dentro de la película de óxido.

Un experimento similar ha sido informado por

Oliveira *et al.* [15], también para el Ti, encontrando que la película del óxido formado, presentaba propiedades electrocatalíticas para la evolución de O₂, debido a que la corriente incrementaba con el número de barridos. Sin embargo, en el presente caso, la corriente disminuye con el incremento en el número de ciclos, lo que demuestra que está ocurriendo una reacción paralela al crecimiento de la película de óxido. Por otra parte, el incremento de corriente (P₂) observado a partir de 0.92 V, durante el barrido directo de potencial, ha sido informado para diferentes metales válvula. El P₂ ha sido atribuido a diferentes procesos: evolución de oxígeno [16], rompimiento y formación de la película [17], posibles transformaciones estructurales de la película de óxido, donde óxidos de menor estado de oxidación (TiO, Ti₂O₃), que se presentan en etapas iniciales de la formación de la película de óxido, se oxidan a TiO₂ [5-6, 9, 12-13]; esta transformación se esquematiza en la Figura 2 (b). Esta última propuesta, es quizá la más aceptada, y además, se encuentra soportada en la variación de la composición de la película de óxido con el potencial, detectada mediante la técnica de XPS [2-6]. En la Figura 2 (b) también se incluye la posible formación de TiO₃, que ha sido informada cuando el óxido es crecido en zonas donde se presenta la reacción de evolución de oxígeno [1].

Es importante tener en cuenta que el estudio voltamperométrico siempre involucra una competencia entre la velocidad de formación de especies en la interfase, y la velocidad de polarización del electrodo; por esta razón, algunos procesos de oxidación no pueden ser claramente identificados. Mientras que, cuando los estudios se llevan a cabo de forma potencioestática, las condiciones energéticas son impuestas en el electrodo y la evolución de las especies químicas formadas sobre la superficie, es monitoreada con el tiempo. Por tal motivo, en la siguiente sección, se presenta la caracterización electroquímica del crecimiento potencioestático de la película de óxido, dentro del intervalo de potenciales (-0.17 hasta 2.2 V vs. SCE) en que ocurren las transformaciones estructurales.

3.2 Crecimiento potencioestático de las películas de óxido de Ti.

El crecimiento potencioestático de las películas anódicas, se llevó a cabo a nueve diferentes potenciales de formación $E_f = 0.17, 0.42, 0.67, 0.74, 0.80, 0.92, 1.17, 1.67$ y 2.17 V vs. SCE, los cuales

se encuentran dentro del intervalo de potencial en donde la meseta de corriente cambia e incrementa el valor de densidad de corriente, el cambio en la densidad de corriente puede estar asociado a la existencia de las transformaciones estructurales en la película de óxido (Pico P_2 , Figura 2). Los cronoamperogramas obtenidos durante la primera media hora de crecimiento, Figura 3 (a), a los diferentes E_f , presentan dos tendencias claras. Para E_f menos positivos de 0.80 V, las corrientes son bajas e incrementan con E_f , pero para E_f iguales o más positivos a 0.92 V, las corrientes crecen y, son independientes de E_f . El incremento paulatino en cerca de dos órdenes de magnitud, del valor de la densidad de corriente, a la media hora de formación de la película (Figura 3 (a), zona 1), muestra la evolución de sus propiedades resistivas con E_f , hasta que finalmente, se llega a la región donde la densidad de corriente alcanza un valor constante (Figura 3 (a), zona 2). Este comportamiento se mantiene a tiempos mayores de crecimiento de la película, incluso para tiempos mayores a 2 horas, tiempo donde la corriente alcanza un valor estacionario.

En la Figura 3 (a), donde se representa i vs. t , en doble escala logarítmica, se encuentra que durante los primeros 50 segundos, todas las curvas, para $E_f < 0.92$ V, presentan una pendiente negativa cercana a uno, indicando que el óxido crece mediante la ley de alto campo [18]. Los valores de las pendientes, obtenidos del ajuste a una línea recta, durante los 50 primeros segundos de crecimiento de las películas de óxido, son presentados en la Tabla 1. Este comportamiento muestra que a potenciales menores a 0.92 V, el óxido que se forma es altamente resistivo, lo que está de acuerdo con la ley de alto campo y con las bajas corrientes obtenidas. A $E_f \geq 0.92$ V se obtiene un óxido u óxidos que presentan una menor resistencia al paso de corriente los cuales no siguen la ley de alto campo y la pendiente difiere de -1.

La carga que ha pasado durante la primera media hora de formación de las películas anódicas, presentó una dependencia lineal con los E_f de la película, Figura 3 (b), con la relación descrita por ecuación: $Q(\text{mC/cm}^2) = 5.402E_f + 0.729$. Si se considera que toda la carga está destinada a la formación de la película de óxido sobre el Ti, esta relación lineal, presenta una tasa de crecimiento constante con el potencial, comportamiento que ha sido encontrado para diferentes metales válvula, y

que está de acuerdo con la dependencia lineal entre el espesor (determinado por elipsometría) y E_f , informado para la anodización potenciostática de Ti en soluciones 0.1 M NaOH [19]. Este resultado indica que el crecimiento de la película anódica de Ti no es afectado por las transformaciones estructurales (Figura 2), comportamiento que también ha sido informado por Marino *et al.* [9], para películas anódicas crecidas potenciostáticamente en ácido fosfórico. Haciendo las mismas consideraciones de Marino *et al.* [9], se estima, de la ecuación anterior, una razón de anodización con el E_f , de 1.8 nm/V, valor que se encuentra dentro del intervalo de datos, 1.4-2.5 nm/V, informados para la anodización de Ti [1,9].

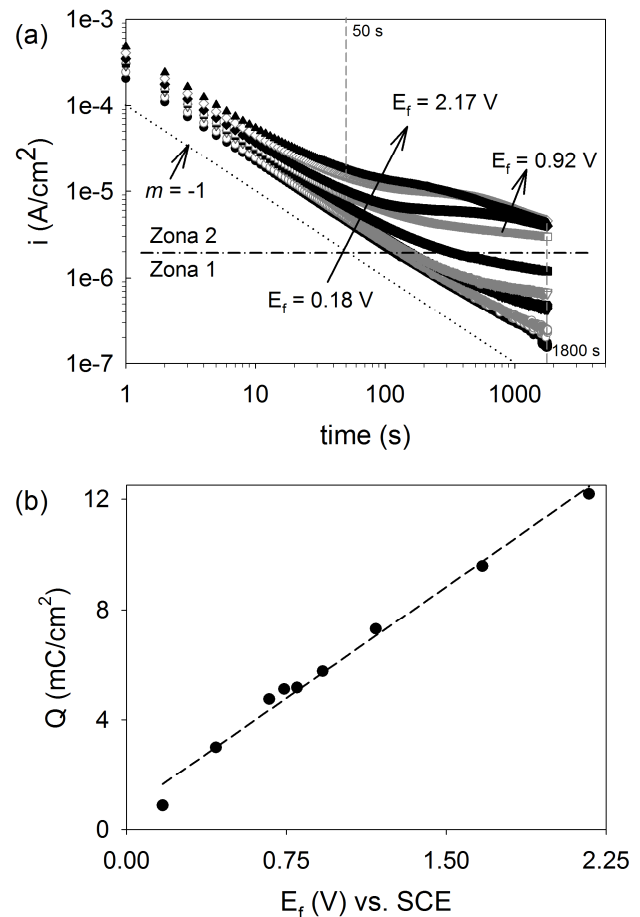


Figura 3. (a) Curvas de cronoamperometría de la interfase $\text{TiO}_2/0.1$ M NaOH, obtenida durante la primera media hora de crecimiento, a diferentes E_f , y (b) Carga durante la primera media hora de crecimiento de la película en función de E_f .

3.3 Evaluación de las propiedades semiconductoras de las películas de óxido de Ti.

El empleo de las gráficas de Mott-Schottky (M-S) ha sido ampliamente aceptado, en la determinación de las propiedades semiconductoras (Densidad de donadores N_d , y potencial de banda plana, E_{fb}) de películas de óxido formadas anódicamente sobre diferentes metales válvula [1-2, 14]. Sin embargo, su uso ha sido controversial debido a la dispersión de la capacitancia del espacio de carga con la frecuencia de medición, comportamiento que ha sido atribuido al carácter amorfo de estas películas. No obstante, aproximaciones sobre la microcristalinidad de las películas, así como de los mecanismos de conducción en las películas crecidas electroquímicamente, han mostrado la viabilidad de utilizar el análisis M-S, para caracterizar las películas de óxido de Ti. Por esta razón, en este trabajo se utilizan los diagramas M-S para evaluar la variación de las propiedades semiconductoras con el potencial de formación.

Tabla 1. Parámetros obtenidos del ajuste a una línea recta, durante los primeros 50 s, de las curvas presentadas en la Figura 3 (a).

E_f (V) vs. SCE	Parámetros		
	m	b	R^2
0.17	-0.991	-3.664	0.999
0.42	-1.006	-3.603	1
0.67	-1.007	-3.534	1
0.74	-1.024	-3.515	0.999
0.80	-0.976	-3.528	0.999
0.92	-0.898	-3.551	0.996
1.17	-0.884	-3.524	0.996
1.67	-0.814	-3.495	0.991
2.17	-0.802	-3.427	0.990

Las mediciones de capacitancia de las películas de óxido, a diferentes tiempos de crecimiento, se evaluaron después de formar la película, por la imposición de un potencial de formación E_f constante durante un periodo de 3 h, adquiriendo automáticamente los espectros de impedancia (M-S) cada media hora. El barrido del potencial, E_m , en las mediciones de capacitancia (en 1 kHz), se inició en el E_f hasta -0.77 V (E_{OCP}), invirtiendo posteriormente, la dirección del barrido hasta el E_f correspondiente, para continuar el proceso hasta 3 h. La velocidad del barrido del potencial (v) fue de

200 mV/s (con el fin de mantener el grosor de la película constante), la amplitud de la perturbación *ac* fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga se calculó mediante la ecuación (2), asumiendo: $C_m = -1/(\omega Z_{im})$, donde C_m es la capacitancia obtenida del experimento, compuesta por la capacitancia del espacio carga C_{SC} en serie con la capacitancia de la doble capa eléctrica C_H ; ω es la frecuencia angular y Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_H se considera constante, $20 \mu F/cm^2$ [20].

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (2)$$

En la Figura 4 se presentan los diagramas de $(C_{SC})^{-2}$ vs. E_m , obtenidos para películas formadas a: (a) un E_f de 0.92 V, con diferentes tiempos de formación ($0.5 \leq t \leq 3.0$ h), y (b) películas formadas durante 3 h a los E_f (0.17, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V vs. SCE).

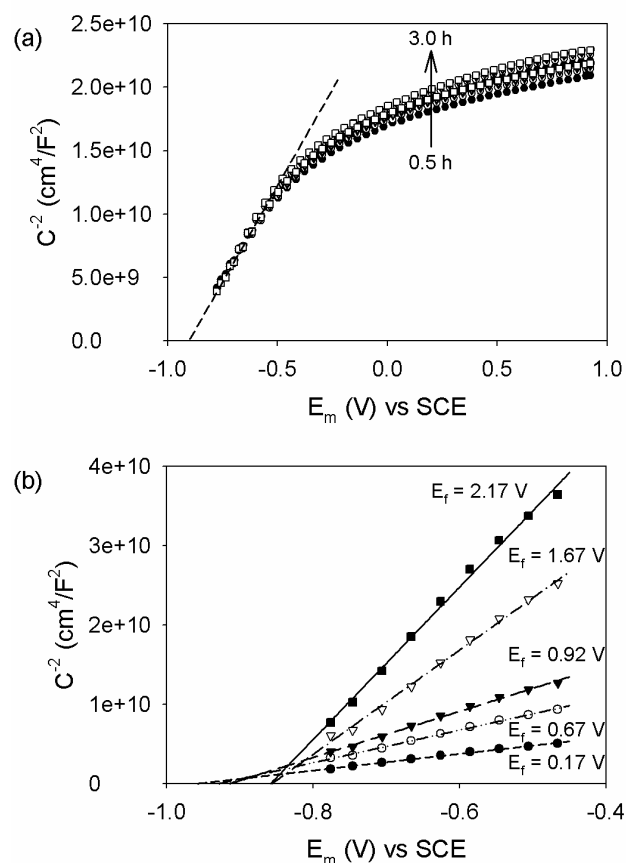


Figura 4. Curvas de M-S obtenidas con el electrodo de Ti en una solución 0.1 M de NaOH para (a) un E_f de 0.92 V durante 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h; y (b) para E_f de 0.17, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V. a un tiempo de crecimiento de 3.0 h.

En la Figura 4 (a), se observa que el tiempo de crecimiento tiene un efecto muy pequeño sobre las curvas M-S. Además, la histéresis que se presenta en el barrido inverso de potencial, es muy pequeña, y prácticamente despreciable en la zona de potenciales (más negativos a -0.50 V), confirmando la estabilidad de las películas durante la medición de la capacitancia diferencial. En la Figura 4 (b), donde se presenta la influencia de E_f sobre la respuesta obtenida, se observa que a medida que se incrementa el E_f , las capacitancias se hacen más pequeñas, pero la región lineal se mantiene, en la misma zona de potenciales (más negativos a -0.50 V) que se observan en la figura 4 (a). La pendiente que se forma en la zona lineal es positiva, lo que confirma que las películas anódicas se comportan como un semiconductor *tipo n*, por lo que el N_d y el E_{fb} pueden ser calculados con la relación de M-S, que se muestra en la ecuación (3).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (3)$$

Donde: N_A es el número de Avogrado (6.02×10^{23} 1/mol), N_d es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r es la permitividad relativa (32, calculada en un trabajo previo [21]), ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.8542×10^{-12} F/m), E_m es el potencial en el cual se realiza la medición, E_{fb} es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/K·mol) y, T la temperatura absoluta en Kelvin (~ 298 K).

Para el cálculo de E_{fb} y N_d , se ha realizado un ajuste a una línea recta en el intervalo de potenciales entre -0.77 V y -0.50 V. De la pendiente de la línea se determina N_d y, E_{fb} es determinado por el corte en la ordenada, por medio de la ecuación (3), asumiendo que la contribución del tercer término dentro del paréntesis es despreciable a temperatura ambiente. En la Figura 5, se presenta la variación del N_d con el potencial de formación de la película, E_f , a diferentes tiempos, los cuales se encuentran dentro del mismo intervalo de magnitud a los informados para películas anódicas crecidas sobre Ti [1-2, 7]. Como se puede observar, N_d no depende del tiempo de formación de la película, y disminuye de forma exponencial con E_f , tal y como ha sido observado para otras películas anódicas de metales válvula [14, 22]. El mejor ajuste de los resultados a una curva exponencial de primer orden, para cada una de las curvas obtenidas a los diferentes tiempos, se representa por la ecuación (4). Las constantes

obtenidas en el ajuste son similares para las obtenidas con otros metales válvula por Vázquez y González [14, 22].

$$N_d \text{ (cm}^{-3}\text{)} = 3.25 \times 10^{19} + 6.69 \times 10^{20} \cdot e^{(-0.55 \times E_f)} \quad (4)$$

En la figura 5 se observa que el N_d disminuye con el E_f , este comportamiento está asociado con el nivel de vacancias de oxígeno y defectos Ti^{3+} [23] generados en los óxidos de titanio. Tanto las vacancias de oxígeno como los defectos Ti^{3+} generalmente se asumen como donadores.

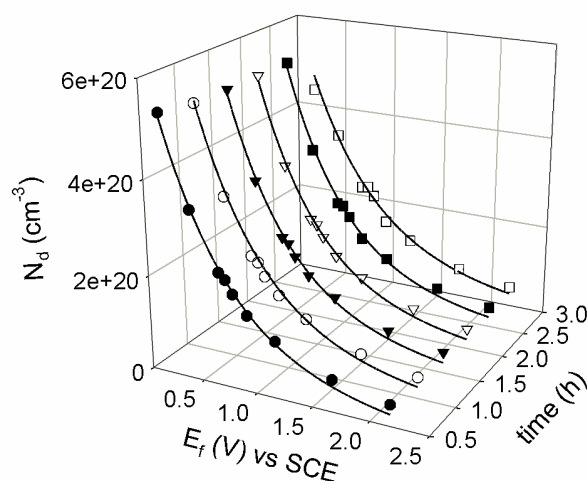


Figura 5. Variación de N_d en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas en la interfase Ti/0.1 M NaOH.

La distribución de N_d en función de E_f , puede interpretarse tomando en cuenta que conforme el E_f se incrementa pueden generarse diferentes óxidos de Ti. En la interfase Ti/Óxido se encuentran los óxidos de menor valencia (TiO), y conforme se desplaza hacia la interfase óxido/electrolito, se incrementa el estado de oxidación del Ti, llevando a la generación de Ti_2O_3 y finalmente TiO_2 . Esta hipótesis está de acuerdo con lo observado por J. Pouilleau *et al.* [3], para la distribución de las especies Ti^{+2} , Ti^{+3} y Ti^{+4} dentro de películas anódicas de Ti, empleando la técnica de XPS. Además, Fonseca y Cunha Belo [2], quienes también encontraron una dependencia exponencial entre N_d y E_{fb} , informaron la existencia de una dependencia lineal entre $[Ti^{3+}]$ en la película y N_d , atribuyendo la variación de N_d a la cantidad de especies Ti^{3+} en la película de óxido.

En la Figura 6 se presentan los valores del potencial

de banda plana, E_{fb} , versus el potencial de formación de la película de óxido, E_f . El valor de E_{fb} es dependiente de E_f , mostrando la presencia de dos tendencias claras; la primera a potenciales menores a 0.92 V, donde hay sólo una pequeña variación de E_{fb} con E_f , y una segunda tendencia, a potenciales mayores o iguales a 0.92 V, donde el E_{fb} incrementa de forma diferente con E_f . Además, al incrementar el tiempo de crecimiento de la película, el E_{fb} se hace menos negativo, especialmente para E_f mayores a 0.92 V, que es el potencial donde se observa las transformaciones estructurales en la Figura 12.

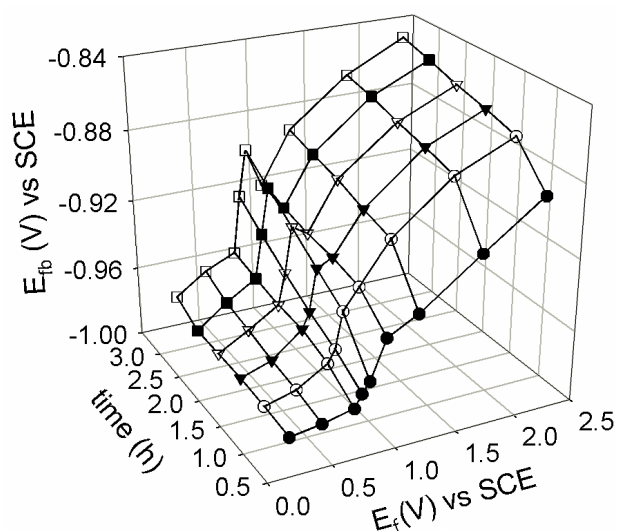


Figura 6. Variación de E_{fb} en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas sobre electrodo de Ti en una solución 0.1 M NaOH.

Se ha informado que para metales válvula, el E_{fb} es prácticamente independiente de E_f [14, 22]; pero en esta ocasión se está presentando una variación del E_{fb} con E_f , debido a que la estructura del óxido, que es una mezcla de por lo menos tres óxidos (TiO , Ti_2O_3 y TiO_2 , según caracterización de XPS informada en la literatura [2-6]), está evolucionando, causando la variación del E_{fb} con E_f y el tiempo de formación de la película. Esto es debido a que E_{fb} es muy sensible a cambios en la estructura de los semiconductores, mostrando grandes variaciones cuando el material es dopado [24] o, es una mezcla de diferentes compuestos [25]. Este comportamiento es debido a que conforme se incrementa E_f , también se incrementa la cantidad de TiO_2 en la mezcla de óxidos [2-9, 12-13]. Entonces, a bajos E_f predominan mezclas de óxidos de Ti_2O_3 y TiO_2 [2,4-6], y a medida que E_f se incrementa, la

proporción de TiO_2 también lo hace [4-6]; dando cabida a la formación de los diferentes óxidos intermedios reportados en la literatura, ($Ti_2O_3 \cdot mTiO_2$, $1 \leq m \leq 4$), y finalmente cuando E_f es suficientemente alto, con el incremento del tiempo de formación de la película, predomina el TiO_2 en la estructura del óxido.

4. CONCLUSIONES

En la caracterización voltamperométrica de la interfase Ti/0.1 M NaOH se encontró la presencia de un pico anódico, P_2 , en la zona pasiva del metal. Este pico P_2 ha sido interpretado como la oxidación de óxidos de menor valencia formados durante el crecimiento de la película.

La formación de la película pasiva presenta un crecimiento lineal con el E_f , a pesar de la ocurrencia de transformaciones estructurales dentro de la película de óxido. El tipo de óxido formado en la interfase Ti/0.1 M NaOH, a bajos E_f , es muy resistivo. La gráfica de $\log i$ vs. $\log t$ para E_f menores de 0.92 V presenta una pendiente negativa de uno, y corrientes muy bajas, lo cual indica que para $E_f < 0.92$ V el óxido formado crece siguiendo la ley de alto campo. Para $E_f > 0.92$ V las pendientes de $\log i$ vs. $\log t$ son cada vez menos negativas por lo que para estos óxido existe una desviación de la ley de alto campo.

Aunque N_d mostró ser independiente del tiempo de formación de la película, éste presentó una dependencia exponencial con E_f , que puede estar relacionada con la cantidad de óxidos de menor valencia presentes en la película. Por otra parte, el E_{fb} mostró ser más sensible a las transformaciones estructurales, reflejando la variación en la estructura del óxido, tanto con E_f , como con el tiempo de formación de la película.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha contado con el apoyo financiero de COLCIENCIAS (Proyecto 1102 332 18533), UIS (DIEF Ingenierías Físicoquímicas, Proyecto 5430), y CONACyT (Proyecto SEP 2004 C01 47162). Próspero Acevedo-Peña agradece la beca de maestría brindada por la UIS, a través de "programa de movilidad de investigadores 2007-VIE". G. Vázquez agradece a CONACyT por la Beca de posdoctorado.

5. REFERENCIAS

- [1]. A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, E.M.A.

- Martini, *Corr. Sci.*, 2006; **48** (10): 2901-2912.
- [2]. C. da Fonseca, M. da Cunha Belo, *Mater. Sci. Forum*, 1995; **192-194**: 177-184.
- [3]. J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Mater. Sci. Eng. B*, 1997; **47** (3): 235-243.
- [4]. M.A.M. Ibrahim, D. Pongkao, M. Yoshimura, *J. Solid State Electrochem.*, 2002; **6** (5): 341-350.
- [5]. Z. Xia, H. Nanjo, T. Aizawa, M. Kanakubo, M. Fujimura and J. Onagawa, *Surf. Sci.*, 2007; **601** (22): 5133-5141
- [6]. I. Milošev, T. Kosec, H.-H. Strehblow, *Electrochim. Acta*, 2008; **53** (9): 3547-3558.
- [7]. M. Metikoš-Huković, M. Ceraj-Cerić, *Surf. Technol.*, 1985; **24** (3): 273-283.
- [8]. G.H. Kelsall, D.J. Robbins, *J. Electroanal. Chem.*, 1990; **283** (1-2): 135-157.
- [9]. C.E.B. Marino, E.M. de Oliveira, S. Biaggio, *Corr. Sci.*, 2001; **43** (8): 1465-1476.
- [10]. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nda Ed. Houston (USA): NACE, 1974, p. 213.
- [11]. R. Cabrera, M.A. Pech, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 2006; **153** (3): B101-B107.
- [12]. O.R. Camara, C.P. Pauli, M.C. Giordano, *Electrochim. Acta*, 1984; **29** (8): 1111-1117.
- [13]. N.T.C. Oliveira, A.C. Guastaldi, *Corr. Sci.*, 2008; **50** (4): 938-945.
- [14]. G. Vázquez, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 2007; **154** (11): C702-C710.
- [15]. E.M. Oliveira, C.E.B. Marino, S.R. Biaggio and R.C. Rocha-Filho, *Electrochem. Commun.*, 2000; **2** (4): 254-258.
- [16]. F. Di Quarto, S. Piazza, C. sunrei, *Electrochim. Acta*, 1990; **35** (1): 99-107.
- [17]. D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 1992; **139** (12): 3434-3449.
- [18]. G.T. Burstein, A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, 1989; **136** (4): 936-941.
- [19]. A. Prusi, Lj. Arsov, B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, 2002; **149** (11): B491-B498.
- [20]. F. Di quarto, A. di Paola and C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.*, 1980; **127** (5): 1016-1021.
- [21]. P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J.E. Pedraza-Rosas, I. González, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14** (5): 757-767.
- [22]. G. Vázquez, I. González, *Electrochim. Acta*, 2007; **52** (24): 6771-6777.
- [23]. J. Manriquez and L.A. Godínez, *Thin Solid Films* 2007; **515** (): 3402.
- [24]. S. Kumari, S.A. Agnihotry, C. Tripathi, A. Verma, D. Chauhan, R. Shrivastav, S. Dass and S.R. Satsangui, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007; **32** (2): 1299-1302.
- [25]. M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, *J. Power Sources*, 2008; **181** (1): 46-55.

ESTUDIO DE MATERIALES COMPUESTOS DE TITANATO DE ALUMINIO Al_2TiO_5 ESTABILIZADO CON ILMENITA FeTiO_3 Y REFORZADO CON Al_2O_3 y TiO_2

Irene Barrios de Arenas^{1*}, José Reyes Gasga²

1. Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio”, Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040. Venezuela

2. Instituto de Física UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F. Apartado Postal 20364 México, DF01000

* E-mail: fredy.arenas@gmail.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 16-Jun-2010; Aceptado: 21-Jun-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Debido a su baja expansión y conductividad térmica, así como su elevada capacidad para soportar choques térmicos, el titanato de aluminio (Al_2TiO_5) es un material utilizado para el aislamiento térmico de diversos componentes ingenieriles e idóneo para ciertas aplicaciones en motores de combustión. Sin embargo, esta aplicación está limitada por su baja resistencia mecánica y su inestabilidad térmica a temperaturas por debajo de 1280°C . En este trabajo, se estudiaron materiales con matriz de titanato de aluminio estabilizado con ilmenita pura e ilmenita mineral venezolana procesada y reforzados con exceso de Al_2O_3 y TiO_2 obtenidos “in situ”, mediante sinterización reactiva. En esta investigación se presenta un estudio por Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) del material compuesto, con el fin de determinar y correlacionar el efecto estructural de la ilmenita y del refuerzo con la estabilidad del titanato de aluminio.

Palabras Claves: Titanato de aluminio, alúmina, titania, ilmenita, sinterización reactiva, análisis estructural.

Abstract

Due to its low expansion and thermal conductivity, as well as its high thermal shock resistance, aluminum titanate (Al_2TiO_5) is a material used as thermal barrier in diverse engineering components and interesting for some applications in combustion motor parts. However, this application is limited due to its low mechanical resistance and thermal stability below 1280°C . In this work, it has been studied aluminum titanate materials stabilized with pure and mineral processed Venezuelan ilmenite and reinforced with excess Al_2O_3 and TiO_2 obtained “in situ” by reactive sintering. X ray diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) of the composite material has been performed in order to determine and correlate the structural effect of the ilmenite and reinforcements with the stability of aluminum titanate.

Keywords: Aluminum titanate, alumina, titania, ilmenite, reactive sintering, structural analysis.

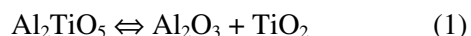
1. INTRODUCCIÓN

La falla catastrófica de materiales cerámicos ingenieriles, ocurre generalmente cuando estos son utilizados en ambientes donde se desarrollan esfuerzos térmicos, debido a los cambios bruscos de temperatura. Estos esfuerzos térmicos son una función de la expansión térmica, la conductividad térmica, la resistencia y el módulo de Young. Debido a que, un material con expansión térmica cercana a cero puede minimizar los esfuerzos térmicos durante los cambios de temperatura, se ha realizado mucho trabajo en la búsqueda de

materiales con esta característica [1-9]. El titanato de aluminio (Al_2TiO_5), convencionalmente obtenido por sinterización reactiva de la mezcla equimolar de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 , ha sido reconocido como un material con estas propiedades, para ser utilizado donde se requiere resistencia al choque térmico [10-12]. El titanato de aluminio es uno de los diferentes materiales que cristalizan en la llamada estructura pseudobrookita. En general son de composición $\text{M}_2^{+3}\text{Ti}^{+4}\text{O}_5$ (en las cuales M^{+3} puede ser Fe, Ti, Ga ó Al) ó $\text{M}^{+2}\text{Ti}_2^{+2}\text{O}_5$ (donde el M^{+2} puede ser Mg, Ti, Fe, ó Co). Los coeficientes de expansión térmica

para el Al_2TiO_5 han sido medidos por métodos con polvos por Li *et al* [13]; y usando un horno para monocristales a alta temperatura por Morosin y Lynch [11], concordando los resultados obtenidos por ambos métodos. A temperatura ambiente los coeficientes de expansión térmica son $9,8 \times 10^{-6}$; $20,6 \times 10^{-6}$ y $-1,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a lo largo de los ejes cristalográficos a, b y c, respectivamente.

Existe particular interés en los materiales de este tipo, los cuales cuando se calientan, se contraen por lo menos a lo largo de una dirección cristalográfica. Li *et al.* [13] sugirieron que una característica crítica de la anisotropía cristalina que conlleva a la anisotropía en la expansión térmica, es el grado de distorsión del poliedro de coordinación atómico. Por distorsión se entiende que la longitud y ángulos de los enlaces varían marcadamente entre los cationes. Este material presenta dos problemas importantes: inestabilidad termodinámica por debajo de 1280°C y muy baja resistencia mecánica debido a la alta densidad de microagrietamiento, producto de su alta anisotropía en la expansión térmica. El primero de ellos se explica mediante el proceso opuesto de formación y descomposición que se encuentra en un equilibrio dinámico, habiéndose reportado diversas temperaturas de equilibrio o transformación total entre $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ [14-17]. La reacción es:



El Al_2TiO_5 como otras pseudobrookitas puede ser estabilizado entrópicamente según Navrotsky [18], con ciertas contribuciones al desorden catiónico [11]. Es aceptable que el efecto positivo de la entropía pueda ser reforzado con una entropía adicional en términos de mezclado, por la formación de soluciones sólidas con el titanato de aluminio. Se ha determinado que soluciones sólidas que contienen Fe^{+3} y Mg^{+2} , aumentan su estabilidad termodinámica bajando su temperatura de descomposición [19-20]. En referencia a la baja resistencia mecánica del Al_2TiO_5 , se ha demostrado que existe un diámetro crítico en el tamaño de grano, el cual al ser excedido promueve un extenso microagrietamiento intergranular que disminuye la expansión térmica [20-22].

La casi insolubilidad del Al_2O_3 y del TiO_2 en el Al_2TiO_5 , hace que una pequeña desviación de la composición equimolar de éste, genere la aparición de la fase secundaria de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o de TiO_2 -rutilo en los bordes de grano [23-25]. Ohya *et al* [23] y Quian *et al* [24] encontraron que el Al_2O_3 tiene un efecto

inhibidor sobre el crecimiento de grano, mientras que Hori *et al* [25,26] observaron este efecto pero, si un aumento significativo de la resistencia del material compuesto, al igual que en otros trabajos [24,27-29], con un aumento importante en la expansión térmica [25] y en consecuencia, una degradación de la resistencia al choque térmico [30,31]. Quian *et al* [25] observaron que la densidad de muestras sinterizadas a 1500°C aumentó con la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; mientras que Hori *et al* [26] encontraron que un exceso de Al_2O_3 empeoraba la densificación a 1310°C . Cantidades importantes de Al_2O_3 (más de 25% molar) producen también un notable aumento del módulo de Young y de la conductividad térmica [32].

Al contrario de la alúmina, un exceso de TiO_2 acelera la formación y la densificación del titanato de aluminio [24,25]. Esta observación parece confirmar el papel del TiO_2 como medio de difusión rápido propuesto por Freudenberg *et al* [33]. Hori *et al* [26] interpretó el menor aumento de la resistencia mecánica y el descenso de la expansión térmica como indicios de que la rápida formación del Al_2TiO_5 en presencia de TiO_2 aumenta la anisotropía de los cristalitas.

En esta investigación se propone estudiar la influencia sobre la microestructura y estabilidad térmica del Al_2TiO_5 de los aditivos: Ilmenita pura (FeTiO_3) y mineral venezolano beneficiado (98,52% FeTiO_3) proveniente de la zona de boquerones, estado Bolívar; posibles formadores de solución sólida, que no han sido utilizados anteriormente, pero que sus propiedades físicas los califican para esta sustitución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron materias primas de grado reactivo: Al_2O_3 (ALCOA 99,9%; $D_{50} = 0,60 \text{ } \mu\text{m}$), TiO_2 (ACROSS 99,5%; $D_{50} = 0,88 \text{ } \mu\text{m}$), FeTiO_3 (ROCRIC 99,99%; $D_{50} = 2,60 \text{ } \mu\text{m}$). En el caso de la ilmenita pura y del mineral venezolano purificado (98,52%; $D_{50} = 4,70 \text{ } \mu\text{m}$) el tamaño de partícula original, fue disminuido a un promedio de $0,82 \text{ } \mu\text{m}$ y $0,88 \text{ } \mu\text{m}$, respectivamente, en jarras y con bolas de alúmina.

Se prepararon en total cuatro (4) mezclas. Las dos (2) mezclas equimolares iniciales de Al_2O_3 y TiO_2 (56% de Al_2O_3 y 44% de TiO_2 , en peso) con 6% en peso de cada tipo de ilmenita fueron modificadas con un exceso de 25% molar de Al_2O_3 y 25% molar de TiO_2 por separado, para la generación de los

materiales compuestos. El mezclado se realizó vía húmeda con alcohol isopropílico utilizando jarras y bolas de alúmina por espacio de 6 horas. No se adicionó aglomerante o lubricante a la mezcla y ésta fue secada a 120°C durante 24 horas. El material fue desagregado en un mortero de alúmina previo al conformado de las probetas mediante compactación uniaxial a una presión de 300 MPa. El horno utilizado para el sinterizado de las muestras fue un equipo Thermolyne programable, modelo F46248CM, con resistencias de MoSi₂. La sinterización reactiva se realizó en atmósfera de aire durante tres (3) horas a 1450°C. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min., y la velocidad de enfriamiento fue de 15°C/min., la cual es lo suficientemente rápida para evitar la transformación eutectoide: $\text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ [31].

Para el análisis estructural por difracción de rayos X (DRX) las muestras sinterizadas fueron finamente molidas en mortero de alúmina. Las evaluaciones se realizaron en un difractómetro Philips modelo PW-1840 con cátodo de Cu ($K\alpha$ con $\lambda = 1,5405$) y filtro de Ni, bajo las siguientes condiciones de operación: intensidad de corriente = 20 mA, voltaje = 40 kV, velocidad de barrido = 0,02 (2 θ /s), Constante de tiempo (τ)=1 y rango de barrido de 20 a 70°. La cuantificación del Al_2TiO_5 formado se realizó por el método de patrón interno, mediante determinación directa basada en la metodología de Klug y Alexander [33], utilizando las señales Al_2TiO_5 (023), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104) y TiO_2 rutilo (110), que son las señales de difracción representativas de los tres componentes de las muestras estudiadas, en el rango de 2 θ analizado.

La evaluación microestructural se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Philips XL30 acoplado a un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (EDX), marca EDAX – DX4. En aquellas muestras preparadas por ceramografía convencional, donde no se definió claramente el límite de grano fue necesario atacar las superficies pulidas con HF al 15% a temperatura ambiente por 1min. La generación de imágenes composicionales se realizó utilizando la señal de electrones retrodispersados (BSE). La determinación del tamaño de grano y el porcentaje de grietas y de fases presente, se llevó a cabo por análisis de imágenes con un analizador iDXa 097 EDAX, utilizando 10 campos a un mismo aumento por cada muestra.

Con la finalidad de cuantificar la estabilización del Al_2TiO_5 , las muestras sinterizadas que fueron

sometidas a tratamiento térmico (T.T.), a 1100°C por 100h., se analizaron microestructuralmente y por DRX, utilizando patrón interno con Si, evaluándose las señales de difracción siguientes: Si (111); Al_2TiO_5 (023), Al_2O_3 (104) y TiO_2 (101). La altura de las señales se estableció experimentalmente con mezclas de composición conocidas como estándar. Las relaciones utilizadas para determinar la concentración en peso de Al_2TiO_5 , Al_2O_3 y TiO_2 a partir de la altura de las señales fueron:

$$C_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} = K_1 [I_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} (023) / I_{\text{Si}} (111)] \quad (2)$$

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = K_2 [I_{\text{Al}_2\text{O}_3} (104) / I_{\text{Si}} (111)] \quad (3)$$

$$C_{\text{TiO}_2} = K_3 [I_{\text{TiO}_2} (101) / I_{\text{Si}} (111)] \quad (4)$$

donde $K_1 = 199,2$; $K_2 = 364,7$ y $K_3 = 274,3$ [32,33].

Para complementar el estudio microestructural se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en láminas cortadas que luego de adelgazadas manualmente por desbaste fino en papeles de SiC 400 y 600 grit, fueron sometidas a desbaste con pasta de diamante en un “Dimple Grinder” marca Gatan modelo 656 y un adelgazamiento por bombardeo con iones de Ar en un “Dual ion mill” marca Gatan modelo 69 a 5kV, con un ángulo de incidencia de 20°.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Formación, estabilización y descomposición del titanato de aluminio.

La figura 1(a) muestra el difractograma de DRX correspondiente a la formación del Al_2TiO_5 puro sinterizado a 1450°C durante 3 horas y la figura 1(b) corresponde al mismo material pero sometido a 1100°C por 100 horas, con el objetivo de analizar el grado de descomposición alcanzado. Estas condiciones fueron seleccionadas por ser semejantes a aquellas de uso industrial [34] y por ser la temperatura de máxima descomposición [35]. Se incluyen líneas verticales de diferentes colores en las posiciones 2 θ correspondientes a los óxidos precursores y el Al_2TiO_5 , de acuerdo a la base de datos del Centro Internacional de Difracción (PCPDF). De acuerdo a las señales presentes en la figura 1a, se puede inferir una reacción de formación del Al_2TiO_5 prácticamente total; mientras que en la figura 1b aparecen sólo las señales de Al_2O_3 (□) y TiO_2 (●) indicando ello una descomposición total del Al_2TiO_5 (▲)

Como se muestra en la figura 2a, la adición de

ilmenita pura promueve la formación del titanato de

($\diamond$) no aparecen en el DRX. Suresh *et al* [36] encontraron que en atmósferas oxidantes el FeTiO_3 se descompone a Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, al no encontrarse señales de Fe_2O_3 ($\times$) se asume que ocurre una reacción de este compuesto en presencia de TiO_2 para formar Fe_2TiO_5 ($\otimes$) [19], el cual tampoco fue detectado en el difractograma, siendo factible entonces que al ser un compuesto isoestructural con el Al_2TiO_5 [37], entra en solución promoviendo a su formación.

Posteriormente al tratamiento térmico, en la figura 2b, se presentan claramente las señales correspondientes al titanato de aluminio ($\blacktriangle$),

aluminio. Las señales correspondientes al FeTiO_3 indicando que el aditivo tiene efecto estabilizador, este resultado refuerza la estimación de la formación de una solución sólida de este aditivo con el titanato de aluminio, luego de ocurridas una serie reacciones. Es probable que los iones de Fe, sustituyan a los iones de Al. El radio iónico del Ti^{+4} de 0,73 Å, comparado con aquel de 0,64 Å del Al^{+3} , promueven el desorden catiónico presente en el titanato de aluminio, que a su vez da lugar a la descomposición del mismo [38]. Siendo así, la sustitución del Al^{+3} por iones de Fe^{+3} de radio iónico mayor a 0,69 Å, producirá la estabilización estructural detectada en las muestras que contienen el aditivo que debe suplir el Fe^{+3} .

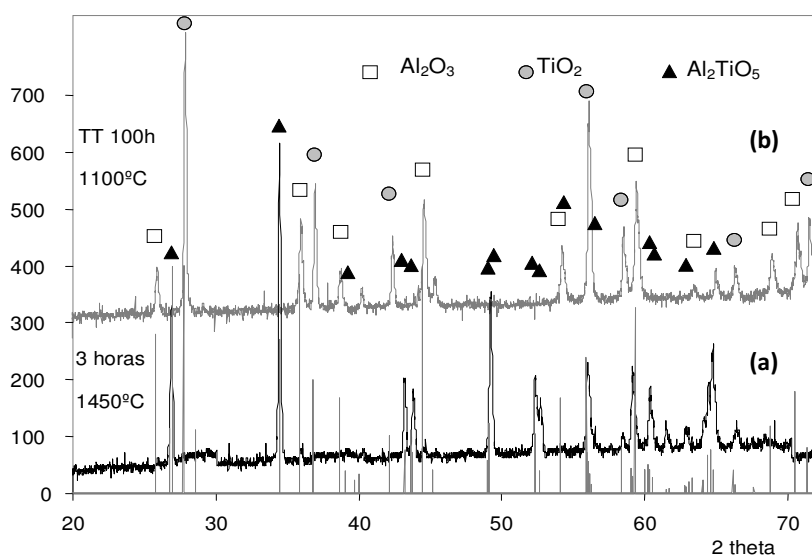


Figura 1. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 sinterizada a 1450°C por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

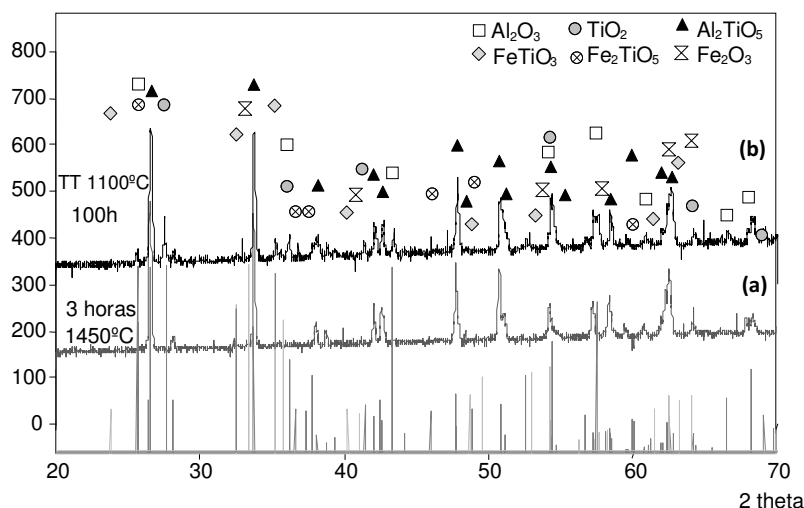


Figura 2. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 , con adición de 6% de FeTiO_3 pura, sinterizada a 1450°C por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 con adición de 6% de FeTiO_3 pura, sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

En la figura 3a se presentan los DRX obtenidos para las mezclas con adición de ilmenita mineral, que luego de su procesamiento, posee aproximadamente 2% de SiO_2 . El comportamiento encontrado es análogo al anterior; es decir, no hay señales de FeTiO_3 , Fe_2O_3 ni Fe_2TiO_5 , los dos últimos productos son los esperados de la descomposición y reacción en atmósfera oxidante del FeTiO_3 . Tampoco hay presencia del SiO_2 por lo que se presume reacciona con la alúmina y la titanía produciendo una fase líquida según el diagrama ternario Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 . Igual que en el caso con ilmenita pura (figura 2a),

las señales más importantes corresponden al titanato de aluminio, corroborando el efecto beneficioso de este aditivo en la transformación.

En la figura 3b análisis de DRX posterior al T.T., se nota que el efecto estabilizador es menor, esto debido a la disminución del FeTiO_3 presente por la presencia de SiO_2 en el mineral, que si bien es cierto ofrece mayores beneficios en la densificación por una sinterización en fase líquida, disminuye las probabilidades de estabilización, siendo necesario un mayor porcentaje del aditivo para causar este efecto [39].

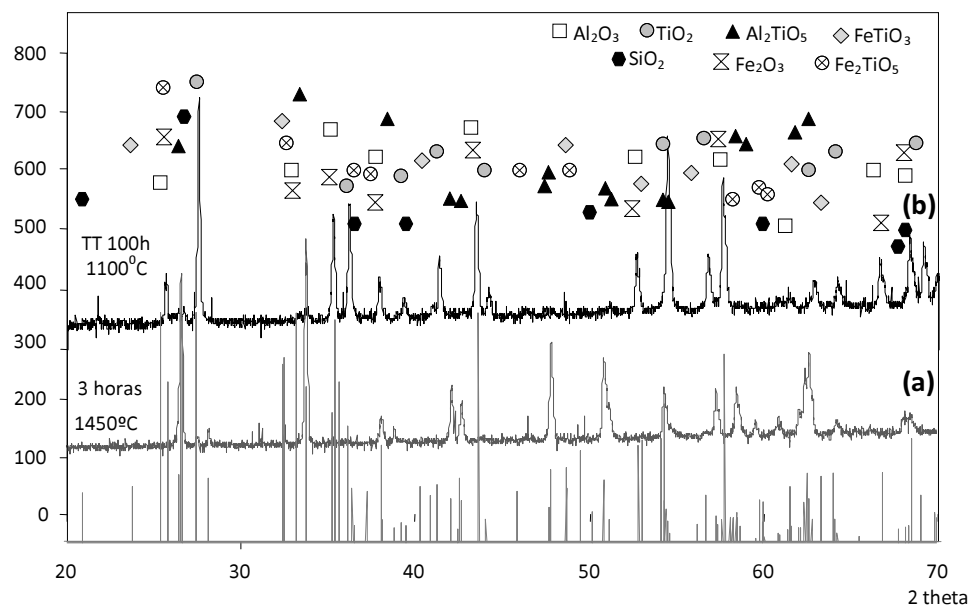


Figura 3. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 , con adición de 6% de FeTiO_3 mineral, sinterizada a 1450°C por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 con adición de 6% de FeTiO_3 mineral, sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la cuantificación de fases en la descomposición del Al_2TiO_5 , sometido a tratamiento térmico a 1100°C por 100 horas, calculado por el método del patrón interno. Como se puede observar se alcanzó una estabilización mayor a 70% en el material con ilmenita pura (P). El uso de 6% de ilmenita mineral

estabilizó el material en 47%, valor este inferior al experimentado en trabajo anterior donde se logró un 58% de estabilización con 10% de adición de este tipo de ilmenita [39]. Esto implica que el grado de estabilización es proporcional a la cantidad del estabilizante utilizado.

Tabla 1. Descomposición de materiales de base Al_2TiO_5 con adición de FeTiO_3

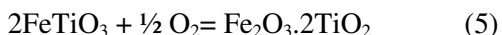
Material	% TiO_2 descompuesto	% Al_2O_3 descompuesto	% Al_2TiO_5 restante
Al_2TiO_5 puro	100	100	0
FeTiO_3 P (6%)	10,28	13,01	76,71
FeTiO_3 O (6%)	36,26	46,13	47,61

Análisis Microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 4A se observa la porosidad (d) producto de la formación del Al_2TiO_5 por nucleación y crecimiento y por la difusión de las especies reaccionantes [32,38]. También se observan microgrietas generadas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización, por la relajación de las tensiones térmicas entre los granos adyacentes de distinta orientación producto de la fuerte anisotropía de la expansión térmica característica de este material [40].

En la fig. 4B se diferencian composicionalmente por MEB-BSE y EDX puntuales las fases presentes. La fase gris clara porosa correspondiente al Al_2TiO_5 (a), la fase redondeada blanca es TiO_2 sin reaccionar (b), la fase gris oscura es Al_2O_3 sin reaccionar (c) y las zonas más oscuras corresponden a la porosidad (d). Igual que 4A se observan las ya mencionadas típicas microgrietas.

Para el caso de la adición de FeTiO_3 pura (fig. 5A) no se observa Al_2O_3 o TiO_2 sin reaccionar. La microestructura es homogénea con la porosidad y agrietamiento característicos de la transformación. Los efectos de este aditivo se deben a que la ilmenita en condiciones oxidantes se transforma en $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ [36] de acuerdo a la reacción:



para luego descomponerse en la pseudobrookita Fe_2TiO_5 de acuerdo a la reacción:



que es isoestructural con Al_2TiO_5 promoviéndose la solución sólida entre estos compuestos.

Brown *et al* [19] encontraron que adiciones de Fe_2O_3 se disuelven en la red cristalina del Al_2TiO_5 por formación del Fe_2TiO_5 . Esto explicaría el beneficio de la FeTiO_3 en la formación del Al_2TiO_5 , de hecho en los análisis por DRX (figuras 2 y 3), no se encontró FeTiO_3 libre, Fe_2O_3 ni Fe_2TiO_5 , lo que hace presumir que toda la ilmenita después de descomponerse entra en solución en el titanato de

Para determinar cuál de estos mecanismos es el indicado se tendría que medir la energía de formación de los defectos ΔE , en cada caso para determinar el de mínima energía, que sería aquel con mayores probabilidades de ocurrir. En el caso de que el ión Fe presente provenga del Fe_2O_3 o del Fe_2TiO_5 , es decir un ión del tipo Fe^{+3} la sustitución es directa, por tener la misma carga que el ión Al^{+3} ,

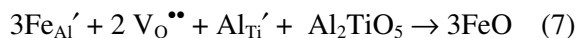
aluminio formado.

Así mismo, la adición de ilmenita mineral (fig. 5B), promueve la formación del titanato de aluminio, siendo la microestructura más homogénea que sin el aditivo y con la porosidad y agrietamiento ya definidos anteriormente. Como se puede observar en la imagen a mayor aumento (5B1), la alúmina sin reaccionar (a) queda embebida en el producto de la transformación [31], debido a que esta ocurre por la difusión del Al^{+3} en el TiO_2 , mientras que las partículas de TiO_2 (b), quedan parcialmente descubiertas o aisladas hacia los límites de grano. Este comportamiento fue encontrado por Grimes *et al* [41] quienes sugieren que a pesar de la inestabilidad del Al_2TiO_5 , cinéticamente se impide la disociación por lo que la difusión ocurre a través del TiO_2 .

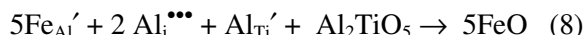
Por supuesto, este análisis aplica para ambos tipos de ilmenita: pura y mineral, que como fue observado microestructuralmente tienen efecto catalítico en la formación del titanato de aluminio.

Estudiando la química de defectos para este tipo de adiciones, donde existe la inclusión del ión Fe se puede determinar lo siguiente: en el caso de la presencia de Fe^{+2} , este ión proveniente del FeTiO_3 ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) sustituiría el ión Al^{+3} , con diferentes posibilidades:

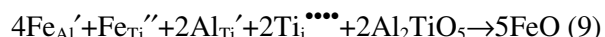
a) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y la carga es balanceada por vacancias de oxígeno



b) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y la carga es balanceada por intersticiales de Al



c) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y del ión Ti^{+4} la carga es balanceada por intersticiales de Ti



d) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y la carga es balanceada por otro ión Fe^{+2} en la posición intersticial.



sin necesidad de crear defectos. Sin embargo, en todos los casos estudiados se presentan ambos iones, y se piensa que es la creación de los defectos lo que cinéticamente promueve la reacción de formación del titanato de aluminio vía difusión en fase sólida.

Es importante mencionar que, la formación de vacancias o intersticiales dan lugar a la necesidad de

una energía excepcionalmente alta; sin embargo, se asume que el mecanismo preferido será el que requiere de la mínima energía o sea por efecto del

ión Fe^{+3} , ión preferencial. Tal es el caso de la ilmenita pura que da los mejores resultados microestructuralmente.

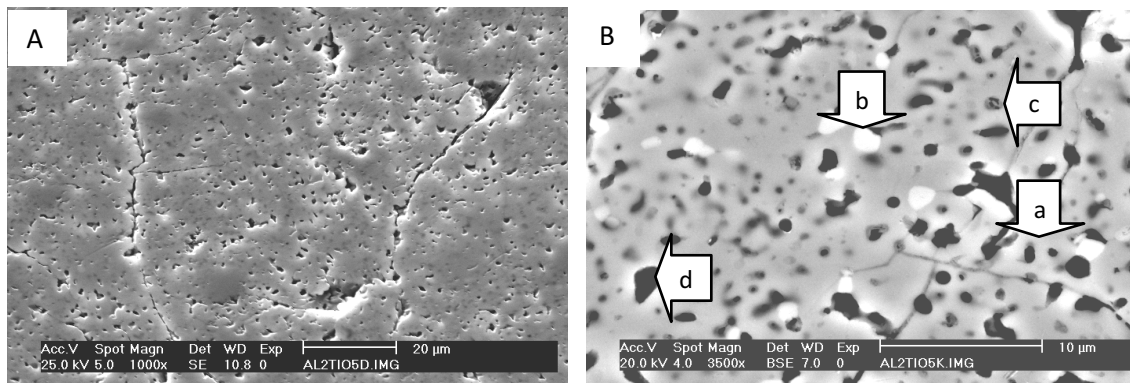


Figura 4. Imágenes MEB: (A) SE-electrones secundarios y (B) BSE-electrones retrodispersados de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 sinterizada a 1450°C por 3 horas. Fases presentes: (a) Al_2TiO_5 matriz de tono gris claro con porosidad; (b) TiO_2 ; fase blanco brillante redondeada (c) Al_2O_3 fase gris oscuro inmersa en la matriz y (d) poros.

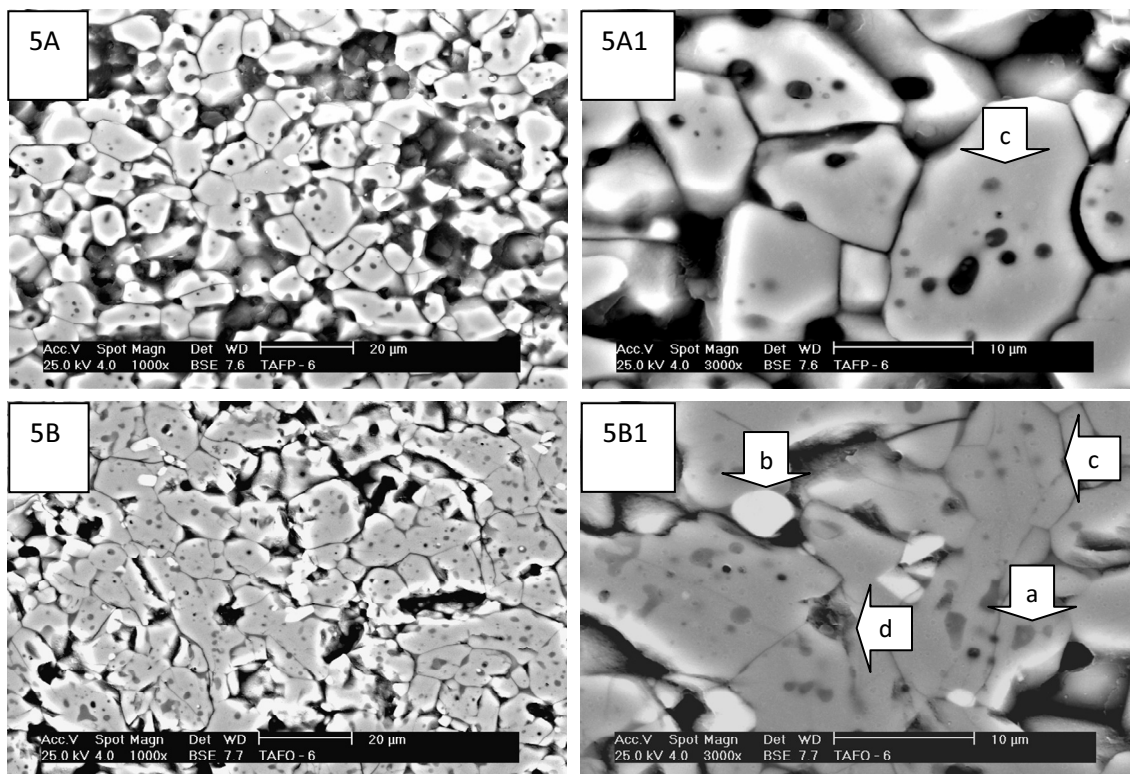


Figura 5. Imágenes MEB-BSE: polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 con adición de 6% de FeTiO_3 pura (A, A1detalle) y con 6% de FeTiO_3 mineral (5B y 5B1detalle), ambas sinterizadas a 1450°C por 3 horas. Fases presentes: (a) Al_2TiO_5 matriz de tono gris claro con porosidad; (b) TiO_2 ; fase blanco brillante redondeada (c) Al_2O_3 fase gris oscuro inmersa en la matriz y (d) fase vitrosa intergranular.

Observando las microestructuras obtenidas por MEB (fig. 5), para ver el efecto de los aditivos seleccionados, se detecta una porosidad residual en forma de poros grandes, localizados en puntos triples y en los bordes de grano, además de poros pequeños intragranulares. Perfectamente se

diferencia el efecto del aditivo en la sinterización del material, en la muestra con ilmenita pura los granos están bien definidos; mientras que la microestructura de la muestra con ilmenita mineral es característica de sinterización en fase líquida, por la presencia de SiO_2 , que promueve la

aparición de una fase vitrosa que desaparece al ser atacada durante largo tiempo por HF. No se observó una variación importante en el tamaño de grano de ambas microestructuras, siendo $11,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ y $10,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$, para la ilmenita pura y mineral, respectivamente.

En la imagen de la figura 6 se observa el efecto de

someter el material sinterizado de Al_2TiO_5 sin aditivo, a 1100°C por 100h. La microestructura resultante es producto de la descomposición del material en sus dos fases originales: Al_2O_3 fase gris oscuro alargada y TiO_2 fase blanco brillante alargada.

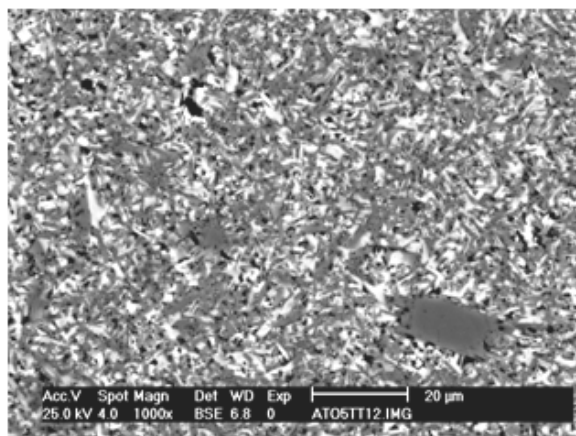


Figura 6. Imagen composicional MEB-BSE de Al_2TiO_5 sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas. Fases: (a) Al_2O_3 fase gris oscuro alargada, (b) TiO_2 fase blanco brillante alargada, (c) Al_2TiO_5 ausente por descomposición completa, (d) poros.

El efecto beneficioso de la adición de ilmenita pura se observa en la figura 7A, nótese que aún después de 100 horas a 1100°C , se conserva la mayoría del Al_2TiO_5 sin descomponerse. En el caso de la adición de ilmenita mineral (fig. 7B), el efecto de

estabilización es menor, una gran parte del Al_2TiO_5 se descompone en Al_2O_3 fase gris oscuro y en TiO_2 fase blanco brillante, tal y como se evidenció en el análisis por DRX (ver Tabla 1).

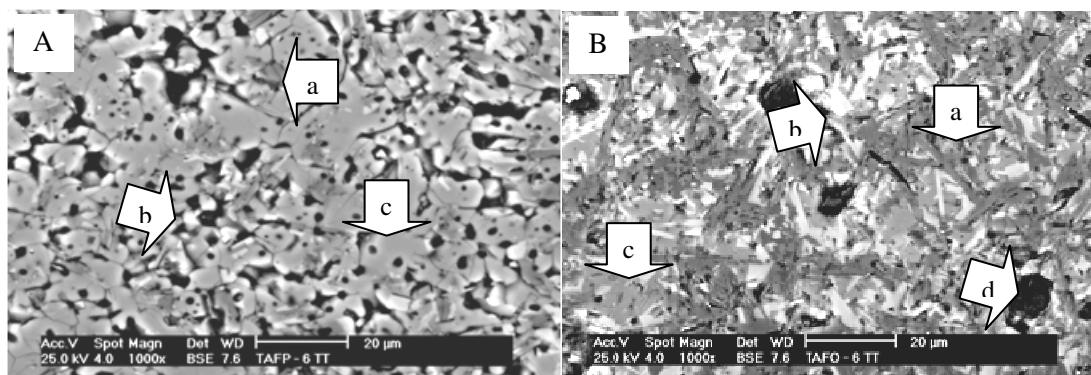


Figura 7. Imágenes composicionales MEB-BSE de la muestra con adiciones de FeTiO_3 pura (7A) y FeTiO_3 mineral (7B), ambas tratadas a 1100°C durante 100 horas. Fases presentes: (a) Al_2O_3 fase gris oscuro, (b) TiO_2 fase blanco brillante, (c) Al_2TiO_5 fase gris claro con poros.

El estudio microestructural intenta hallar un mejor entendimiento del comportamiento de los materiales sinterizados; en este tipo de materiales es especialmente importante el tamaño de grano. En la Tabla 2 se muestran los valores de tamaño de grano para las composiciones presentadas en la figura 8. El valor que no se presenta fue imposible de medir, por ocurrir una reacción incompleta. Se

observa el efecto inhibitor del Al_2O_3 y del TiO_2 , en el crecimiento del tamaño de grano (G_s) del Al_2TiO_5 , que como se mencionó anteriormente alcanzó un $G_s \approx 11 \mu\text{m}$ en las muestras con los aditivos de ilmenita pura y mineral pero sin refuerzo.

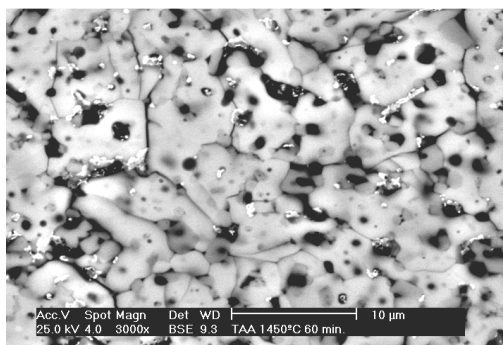
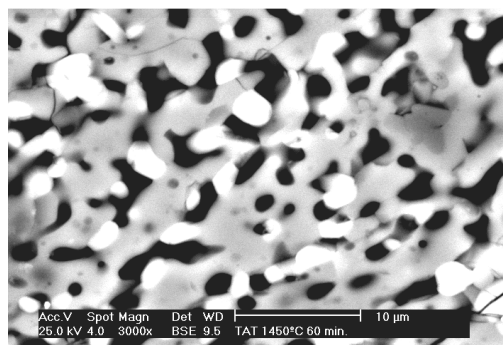
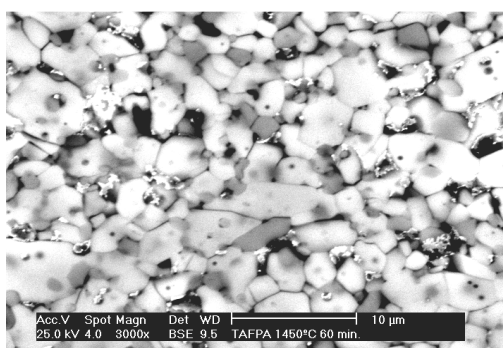
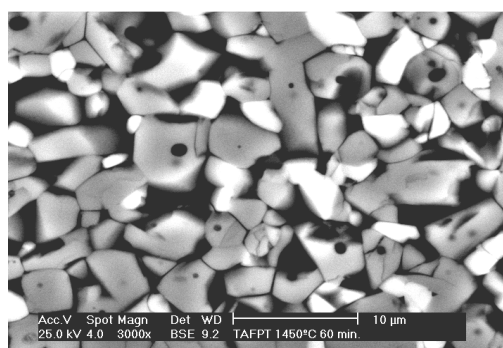
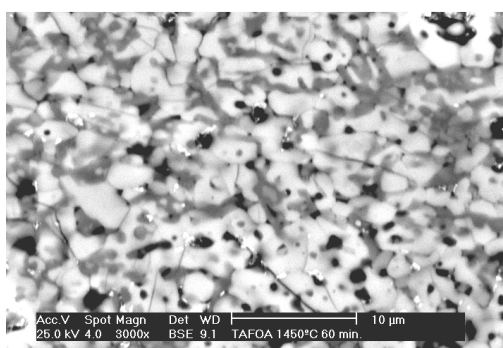
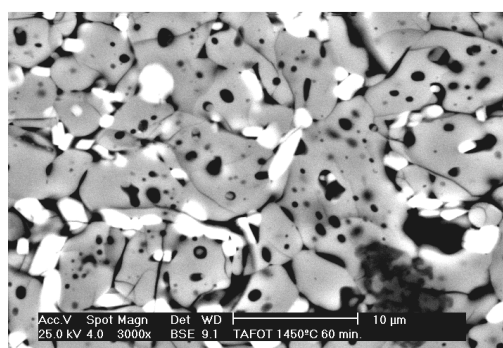
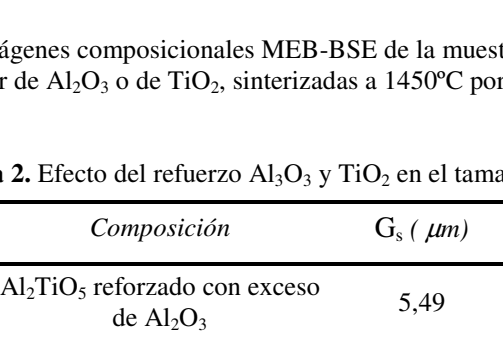
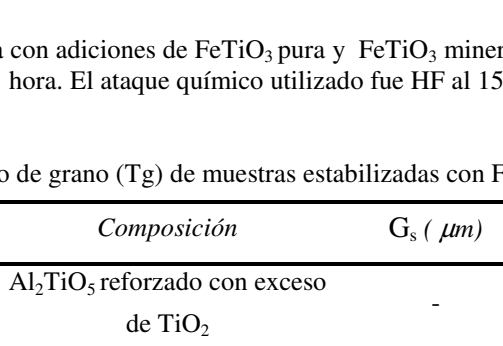
Exceso de Al_2O_3 Exceso de TiO_2 Sin aditivo, exceso Al_2O_3 Sin aditivo, exceso TiO_2 6% FeTiO_3 pura, exceso Al_2O_3 6% FeTiO_3 pura, exceso TiO_2 6% FeTiO_3 mineral, exc. Al_2O_3 6% FeTiO_3 mineral, exc. TiO_2 

Figura 8. Imágenes composicionales MEB-BSE de la muestra con adiciones de FeTiO_3 pura y FeTiO_3 mineral con exceso de 25% molar de Al_2O_3 o de TiO_2 , sinterizadas a 1450°C por 1 hora. El ataque químico utilizado fue HF al 15% por 1 min.

Tabla 2. Efecto del refuerzo Al_2O_3 y TiO_2 en el tamaño de grano (T_g) de muestras estabilizadas con FeTiO_3

Composición	G_s (μm)	Composición	G_s (μm)
Al_2TiO_5 reforzado con exceso de Al_2O_3	5,49	Al_2TiO_5 reforzado con exceso de TiO_2	-
Al_2TiO_5 con 6% FeTiO_3 pura y con exceso Al_2O_3	3,24	Al_2TiO_5 con 6% FeTiO_3 pura y con exceso TiO_2	4,29
Al_2TiO_5 con 6% FeTiO_3 mineral y con exceso Al_2O_3	3,68	Al_2TiO_5 con 6% FeTiO_3 mineral y con exceso TiO_2	5,80

Análisis Microestructural por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Con el fin de determinar el efecto estructural de la ilmenita pura, (determinada como el estabilizador más importante), se hizo un estudio completo por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) del material compuesto con exceso de alúmina (TAFP-A). En las imágenes y patrones de difracción de electrones de las muestras sinterizadas de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{FeTiO}_3$ + exceso de Al_2O_3 (Fig. 9A-B), se pudo detectar Fe_2O_3 , que corrobora lo encontrado anteriormente por Suresh *et al*, [36] que el FeTiO_3 al ser calentado por debajo de 800°C , en atmósfera oxidante se descompone según la reacción:

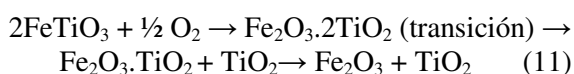


Figura 9A. Imagen de campo oscuro, -3° , 50.000X de fase identificada como Fe_2O_3

El análisis de la fase de refuerzo, es decir, la alúmina en exceso, evidenció la presencia de dislocaciones y maclas (Figuras 10 A-B), probablemente debido a la diferencia en la

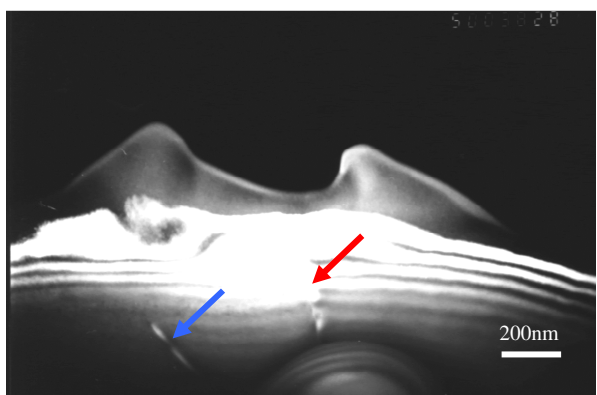
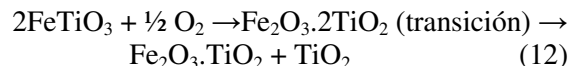


Figura 10A. Imagen de campo oscuro, $+5^\circ$ 50.000X. en fase identificada como Al_2O_3

y por encima de los 800°C también ocurre descomposición según:



Al utilizar la temperatura de sinterización por encima de 800°C se pensó que la reacción sería la segunda, dando lugar al Fe_2TiO_5 ; sin embargo, en el estudio por DRX se encontró que no se presentaban señales de este titanato por lo que se presume entra en solución sólida en el titanato de aluminio, ya que ambos son isoestructurales.

Se sospecha que a la temperatura utilizada, la reacción de la descomposición de la ilmenita ocurre en etapas porque se detectó Fe_2O_3 en el análisis por difracción de electrones.

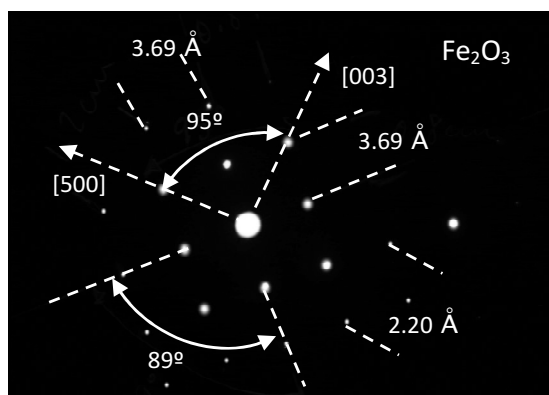


Figura 9B. Patrón Difracción de área selecta, $+6^\circ$ de fase Fe_2O_3 .

expansión térmica entre la matriz y el refuerzo, lo que se espera proporcione una mejora en la propiedades mecánicas, por el mecanismo de limitación del recorrido de la grieta.

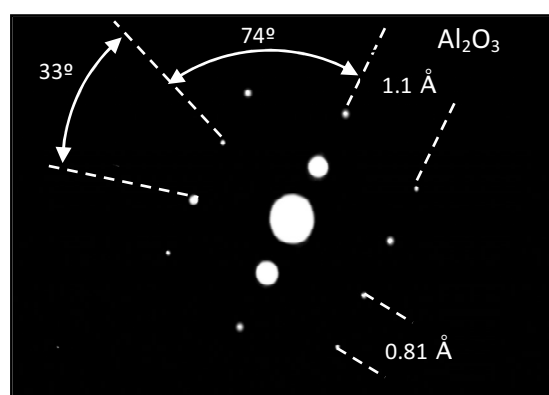


Figura 10B. Patrón de Difracción de área selecta, $+5^\circ$ en fase de Al_2O_3 .

En los límites de grano se encontró la presencia de AlFeO_3 , producto de la reacción de la alúmina de refuerzo con el Fe_2O_3 que no se transformó en

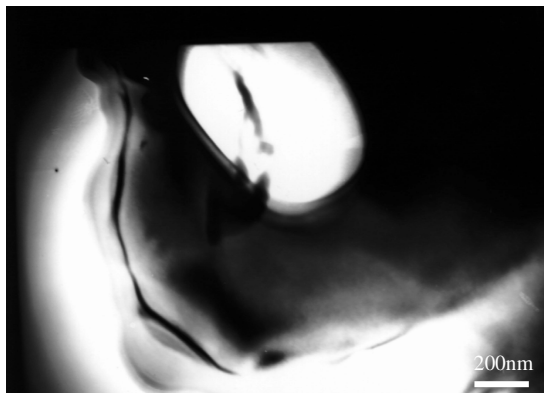


Figura 11A. Imagen Campo Claro, +6°, 50000X en fase identificada como AlFeO_3

Fe_2TiO_5 , este producto de transición (AlFeO_3) se identificó exhaustivamente (Fig. 11 A-B).

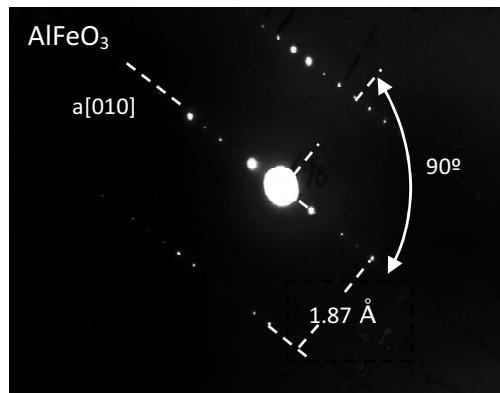


Figura 11B. Patrón de Difracción de área selecta, +6° en fase AlFeO_3

4. CONCLUSIONES

La estabilización del Al_2TiO_5 con la adición de Fe_2TiO_3 pura es factible, resultando para las condiciones de ensayo utilizadas el mejor comportamiento; evitando la descomposición total del Al_2TiO_5 luego de 100 horas de tratamiento térmico a 1100°C. Esto se logra por la solución sólida en el Al_2TiO_5 de los productos de la descomposición del Fe_2TiO_3 en atmósfera oxidante.

Mediante el proceso de formación “in situ”, se obtuvieron materiales compuestos de titanato de aluminio con adición de ilmenita (FeTiO_3) como estabilizante y en presencia de Al_2O_3 o TiO_2 como material de refuerzo.

Se demostró que la microestructura de los materiales compuestos de Al_2TiO_5 obtenidos por sinterización reactiva a partir de Al_2O_3 y TiO_2 , puede ser controlada por los aditivos, produciendo una estructura más homogénea y promoviendo la transformación en función del aditivo utilizado. Se encontró que las partículas de refuerzo actúan como inhibidores del crecimiento de grano.

La descomposición de la ilmenita detectada por difracción de electrones se considera la promotora de la estabilización del Al_2TiO_5 por la formación del isoestructural Fe_2TiO_5 que entra en solución sólida.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Roy R., Agrawal, D. W., Alamo, J., Roy, R.A., *Mater. Res. Bull.* 1984; **19**: 471-477.
- [2] Parker F., *J. Am. Ceram. Soc.* 1990; **73**: 929-932.
- [3] Limaye S.; Agarwal D.; Roy R., *J. Mater. Sci.* 1991; **26**: 93-98.
- [4] Zhang B., Guo J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995; **15**: 929-933.
- [5] Barrios de Arenas, I.; Cho, S.-A. *Rev. Lat. Met. Mat.* 2000; 20: [2] 3-9.
- [6] Barrios de Arenas, I.; Gil, O. *J. Mat. Processing and Technology.* 2003; 143-144: 838-842.
- [7] Nagano, M.; Nagashima, S.; Maeda, H.; Kato, A. *Ceram. Intern.*, 1999; 25(8): 681-687.
- [8] Low, I.M.; Oo, Z.; O'Connor, B.H. *Physica B. Condensed Matter*, 2006, 385-386(1): 5687-5695.
- [9] Low, I. M.; Smith, R. I.; Philips, D. N. (Eds.) *Proceedings of AUSCERAM 2002* 30 sep.-4 oct. 2002. Perth W.A. pp 175-176.
- [10] Lang S., Fillmore C., Maxwell L., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1952; **48**: [4] 301-321.
- [11] Morosin B.; Lynch R. W., *Acta Crystallogr.* 1972; Sect. B **28**: 1040.
- [12] Hennicke H., Lingenberg W., *CFI/Ber. DKG*, 1986; **3**: 100-110.

- [13] Li C. T., Peacor, D. R., *Z. Kristallogr.* 1968; **126**: 48-49.
- [14] Golberg D., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1968; **5**: 181-94.
- [15] Hamano K., *Taikabutsu*, 1975; **27**: 520-21.
- [16] Kaneyama T., Yamaguchi T., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1976; **84**, 589-93.
- [17] Kato E., Daimon K., Takahashi J., *J. Am. Ceram. Soc.* 1980; **63**: 355.
- [18] Navrotsky A., *American Mineralogist* 1975; **60**: 249-256.
- [19] Brown I., Mc Gavin, D., "Effect of Iron Oxides Additives on Al_2TiO_5 Formation" En: Fourth Euroceramics. 1994; **4**: 487-492. Faenza editors. Italy
- [20] Buscaglia V.; Carracciolo F.; Leoni M.; Nanni; P.; Viviani M.; Lematre J., *J. Mater. Sci.* 1997; **32**: 6525-6531.
- [21] Cleveland J. J., Bradt R. C., *J. Am. Ceram. Soc.* 1978; **61**: [11-12] 478-481.
- [22] Rice R. W., Pohanka R. C., *J. Am. Ceram. Soc.* 1979; **62**: [11-12] 559-63.
- [23] Ohya Y., Nakagawa Z., Hamano K., *J. Am. Ceram. Soc.* 1987; **70**: [8] C184 -186.
- [24] Quian D., Ohya Y.; Hamano K.; Nakagawa Z., *Yogyo-Kyokai-shi (J. Ceram. Soc. Jpn)* 1985; **93**: (6) 315-321.
- [25] Hori S.; Yoshimura M.; Somiya S., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986; **60**: 87-93.
- [26] Hori S.; Kaji H.; Yoshimura M.; Somiya S., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1987; **78**: 283-88.
- [27] Ohya Y., Hamano K., Nakagawa Z., *Yogyo-Kyokai-shi (J. Ceram. Soc. Jpn)* 1983; **91**: [6] 290-297.
- [28] Low I., Skala R., Zhou D., *J. Mater. Sci. Letters* 1996; **15**: 345-347.
- [29] Low I., *Mat. Research Bull.* 1998; **33**: [10] 1475-1482.
- [30] Walter H., *Silikattechnik* 1959; **21**: [9] 304-306.
- [31] Kolomietsev, V.; Suvorov, S.; Makarov, V.; Butalov, S.; *Refractories* 1981; **22**: 627-631.
- [32] Freudenberg B.; Mocellin A.; *J. Am. Ceram. Soc.* 1987; **70**: [1] 33-38.
- [33] Klug H; Alexander L., "X Ray Diffraction Procedures" Edit. John Wiley, p. 410, New York, 1954.
- [34] Sperling. F., *Keramische Zeitschrift* 1988; **40**: [4] 248-250.
- [35] Buscaglia, V., Nanni, P., *J. Ame. Ceram. Soc.* 1998; **81**: [10] 2645-2653.
- [36] Suresh K., Gupta, S. K., Rajakumar, V., Grievenson P., *Metallurgical Transactions* 1991; **22B**: Oct., 711-716.
- [37] Austing, A. E., Schwartz, C. M., *Acta Cryst.* 1953; **6**: 812.
- [38] Shannon, R. D., Prewit, C. T., *Acta Cryst.* 1969; **B25**: 925-946.
- [39] Barrios de Arenas I., Cho S.-A., *Rev. Lat. Met. Mat.* 2001; **20**: [2] 3-9.
- [40] Buessem W. R., Thielke, N. R., Sakauskas R., *Ceramic Age* 1952; **60**: 38-40.
- [41] Grimes, R., Pilling J., *J. Mater. Sci.* 1994; **29**: 2245-2249.

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

1. REVISIÓN DE TRABAJOS REMITIDOS

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 cuatro (4) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido, 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 de tres (3) 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 a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será 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 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 el propio *Comité Editorial*.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta de aceptación respectiva donde se indicará el volumen en el cual será publicado su trabajo.

2. INSTRUCCIONES GENERALES PARA LA ELABORACIÓN DEL MANUSCRITO

Con la finalidad de facilitar el proceso de revisión de los trabajos remitidos y lograr su rápida publicación, a continuación se dan un conjunto de instrucciones generales dirigidas a los autores para que desde el primer momento preparen sus manuscritos con el formato bajo el cual se espera presentar el artículo en su versión final. En la elaboración del manuscrito para el arbitraje y versión final de los artículos remitidos a la **RLMM**, se debe usar un **documento-plantilla de MS-WORD 2003** que se puede descargar en la Web de la revista, y que permite aprovechar las herramientas de este procesador de texto para facilitar la diagramación del manuscrito. Este "documento-plantilla" contiene las instrucciones detalladas de formato a seguir y sugerencias para el mejor uso del documento como una plantilla MS-WORD.

Los manuscritos que no cumplan con los aspectos básicos del formato establecido en el documento-plantilla, serán devueltos a los autores para que sean re-editados antes de ser enviados al arbitraje. A continuación se mencionan algunas de las instrucciones generales a seguir en la elaboración del manuscrito:

- Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.
- El título debe ser escrito en mayúsculas y negritas en el idioma utilizado para el texto general del artículo.
- El manuscrito debe ser preparado en hojas tamaño Carta (Letter) con un área de trabajo definida por las siguientes cotas: márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm. El encabezamiento del manuscrito es una sección de una columna, mientras que el texto principal del manuscrito va en una "sección continua" a dos columnas con espacio entre ellas de 1,00 cm.
- Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. El tamaño de letra se

indica en el documento-plantilla MS-WORD que se puede descargar al final de estas instrucciones generales.

- En el encabezamiento, el manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico de autor de correspondencia (máximo dos correos), resumen y palabras claves.
- El resumen presentado no debe superar las 200 palabras y debe ser escrito en dos idiomas (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
- El texto principal del artículo (sección de 2 columnas) debe estar estructurado en secciones y sub-secciones, correlativamente numeradas en arábigos. Las secciones a considerar son: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Para los títulos de las secciones usar letras en negritas, mayúsculas y alineados a la izquierda.
- El autor debe colocar las figuras, tablas y ecuaciones en el manuscrito en el lugar donde desea que aparezcan y debidamente numeradas en orden de aparición para cada caso. Las instrucciones generales de formato se presentan en la Sección 2.1 y 2.2.
- Las referencias serán listadas al final del manuscrito por orden de aparición, usando el número arábigo apropiado entre corchetes en la línea de base del escrito. El formato para listar las referencias como las citarlas en el texto del manuscrito se establece en la Sección 2.3.
- En la Sección Tabla de Contenidos puede descargar cualquier artículo correspondiente al año 2004 o posterior, como ejemplo de cómo son diagramados los artículos en su versión final bajo las instrucciones establecidas en esta sección

2.1 Formato de Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen el ancho de una columna en la sección de dos columnas (ancho: 8,00 cm). Aunque de ser necesario se pueden definir secciones en Word de una columna para colocarlas, preferiblemente al

inicio o final de una página.

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. Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta.

El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo (cuidar ajustes de tamaño realizados con las opciones de edición de reducción o ampliación de imagen que ofrece el *MS-Word*).

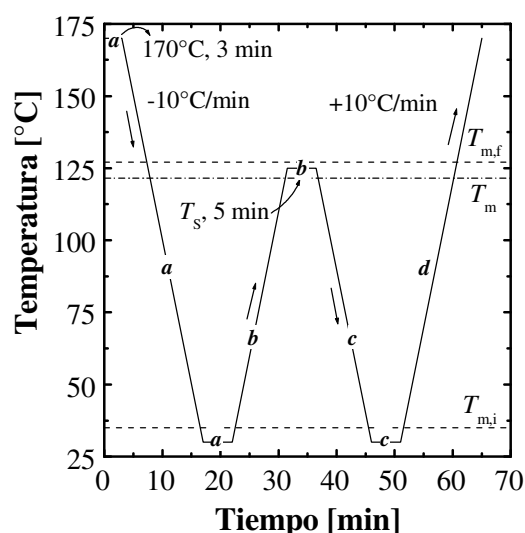


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En el caso de que la figura sea tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con indicar 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*.

En las tablas, 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.

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.

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 dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

^a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-¹H) en solución.

2.2 Formato de Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 ptos.

2.3 Formato de Referencias

2.3.1 Citas en el texto del manuscrito

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, 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).

2.3.2 Listado de Referencias

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a considerar:

- [1] Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1993; **31** (10): 1383-1393.

Nota: La mención al número de la revista, que aparece entre paréntesis, es opcional.

- [2] Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3] Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4] Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5] Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6] Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7] Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, *J. Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; **41** (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. Disponible en la web: <[http://www.springerlink.com/\(yoozcw4544xwuj3o2tcyqh45\)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,15,44;journal,2,639;linkingpublicationresults,1:100181,1](http://www.springerlink.com/(yoozcw4544xwuj3o2tcyqh45)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,15,44;journal,2,639;linkingpublicationresults,1:100181,1)>. 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 (Calif.).
- [9] Brian D. *The 16 Most Frequently Asked*

Questions about NASA. En: The NASA Homepage [en línea]. 29-mar-1996. [citado 14-ago-1996]. Disponible en internet: <<http://www.nasa.gov/hqpao/Top10.html>>

Para más detalles sobre todo lo referente a formato y diagramación, revisar el documento-plantilla MS-Word ya mencionado para la elaboración del manuscrito.

3. ENVÍO DE MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla modelo). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" (utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc"). 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.

4. 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**, que el artículo sea publicado. Para ello, debe descargar la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y enviarla vía fax (+58-212-

9063388) o por correo electrónico (rlmm@usb.ve) bajo formato PDF.

Nota: Descargar planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" en la WEB de la RLMM

(Planilla: "RLMM-Formato Transf-Copyright.doc")

La reproducción de cualquier material publicado por la **RLMM** se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

Nota: Descargar planilla de "Solicitud de Permiso de Reproducción" en la WEB de la RLMM

(Planilla: "RLMM-PermisoRepr.doc")

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (Latin American 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 de aceptación definitiva donde se indicará el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas 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. Por lo tanto, los artículos publicados en la revista por investigadores venezolanos cumplen los criterios de evaluación curricular establecidos en la Convocatoria 2008 para ingresar o renovar la acreditación en el Programa de Promoción del Investigador (PPI) que auspicia el **ONCTI**.