

*5^{to} Encuentro de Jóvenes Investigadores en
Ciencia y Tecnología de Materiales,
JIM 2015.*

Tandil,
Provincia de Buenos Aires,
República Argentina,
1 y 2 de Octubre de 2015.



ACTAS

Montecinos, Susana

Memoria JIM 2015 : Memoria del 5º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia e Ingeniería de los Materiales / Susana Montecinos ; Sebastián Tognana ; Fernando Lanzini ; compilado por Susana Montecinos ; Sebastián Tognana ; Fernando Lanzini. - 1a ed. . - Tandil : Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 2015.

CD-ROM, PDF

ISBN 978-950-658-378-1

1. Materiales. 2. Ciencia. 3. Ingeniería. I. Montecinos, Susana, comp. II. Tognana, Sebastián, comp. III. Lanzini, Fernando, comp.

CDD 620.1



Montecinos, Susana

Memoria JIM 2015 : Memoria del 5º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia e Ingeniería de los Materiales / Susana Montecinos ; Sebastián Tognana ; Fernando Lanzini ; compilado por Susana Montecinos ; Sebastián Tognana ; Fernando Lanzini. - 1a ed. . - Tandil: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 2015.

CD-ROM, PDF

ISBN 978-950-658-378-1

1. Materiales. 2. Ciencia. 3. Ingeniería. I. Montecinos, Susana, comp. II. Tognana, Sebastián, comp. III. Lanzini, Fernando, comp.

CDD 620.1

Comité Organizador

Dr. R. Romero
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CICPBA

Dra. A. Cuniberti
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CONICET

Ing. S. Jodra
IFIMAT – CONICET

Dr. F. Lanzini
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CONICET

Dra. S. Montecinos
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CONICET

Lic. V. Nosedá
IFIMAT–CONICET

Dr. W. Salgueiro
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CICPBA

Dr. M. Stipcich
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CONICET

Dr. S. Tognana
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CICPBA

Lic. D. Velázquez
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN–CONICET

Grupo Colaborador

Sr. O. Toscano
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN

Sr. E. Portalez
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN –CICPBA

Sr. S. Estevez Areco
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN

Sr. P. Prado
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN

Srta. A. Sánchez
IFIMAT, Fac. Cs. Exactas. UNICEN

Comité Científico

Dr. R. Arce
UN Litoral- CONICET

Dra. S. Bruhl
UTN Fac. Reg. Concepción del Uruguay

Dr. D. Lamas
UNSam – CONICET

Dr. G. Meyer
CAB, CNEA – CONICET

Dra. A. M. Monti
Instituto Sábato UNSam – CNEA

Dr. R. Romero
IFIMAT, Fac.Cs.Exactas. UNICEN – CICPBA

Dr. M. Sade
CAB, CNEA - IB UNCuyo – CONICET

Dr. W. Salgueiro
IFIMAT, Fac. Cs.Exactas. UNICEN – CICPBA

Dr. A. Scian
CETMIC – CONICET

Dra. S. Simison
INTEMA, UNMdP – CONICET

Dr. H. Svoboda
INTECIN, UBA – CONICET

Ing L. Traversa
LEMIT - CICPBA

Prólogo.

Con gran satisfacción presentamos el libro que reúne los trabajos presentados al 5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, JIM 2015 evaluados y aprobados por el Comité Científico.

Este encuentro, cuya primera edición tuvo lugar en el año 2006, nació con el objetivo de dar la posibilidad de continuidad a la presentación de los trabajos de jóvenes investigadores, consciente la Asociación Argentina de Materiales (SAM) de las dificultades que tenían los investigadores en formación de conseguir los fondos necesarios para concurrir a la reunión anual de materiales cuando le tocaba el turno de organizarla a la República hermana de Chile, y que hoy ya tiene entidad y perfil propios. En efecto, se trata de un tipo bastante original de reunión científica, dado que no es lo usual que se convoque exclusivamente a los investigadores en formación a una reunión donde se pueden intercambiar experiencias, información, generar nuevas relaciones y, por sobre todas las cosas, integrarse a la comunidad en una etapa temprana de este quehacer un tanto singular que es la investigación.

Es oportuno mencionar que sobre los alrededor de cien trabajos presentados le corresponden un 45% a trabajos de grado tanto de licenciaturas como de ingenierías, mientras que el 55% restante pertenecen a trabajos de posgrado. Estos números reflejan el interés parejo que despierta esta reunión entre los alumnos avanzados y los graduados recientes. En lo concerniente a los tópicos un 40% corresponde a Metales y aleaciones; 19% a Polímeros; 13% a Materiales Compuestos; 8% a Cerámicos, 7% a Materiales para la construcción y el 13% restante a Otros Materiales. La evolución es clara, si bien todavía prevalece el rubro Metales y aleaciones este ya no constituye el grueso de la producción científica tecnológica en materiales en nuestro país. Este cambio es el que se registra en todo el mundo. Debemos recordar en este punto que la Asociación Argentina de Materiales nació, en el año 1955, como Sociedad Argentina de Metales, de allí su sigla original que aún conserva, y luego se amplió a materiales atendiendo a la modificación temática que se registraba en la investigación en nuestro país.

Agradecemos a los integrantes del Comité Organizador y el Grupo colaborador local, integrados por Investigadores, Becarios, Técnicos y Alumnos Avanzados que se desempeñan en el IFIMAT, al Comité Científico formado por investigadores de todo el país. También agradecemos profundamente a los Conferencistas Invitados y a las instituciones patrocinantes del encuentro. Está muy claro que sin su muy estimable colaboración esta reunión no hubiese tenido lugar.

Por el Comité Organizador:

Ricardo Romero

Adela Cuniberti

El Encuentro contó con el patrocinio de:

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT)

Facultad de Ciencias Exactas UNCPBA

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires UNCPBA

Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA)

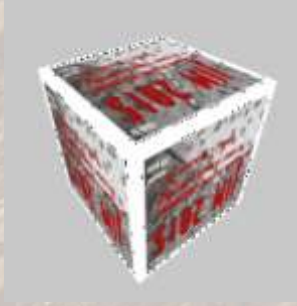
Asociación Argentina de Materiales (SAM)



Agradecimientos.

El Comité Organizador agradece a la Unidad Administradora SECAT, especialmente a la Cra. Daniela Carbonetti, al Equipo Editorial de la UNICEN y a los integrantes del CICE-UNICEN por su colaboración durante la organización del congreso.





Charlas plenarias

Desarrollo de baterías de litio: desde los materiales activos hasta la celda.

Arnaldo Visintin

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CCT La Plata-CONICET, C.C. 16, Suc. 4, CP 1900, La Plata, Argentina.

e-mail: visintinarnaldo2@gmail.com

Palabras Claves: baterías de ion-litio, material activo, tecnología de construcción

Las baterías de ion litio son los dispositivos más prometedores en el almacenamiento de energía, en aplicaciones móviles de bajo consumo hasta los megaproyectos. Además algunos tipos de baterías de ion litio tienen buenas prestaciones para altos consumos de corriente de manera cíclica lo que las hace aplicables como almacenadores de potencia básicamente en dos campos: vehículos eléctricos y energías alternativas.

En este trabajo se presentará una breve descripción del estado del arte de este tipo de baterías a nivel de investigación básica y desarrollos industriales. Además se presentarán algunos resultados del desarrollo materiales para electrodos de alto rendimiento para baterías de ion litio. Se obtuvieron capacidades del orden de los materiales comerciales. Como así también el diseño de prototipos a escala laboratorio de baterías de ion litio ensamblados con los materiales desarrollados.

Nuevos materiales para aplicaciones fotovoltaicas.

Roberto Arce

IFIS Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, CP 3000, Santa Fe, Argentina.

Gran parte de la energía que consumimos actualmente proviene de los combustibles fósiles. Estos recursos son limitados y su utilización como fuente de energía es altamente contaminante. Como consecuencia la ciencia ha puesto un gran esfuerzo en desarrollar fuentes alternativas de energía. El resultado ha sido el desarrollo de diferentes tecnologías, entre ellas la fotovoltaica. Unos 30 años atrás se pensaba que se requeriría de mucho tiempo para lograr que la misma se torne competitiva. Las diferentes crisis del petróleo han dado un gran impulso a los nuevos desarrollos, y al día de hoy ya se la puede considerar competitiva en algunas áreas de aplicación. Buena parte del éxito obtenido se basa en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales. En esta charla se hace un resumen de los materiales utilizados en la actualidad, con énfasis en la introducción de nuevos materiales.

La investigación en Ciencia de Materiales y los desafíos conceptuales-metodológicos de establecer la termodinámica de estructuras estables y no-estables

Armando Fernández Guillermet (*)

*Instituto Balseiro (CNEA-UNCUYO) - Centro Atómico Bariloche (CNEA)
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales –UNCUYO (Mendoza)
Depto. de Física- Facultad de Ingeniería – UNCOMAHUE (Neuquén)
(*)CONICET*

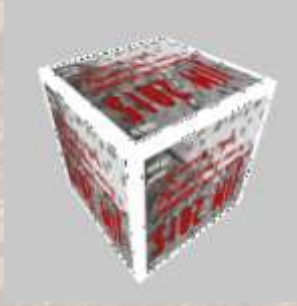
El objetivo de esta exposición es aportar a la reflexión y al diálogo acerca de la diversidad de: (i) conceptos; (ii) marcos teóricos; (iii) modos de plantear/pensar los problemas; (iv) estilos y estrategias de investigación; y, (v) metodologías y técnicas, que caracterizan a la investigación en Ciencia de Materiales, en particular, para el estudio de la estabilidad termodinámica de estructuras. Con el fin de ofrecer una visión panorámica representativa de la diversidad metodológica-conceptual del área, se analiza el abordaje adoptado en el tratamiento sistemático de estructuras estables y no-estables relevantes en tres clases de sistemas de interés tecnológico, a saber: (a) Fe y sus aleaciones con Mn; (b) carburos y nitruros de metales de transición; y, (c) fases intermetálicas formados por Cu (o Ni) con In (o Sn) relevantes en el diseño de materiales para soldadura por difusión libres de Pb.

Y-TEC origen y desafíos: Una mirada desde la Ingeniería de Materiales.

Guillermo Carfi

Jefe Área de Ingeniería de Materiales de Y-TEC S.A.

Se describe el origen y la creación de Y-TEC, su visión, misión y desafíos como empresa de base tecnológica, presentando en este contexto, el rol del Área de Ingeniería de Materiales, y su aporte en término de innovación y formación de RRHH.



Trabajos completos

Contenidos

La letra junto al código del trabajo indica trabajo de grado (**G**) o trabajo de postgrado (**P**).

Tópico: Metales y aleaciones

Título. Autor	Código	Página
- Incidencia de los procesos de alta deformación por trefilado en la estructura de aceros de bajo contenido de carbono. M. E. García	101-G	1
- Comportamiento a la fatiga de soldaduras de filete transversales. C. Steimbregger	102-P	5
- Desarrollo de aceros avanzados de alta resistencia. V. L. de la Concepción María	103-G	9
- Efecto de la temperatura de refusión de recubrimientos por proyección térmica de una aleación Ni-Cr-B-Si-Fe. A. Miranda	104-G	13
- Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos en biodiesel de soja. A. S. Román	105-P	17
- Comparación del comportamiento al desgaste de un acero AISI 1045 nitrurado y nitrurado seguido de temple por inducción. G. J. Schierloh	106-G	21
- Caracterización microestructural de aceros para alta temperatura. M. Garibaldi	107-P	24
- Comportamiento a la corrosión y adhesión de recubrimientos DLC depositados sobre acero inoxidable AISI 420, con y sin nitruración previa. L. M. Lover, J. N. Pecina	108-G	28
- Caracterización de aleaciones CuAlMn fabricadas en horno de arco. D. Velázquez	109-P	32
- Influencia del estado de orden sobre la transformación martensítica en Cu-Al-Ni. S. Estevez Areco	110-G	36
- Propiedades mecánicas de una aleación Al-Zn-Mg-Cu con envejecimiento natural. S. Jodra	112-P	40
- Propiedades electrónicas y vibracionales de aleaciones β Cu-Al-Mn. A. Alés	113-G	44
- Estudio de la cinética de formación de fases metaestables en una aleación de Al-Mg-Si. V. Nosedo Grau	114-P	48
- Influencia del crecimiento anormal del tamaño de grano en las propiedades mecánicas y microestructurales de juntas soldadas por FSW de aluminio 2219-T81. A. Hintze, R. Novas	116-G	52
- Efecto de la desestabilización de la cementita sobre el desarrollo de altos niveles de resistencia mecánica en aceros perlíticos. M. Romanyuk	117-G	56
- Desarrollo de curvas CCT de aceros de bajo carbono microaleados mediante dilatometrías a distintas velocidades de enfriamiento. M. Ramírez	118-G	60
- Estudio cinético de la cloración del RuO ₂ con Cl ₂ . C. Guibaldo	119-P	64
- Análisis de falla de cigüeñal. S. Assef, S. Piñeiro	120-G	68
- Dispositivo didáctico de medición de tensiones mediante transductores resistivos de deformación mecánica. F. J. Antinao Fuentealba	121-G	72
- Influencia del calor aportado y del metal de aporte en soldadura de aceros microaleados mediante proceso GMAW. P. Arrien	122-G	76
- Estructura de la aleación ZA27 sometida al proceso SIMA en estado semi-sólido. W. Desrosin	123-P	80
- Efectos de la deformación media en la vida a fatiga de alambres de NiTi. S. Jaureguizahar	125-P	84

- Vida a fatiga de uniones soldadas por GMAW y PAW de aceros Dual Phase (DP900). H. C. Nadale	128-G	88
- Procedimiento de calibración en temperatura y flujo de calor de un calorímetro diferencial de barrido (DSC). P. E. Reynoso Peitsch	129-G	92
- Influencia del proceso de fundición en las propiedades finales del acero HP modificado. E. Ramos, F. Bottarini, N. Gutiérrez	130-G	96
- Correlación entre la microestructura y la resistencia mecánica del acero 1Cr-0.5Mo. E. Ramos, F. Bottarini, N. Gutiérrez	131-G	100
- Estudio de la corrosión en aleaciones comerciales de base aluminio en etanol. D. J. Díaz	138-G	104
- La influencia del tamaño de grano sobre la resistencia a la corrosión del Sn y el Zn. V. L. Scheiber	139-G	108
- Estudio de la región Tipo IV en un cordón de soldadura de un acero P91 soldado mediante el proceso FCAW. A. L. Marzocca	140-P	112
- Ciclado térmico bajo carga de Cu-Al-Ni monocristalino envejecido. I. Corro	142-G	116
- Estudio de la corrosión de los aceros inoxidable 316 y 316L en solución de NaCl e iones fosfato. F. A. Bruera	144-G	120
- Estudio de aleaciones Al-Si a través de experiencias de calorimetría diferencial de barrido. C. López Eckerdt	145-G	124
- Estudio de las propiedades mecánicas a partir de tratamientos térmicos y deformación en una aleación de Al-Cu. M. E. Flores	146-G	128
- Fallas por corrosión electroquímica en O&G. M. C. Pagliaricci	147-G	132
- Resistencia a la fatiga de aceros Dual Phase (DP750) soldados por GMAW y PAW. T. Bonello	148-G	136
- Transiciones estructurales y magnéticas en aleaciones de Fe-Mn-Cr. L. M. Guerrero	149-P	140
- Ciclado de un acero inoxidable superferrítico con y sin procesos superficiales de impactos con láser. L. Spadaro	150-G	144
- Estudio metalográfico e identificación de fases en aleación Fe _{43.5} Mn ₃₄ Al ₁₅ Ni _{7.5} con memoria de forma. J. M. Vallejos	151-P	148
- Evaluación del efecto memoria de forma en una aleación Fe-22Mn-3,5Si-10Cr-5Ni. I. Esquivel	152-P	152
- Modificaciones microestructurales y de microdureza generadas por el proceso de impactos láser (LSP). F. D. Farías, F. N. Di Rino	153-G	156

Tópico: Polímeros

- Polímeros inteligentes con aplicaciones en liberación controlada de fármacos y captación de metales pesados. F. M. Pardini	201-P	159
- Modificación química de almidón termoplástico a escala laboratorio. M. P. Guarás	203-P	163
- Propiedades mecánicas y reológicas de películas de gelatina-aceite de soja epoxidado obtenidas por moldeo por compresión. M. L. G. Granados	204-P	167
- Películas nanocompuestas magnéticas usando como matrices biopolímeros con propiedades quelantes. G. Kloster	205-P	171
- Obtención de biocompuestos para regeneración de tejido óseo. L. Medina	206-P	174
- Curvas de ruptura para la remoción de azul de metileno por adsorción con quitosano en columnas de lecho fijo. E. Gallardo	207-G	177
- Películas de quitosano-almidón: preparación y análisis del efecto del tratamiento térmico. A. Gobbi	208-G	181

- Propiedades térmicas de films PLA-quitosano compatibilizados obtenidos por casting. D. Merino	210-P	185
- Estudio del cold-drawing en tubos de poli-éter-éter-cetona (PEEK): importancia de las técnicas de caracterización. C. D. Arenas	211-P	189
- Caracterización fisicoquímica de biopolímeros encapsulantes para el delivery de insulina. C. Prudkin Silva	212-P	193
- Acetilación sostenible de almidón mediada por un α -hidroxiácido de origen natural. M. V. Tupa Valencia	213-P	197
- Detección de transiciones térmicas efectivas en mezclas poliméricas miscibles por microscopía Raman confocal. C. D. Mana	215-P	201
- Desarrollo de una metodología de alta resolución para caracterizar films poliméricos ultrafinos y su interdifusión. C. D. Mana	216-P	205
- Síntesis y propiedades de copolímeros de fumarato de diisopropilo/estireno obtenidos por RAFT. M. Pelúas	217-G	209
- Obtención de un polímero metacrílico estrella mediante RAFT aplicando energía de microondas. M. L. Bravi Costantino	218-P	212
- Síntesis de copolímeros de PS-b-PMMA empleando polimerización radicalaria controlada. V. Hanazumi	219-P	215
- Estudio de complejos polielectrolito- surfactante. A. N. Pardini	220-G	219
- Efectos de la composición y el procesamiento sobre las propiedades de espumas de polietileno. M. Bracone	221-P	222
- Estudio de biocompatibilidad de membranas de poli- ϵ -caprolactona (PCL) y estroncio (Sr) con aplicación en ingeniería de tejido óseo. M. L. Torres	222-G	226

Tópico: Cerámicos

- Análisis <i>post-mortem</i> de materiales refractarios Al_2O_3 -MgO-C de uso siderúrgico. W. A. Calvo	301-P	230
- Obtención de cerámicos piezoeléctricos pertenecientes al sistema $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$. J. Camargo	302-P	234
- Efectos de recubrimientos sílice-alúmina sobre sustrato cerámico. C. I. Torres	304-P	238
- Evaluación mecánica de refractarios MgO-C: efecto del ligante orgánico. S. E. Gass	306-P	242
- Obtención de cerámicos pertenecientes al sistema $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$. A. Prado	308-P	246
- Sinterización y microestructura de borato de aluminio. M. F. Hernández	311-P	250
- Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de materiales refractarios por la atmósfera a alta temperatura. M. Moliné	313-G	254
- Conformado de monolitos híbridos porosos a partir del uso de precursores poliméricos precerámicos. J. Bolaños	314-P	258

Tópico: Compuestos

- Compuestos de poliuretanos de base acuosa bio-nanoreforzados. M. E. V. Hormaiztegui	501-P	262
- Síntesis y caracterización de materiales compuestos aptos para la adsorción de iones metálicos. E. Torres de Ritter	502-G	266
- Bionanocompuestos con actividad antimicrobiana. L. M. Neira	503-P	270
- Desarrollo de nuevos materiales compuestos resistentes a la ablación. L. Asaro	504-P	274

- Biocompuesto termoplástico de aceite epoxidado de soja y celulosa bacteriana. D. C. Marín	505-P	278
- Fatiga interlaminar en compuestos de matriz poliéster reforzados con fibras de vidrio empleados en aerogeneradores de gran potencia. H. G. Kotik	506-P	280
- Simulación del ensayo a flexión de vigas compuestas multicapas. A. D. Moreno	507-P	284
- Efecto de la longitud de cadena del modificador orgánico sobre nanocompuestos de PE/organo-arcillas. E. R. Garayoa	508-G	288
- Desarrollo de nanocompuestos de óxidos de níquel-negro de carbono para supercapacitores. J. E. Lafón	509-G	292
- Estudio de la pintabilidad de películas de nanocompuestos polipropileno/talco. T. Amaya	510-G	296
- Fabricación y caracterización de tubulares de ERFV modificados con organo arcillas. T. L. Salinas	511-G	300
- Degradación en cañerías de ERFV. G. Capiel	512-P	303
- Preparación de poliuretanos a base de aceite de ricino y sus compuestos con nanocelulosa y nanoarcillas. A. Cordero	513-P	307
- Preparación y caracterización de materiales compuestos a base de almidón. L. González Forte	514-P	311
- Desarrollo de películas a partir de nanocompuestos polipropileno/talco para liberación controlada de agentes antimicrobianos. C. Genovese	515-G	315

Tópico: Materiales para la construcción

- Adhesivos basados en proteína de soja modificada con glutaraldehído. I. Solaberrieta	601-G	319
- Estudio de la fase amorfa obtenida en arcillas caoliníticas calcinadas: relación con la actividad puzolánica desarrollada. L. Cabrera	602-G	323
- Clasificación de suelos para obras civiles. L. Reynoso	603-G	326
- Evaluación de la incorporación de loza sanitaria en mezclas cementíceas. S. Zito	604-P	329
- Caracterización de barros industriales provenientes de la industria gráfica, con potencial aplicación en materiales de construcción. M. I. Delletesse	606-P	333
- Determinación de la resistencia al aplastamiento en madera de álamo para uniones tipo clavija. N. Pérez Castelli	607-G	337
- Tableros de cáscara de arroz - proteína de soja. D. A. Negro, J. M. Mottin	608-G	341

Tópico: Otros materiales

- Obtención de recubrimientos porosos de TiO ₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. H. D. Traid	701-P	345
- Recubrimiento de silano con Ajedrea (Satureja montana) para la protección del ataque fúngico en pinturas. S. Bogdan	702-P	349
- Cloración y carbocloración de óxido de gadolinio. F. J. Pomiro	703-P	353
- N-metilisatina: molécula orgánica pequeña con propiedades de semiconductor tipo n. J. F. Martínez Suárez	705-P	357
- Degradación de efluente textil mediante el uso de cenizas volcánicas como agente potenciador. P. B. Ramos	706-P	361
- Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas obtenidas en una plantilla de alúmina porosa. C. L. Londoño-Calderón	708-P	365

- Inhibidor anticorrosivo eco-amigable para pinturas acuosas protectoras del acero: yerba mate. S. Roselli	711-P	369
- Fabricación de recubrimientos nanotubulares de dióxido de titanio. E. Henrikson	712-G	373
- Uso de talco como clarificante de efluentes líquidos. J. Zaupa	715-G	377
- Implantes intracorpóreos permanentes de acero inoxidable: protección y funcionalización. S. Omar	716-P	381
- Desarrollo de recipientes biodegradables con liberación controlada de fertilizantes. F. Poggio	718-G	385
- Caracterización de la cáscara de girasol (<i>Helianthus annuus</i> L.) para ser utilizada como combustible. C. L. Martinefsky	719-G	389
- Tomografía y topografía óptica coherente: un nuevo ensayo no destructivo para el estudio de materiales. M. Sallese	720-P	393



Incidencia de los procesos de alta deformación por trefilado en la estructura de aceros de bajo contenido de carbono

M. E. García

Grupo Tecnología de procesos. Departamento de Metalurgia – DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás. San Nicolás. Argentina.

megarcia@frsn.utn.edu.ar

Directora: E. Brandaleze

Grupo Tecnología de procesos. Departamento de Metalurgia – DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás. San Nicolás. Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

En los aceros de bajo carbono (aceros ferríticos-perlíticos) es de gran interés comprender los mecanismos de deformación presentes durante el trefilado a diámetros muy pequeños, donde la alta deformación logra grandes reducciones de diámetro en el producto impactando sobre las propiedades de ductilidad. Esto implica comprender en profundidad fenómenos ligados a las interfases ferrita-perlita y a los bordes de granos de ferrita a escala nanoscópica. No menos importante para las aplicaciones de estos alambres es poder caracterizar adecuadamente la cascarilla que se ha generado para las condiciones de procesamiento particulares durante la laminación, dado que esto define en primer lugar el nivel de pérdida de rendimiento metálico y además los procesos de descascarillado a ser empleados durante los procesos industriales.

En este trabajo, se propone caracterizar muestras de alambro de acero SAE 1008 laminado en caliente hasta un diámetro de 6.40 mm a partir de una palanquilla de 120x120 mm de sección cuadrada que constituyen la materia prima para la fabricación de productos trefilados de diámetros pequeños. En particular, se seleccionan muestras sometidas a diferentes temperaturas de formación de espiras para analizar el impacto sobre el producto. A tal fin, se contempla un estudio estructural sobre muestras longitudinales y transversales que incluye la determinación de la fracción volumétrica de los microconstituyentes presentes, mediante técnicas de colorimetría (por microscopía óptica) empleando un sistema de análisis de imágenes y la determinación del tamaño de grano. Se realizan perfiles de microdureza en forma radial en el producto.

El estudio se completa con la observación de la cascarilla, la identificación de las fases presentes, la determinación de los espesores de capas desarrolladas en la cascarilla sobre diferentes muestras. Los resultados han permitido comprender el impacto de diferentes condiciones de laminación tanto sobre la estructura interna del producto como sobre las características de la cascarilla formada.

Palabras clave: alambre, acero bajo C, cascarilla, óxidos de Fe

Keywords: steel wire, low carbon, scale, iron oxides

1. Introducción

El trefilado es un proceso de conformado de metales, realizado a temperatura ambiente (*cold drawing*), el cual consiste en someter un producto cilíndrico a pasar a través de una serie de hileras, mediante un esfuerzo de tracción. De este modo se consigue el estirado del producto en sentido longitudinal y una reducción de diámetro importante. El valor de estos dos parámetros (reducción de diámetro y estirado longitudinal) dependen de la cantidad de hileras por la cual se procesa el material.

La estructura del alambre de bajo carbono, después del trefilado, se caracteriza por presentar colonias de granos de perlita y granos de ferrita elongados en el sentido del eje de trefilado [1-2]. El tamaño de grano es aproximadamente constante en toda la sección del alambre. Las mayores reducciones permiten lograr en la estructura granos más finos, este hecho impacta en las propiedades finales del producto y puede atribuirse a la mayor cantidad de sitios de nucleación cuando la deformación aumenta [2].

Es importante aclarar que la eficiencia del proceso de trefilado depende en gran parte del proceso de laminación previo.

El producto de acero antes de ingresar al proceso de trefilado se conforma a partir de barras cilíndricas mediante laminación empleando como matriz cajas constituidas por dos rodillos verticales que giran en sentido inverso uno respecto de otro, produciendo el estirado longitudinal y logrando reducción del diámetro. En la laminación, el estirado longitudinal y el espesor final dependen de la cantidad de cajas por la cual pase el material y de la distancia entre los rodillos.

Existen dos clases de laminación dependiendo de la temperatura de proceso: 1) en frío, cuando el material se procesa por debajo de la temperatura de recristalización, 2) en caliente, cuando la deformación se lleva a cabo por encima de la temperatura de recristalización.

Es importante mencionar que el proceso de trefilado está determinado por:

- la composición química del acero (que define la resistencia a la tracción del mismo)

- las condiciones de laminación
- las condiciones de decapado mecánico (dependen de la cantidad y calidad de la cascarilla o laminillo)
- las condiciones de trefilado (de acuerdo a la trefilabilidad del material y esto determina la velocidad del trefilado)

En este trabajo, se informan resultados obtenidos en un estudio realizado sobre alambrones de acero 1008 laminados, en este caso contemplando un enfriamiento en línea luego de la etapa de conformado. A tal fin, se hace pasar el alambón a través de cajones que inyectan agua y luego siguen por un transportador en donde diversos ventiladores soplan aire desde abajo. Durante esta estrategia de enfriamiento, estos ventiladores pueden taparse mediante una tapa y así obtener la velocidad de enfriamiento requerida para el producto, de acuerdo a la aplicación del mismo. Las aplicaciones de los alambrones resultan muy variadas [3]:

- semi producto para producción final de alambres (alto o bajo carbono) por trefilado
- hierro para la construcción (hormigón pretensado)
- alambre negro
- alambre galvanizado
- tejidos metálicos
- clavos
- cables de uso en minería, en las industrias pesqueras y automotriz.

Se han seleccionado alambrones de bajo carbono procesados bajo diferentes condiciones de temperatura de formación de espiras, para obtener alambres por trefilado. Se realiza un estudio estructural para caracterizar el porcentaje de fases presentes en el material base, tamaño de grano y microdureza, que permitan predecir el comportamiento del alambre. Se realiza la caracterización estructural de la cascarilla y se evalúa sobre la misma la microdureza para identificar el tipo de óxido presente. Los óxidos presentes indican el comportamiento mecánico con miras a sugerir un proceso de descascarillado eficiente. Es importante comentar que las altas demandas de calidad superficial y requerimientos de los procesos finales conllevan a profundizar los estudios sobre cascarilla de productos de acero convirtiendo esto en un tema de estudio de interés industrial de actualidad [4].

2. Metodología

2.1. Material en estudio

Se contemplan en el estudio dos muestras de alambón de bajo carbono SAE 1008 (Figura 1) cuya composición química se presenta en tabla 1. Las mismas se trataron a dos temperaturas diferentes en el cabezal formador de espiras (ver tabla 2), y se enfriaron en línea sobre un transportador Stelmor con ventiladores (soplando aire desde abajo) y utilizando dos diferentes porcentajes de apertura de aire del primer ventilador. Las muestras se identificaron con la numeración 232 y 268 y poseen igual diámetro de 6.40 mm.

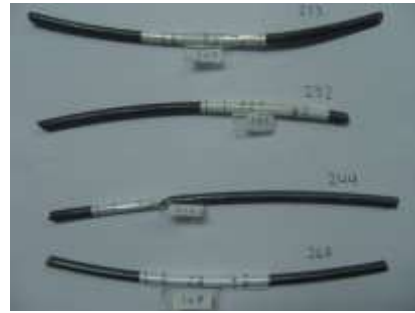


Figura 1. Aspecto de las muestras de alambón.

Tabla 1. Composición química de las muestras.

%C	%Mn	%Si	%P	%S
0.07	0.38	0.13	0.008	0.019

Tabla 2. Condiciones de proceso de laminación y enfriamiento de cada muestra.

Muestra	Temperatura de formación de espiras [°C]	Apertura de aire en ventilador Stelmor n°1 [%]
232	970	0
268	890	50

2.2. Experimental

El estudio estructural contempla la determinación de porcentaje de fases (ferrita y perlita), tamaño de grano, espesor de cascarilla mediante microscopía óptica y se realiza con un microscopio OLYMPUS GX51, que cuenta con un sistema de análisis de imágenes LECO IA32.

Se trabajó sobre cortes transversales y longitudinales de las muestras embutidas en resina, pulidas con SiC (180 a 1200) y finalizadas con pasta de diamante hasta 1 μm. Las muestras se atacaron químicamente con Nital 2% (2ml HNO₃ en 100ml de alcohol).

El porcentaje de fases se determina mediante el método de colorimetría, que posee el Leco IA 32. Se analizaron 5 zonas de los dos cortes transversales de cada muestra (figura 2), realizando en cada una 10 mediciones (siguiendo un sentido de medición anti horario), comenzando por el borde superior y terminando en el centro. Cada zona se designó para su identificación de acuerdo a tabla 3.

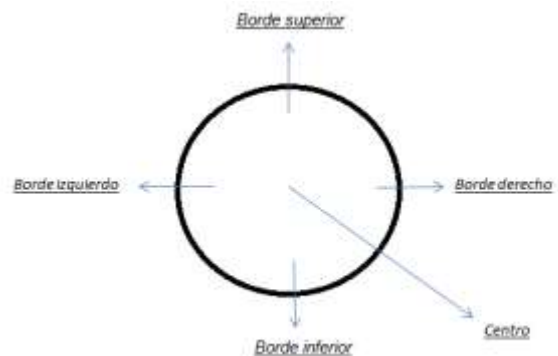


Figura 2. Ubicación de las zonas seleccionadas para la medición.

Tabla 3. Identificación de las zonas de medición.

Zona de la probeta	Numeración de medición
Borde superior	1
Borde izquierdo	2
Borde inferior	3
Borde derecho	4
Centro	5

El procedimiento de medición por colorimetría permite colorear la ferrita, la perlita o ambas simultáneamente y estima la proporción de microconstituyente deseado.

El tamaño de grano, se realiza aplicando el método por comparación, establecido en la norma IRAM-IAS U500-122, además se emplea el software Material Plus 4.2 para corroborar la medición con la norma. Se seleccionan para la medición 5 zonas de la muestra (ver figura 2) y se emplea una magnificación de 200x.

El espesor de cascarilla se determina a través de mediciones longitudinales (también mediante el software Leco IA 32) sobre toda la sección transversal de la muestra. Se realizaron 450 mediciones aproximadamente de longitud sobre las capas de óxido en las secciones transversales, estableciendo dos zonas de medición, una interior y otra exterior correspondientes a dos capas de óxidos.

Las mediciones de microdureza se realizan mediante el microdurómetro LM 300AT LECO. Se determina la microdureza del metal base y la cascarilla.

3. Resultados y Discusión

Según lo observado en el microscopio se comprobó que las dos muestras analizadas para ambas condiciones de proceso de enfriamiento, están constituidas por una estructura de ferrita y perlita, siendo la ferrita en ambas el constituyente mayoritario. El porcentaje de fases determinado mediante la técnica de colorimetría se presenta en la tabla 4. Se observa que la diferencia en el contenido de perlita entre ambos alambres resulta despreciable (~1 %). Esto permite comprender que al aumentar la temperatura de formación de espiras un 8%, no existe una variación significativa sobre la cantidad de la fase perlítica, por lo que puede considerarse que las condiciones de procesamiento planteadas no influyen sobre la microestructura del material base, permitiendo predecir que no existirán variaciones de importancia en el comportamiento del producto.

Tabla 4. Resultados de los porcentajes promedio de fases determinados con una dispersión de ±5%.

Muestra	% promedio de ferrita	% promedio de perlita
232	96,1	3,9
268	97,0	3,0

En cuanto al tamaño de grano, determinado mediante el método por comparación, los resultados arrojaron que ambas muestras tienen un índice G igual a 9 (tabla 5), esto demuestra que las diferentes condiciones de enfriamiento no provocaron alteraciones en el tamaño de grano. Además, se corroboró la determinación a

través de la cantidad de granos por mm² según el punto 3.4 de la norma IRAM IAS U500-122, aplicando la ec. 1:

$$m = 8 \times 2^G \tag{1}$$

Siendo m la cantidad de granos por mm², y G el índice de tamaño de grano. Los resultados de las mediciones realizadas sobre las diferentes zonas de las muestras indican que en todos los casos las muestras tienen aproximadamente 4096 granos/mm². De acuerdo a la tabla II de la misma norma, se puede establecer que los resultados en ambas muestras resultan similares.

Tabla 5. Índice G calculado para las dos muestras en las 5 zonas seleccionadas para la medición.

zona de la probeta	Índice G	
	232	268
borde superior	9	9
borde izquierdo	9	9
borde inferior	9	9
borde derecho	9	9
Centro	9	9
G promedio	9	9

La similitud en cuanto al porcentaje de fases y valores de tamaño de grano, en las muestras tratadas a las diferentes condiciones de enfriamiento propuestas para este estudio, permite comprobar que no existe un impacto desfavorable en el comportamiento del producto.

La observación de la cascarilla verificó la existencia de dos capas de óxidos diferentes presentes, con distinta tonalidad de gris y distinto espesor (figura 3) dentro de lo habitual en estos productos [4]. La capa más oscura, (espesor óxido interno) se identifica como wustita (FeO) y la capa más clara, corresponde al óxido más superficial o magnetita (Fe₃O₄).



Figura 3. Aspecto de las capas presentes en la cascarilla del producto

La determinación de espesor de cascarilla en las muestras en estudio (232 y 268) permite comprobar que al disminuir la temperatura de formación de espiras en un 8%, el espesor de cascarilla disminuye un 13% favoreciendo el rendimiento metálico del producto sin

afectar las características del producto final. En la Tabla 6, se presenta una comparación de los aspectos: espesor promedio de cascarilla, tamaño de grano y porcentajes de microconstituyentes relevados en el trabajo, que permiten justificar la afirmación propuesta.

Tabla 6. Aspectos relevados sobre las muestras 232 y 268.

Propiedad	Muestra 232 T _{formación} espiras = 890°C	Muestra 268 T _{formación} espiras = 970°C	Δ(%)
Espesor promedio total cascarilla (μm)	113	130	13%
Tamaño de grano (N°ASTM)	9	9	0%
Porcentaje de ferrita (%)	96,1	97,0	0,9%
Porcentaje de perlita (%)	3,9	3,0	0,9%

Cabe aclarar que si bien existe dispersión en los valores de espesores de cascarilla, en el diámetro del producto, los mismos se deben a que las capas de óxido que se generan sobre la superficie del mismo en condiciones industriales de laminación resultan muy irregulares, no obstante (en forma cualitativa) a nivel industrial los resultados de espesores promedios totales resultan útiles para el ajuste de variables del proceso.

Según se observa en la figura 4, los valores de microdureza en el óxido interno de la muestra 232 son ligeramente mayores que la muestra 268, pero ambos se aproximan al rango de H_v entre 300 a 400, estos valores corresponden al rango de microdureza del óxido wustita (FeO) [4], lo que evidencia y corrobora su presencia en la capa interna de la cascarilla.

- Valores similares en el tamaño de grano, en el porcentaje de microconstituyentes y la proximidad de los valores de microdureza, indican que una variación del 8 % en la temperatura de formación de espiras no ha afectado las propiedades asociadas al material base del producto.

- Se comprobó que la cascarilla en las condiciones industriales planteadas, presenta dos fases principales: una gris oscura de wustita (FeO) y la superficial más clara, que podría estar constituida por magnetita (Fe₃O₄).

- La presencia de wustita (FeO) se corroboró por medio de los valores de microdureza determinados en la capa interna de óxido dado que los valores habituales en dicha fase resultan H_v= 386.

- La disminución de la temperatura de formación de espiras de un 8 % generó una disminución del 13% del espesor de la cascarilla, esto indica una importante reducción de la pérdida de rendimiento metálico del producto que representa un resultado de importancia a nivel industrial.

- La elevada proporción de wustita (FeO) en la cascarilla permite sugerir como proceso de descascarillado de mayor eficiencia el decapado químico.

Referencias

[1] M. Zidani, M. Messaoudi, T. Baudin, D. Solas, C. Derfouf, *9^{ème} Congrès de Mécanique*, FS Semlalia, Marrakech (2009), pp. 418-420.
 [2] M. Zidani, Z. Boumerzoug, T. Baudin, R. Penelle, *Material Science Forum* **514-516** (2006), 554-558.
 [3] F. Galvez, J. M. Atienza, J. Ruiz, M. Elices, *Anales de Mecánica a la Fractura* **18** (2001), 185-189.
 [4] V. Basabe, J. S. Szpunar, *Steel Research International* **77** (2006), 818-824.

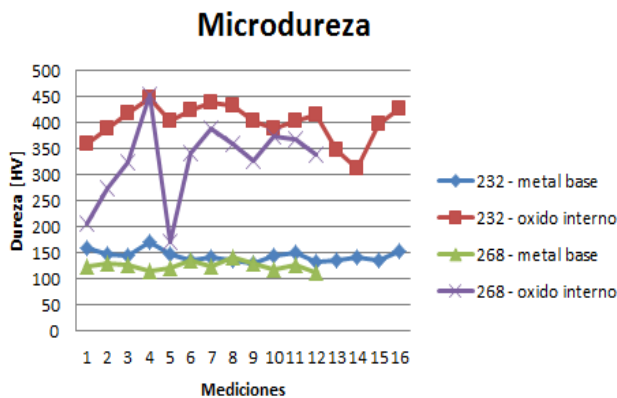


Figura 4. Resultados de microdureza

Se corrobora en la misma figura que no existen variaciones en cuanto a las propiedades mecánicas del metal base de consideración dado que ambas muestras presentan valores de microdureza aproximadas (la muestra 232 tiene H_v mayor que la muestra 268, siendo los valores H_vpromedio de 142 y 124 respectivamente).

4. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en el trabajo se puede concluir que:



Comportamiento a la fatiga de soldaduras de filete transversales

C. Steimbregger

Universidad Tecnológica de Luleå, Dept. de Ciencias Aplicadas y Matemáticas, Luleå, Suecia.

cefesteim@fi.mdp.edu.ar

Director: E. Vuorinen

Universidad Tecnológica de Luleå, Dept. de Ciencias Aplicadas y Matemáticas, Luleå, Suecia.

Grupo Colaborador: M. Chapetti

LABMEX, Laboratorio de Mecánica Experimental. INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales), Universidad de Mar del Plata-CONICET, Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

La fatiga en uniones soldadas constituye una falla común en estructuras. Su naturaleza compleja está asociada a la formación de microestructuras altamente heterogéneas, debido a la fusión local de los materiales intervinientes y la existencia eventual de aporte. Estos factores alteran las propiedades mecánicas y composición química en toda la extensión de la soldadura. Asimismo, los ciclos térmicos inducen tensiones residuales y distorsión. Los defectos como porosidad, inclusiones de escoria, socavado y solapado, pueden también afectar significativamente el comportamiento a la fatiga de la unión. El talón de soldadura constituye un sitio probable de falla por ser un gran concentrador de tensiones. Esto motivó el desarrollo de técnicas post-soldadura que aumentan la resistencia a la fatiga de la unión, mediante la introducción de tensiones residuales de compresión o la modificación de la geometría.

En el presente trabajo, se analizó, mediante ensayos de carga constante uniaxial, la resistencia a la fatiga de soldaduras transversales tipo T, que no transmiten carga, en condiciones "como-soldadas", y mejoradas con proceso post-soldadura. En éstas últimas, se utilizó granallado y la re-fusión del talón con proceso TIG. Se interpretaron las curvas S-N obtenidas, relacionándolas cualitativamente con la iniciación y propagación de fisuras, y se las comparó con normas y documentos de diseño de juntas soldadas. Se encontró que las probetas "como-soldadas" presentaron una resistencia a la fatiga cercana a la curva de FAT 90, y una pendiente de 1/3. El método TIG modificó favorablemente la geometría del talón y permitió un aumento considerable de la vida a la fatiga, combinado con una disminución de la pendiente a 1/4. El granallado acrecentó el límite de fatiga, lo cual se explica con la demora en el crecimiento de micro-fisuras en el talón, a causa de las tensiones residuales de compresión inducidas por el método.

Palabras clave: fatiga en soldaduras, re-fusión del talón con TIG, granallado, curvas S-N.

Keywords: fatigue of weldments, TIG-dressing, shot peening, S-N curves.

1. Introducción

El objetivo del presente trabajo es ampliar los resultados de estudios previos realizados por los autores en el área de fatiga en uniones soldadas [1], y resaltar la importancia de un análisis cuantitativo del problema que combine la interpretación de las curvas S-N, con un análisis fractomecánico de las soldaduras. La investigación en curso, surge de un problema estructural encontrado en la industria. Particularmente, ciertos componentes del proceso productivo de una compañía minera, desarrollaron fisuras en uniones soldadas. Este tipo de falla en estructuras sometidas a cargas cíclicas, es el más frecuente en industrias [2], y ha sido la causa de innumerables catástrofes, con grandes pérdidas humanas, ambientales y económicas. El motivo de su severidad radica en la naturaleza inesperada del colapso, basada fundamentalmente en las etapas del daño [3]:

1. Acumulación inicial de daño en la forma de endurecimiento y ablandamiento cíclico, en superficies libres o interfaces. Formación de bandas de deslizamiento persistentes.

2. Creación de microfisuras.

3. Coalescencia y propagación de microfisuras para formar una fisura "ingenieril" detectable.

4. Propagación de la macrofisura

5. Falla final o inestabilidad.

Las primeras tres etapas son conocidas en términos ingenieriles como nucleación de macrofisuras y pueden significar un gran porcentaje de la vida a la fatiga de un componente, especialmente cuando las cargas son próximas al límite de fatiga. Sin embargo, en uniones soldadas, la presencia de defectos característicos, concentradores de tensiones, como el talón de soldadura, tensiones residuales y heterogeneidades microestructurales, hacen que la vida a la fatiga se vea drásticamente reducida, dominada principalmente por la propagación de fisura. Diversos investigadores incluyeron la etapa 3 de propagación de fisuras cortas, en la predicción de la vida total, haciendo posible un análisis fractomecánico del daño [4, 5].

En esta primera parte del trabajo, se analizó el comportamiento de soldaduras tipo T sometidas a cargas cíclicas, mediante la obtención de curvas S-N. Se evaluó además, el efecto del granallado y la re-fusión del talón de soldadura con TIG, en la vida a la fatiga de este tipo de unión.

Tabla 1. Composición química del metal base, y los materiales de aporte.

Material	Composición química											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	V	Mo	CE
S355J2+N	0.2	0.55	1.6	0.03	0.03	-	-	0.55	-	-	-	0.5
E 70C-6M/-6C3	0.07	0.5	1.5	0.015	0.014	0.2	0.5	0.3	0.05	0.08	0.2	0.47
E 71T-1M	0.06	0.4	1.2	0.015	0.007	0.2	0.5	0.3	0.05	0.08	0.2	0.41

Tabla 2. Propiedades mecánicas del metal base, y los materiales de aporte.

Material	Tensión de fluencia [MPa]	Tensión última [MPa]	Elongación A5 [%]	Charpy (-20°C) [J]
S355J2+N	345	470-630	20	27
E 70C-6M/-6C3	450	570	29	100
E 71T-1M	520	590	28	75

2. Descripción de la estructura y del proceso

Boliden es una empresa minera situada al noreste de Suecia, cuya actividad principal es la exploración de reservas de zinc, cobre y metales preciosos, y la producción de esos metales. Luego de la extracción, los minerales son enviados a la planta de tratamiento y se vierten en grandes contenedores llamados “*tippficka*”, ubicados sobre agitadores, los cuales, a su vez, están conectados a trituradoras. Las fisuras, se detectaron principalmente en los contenedores y sus soportes. La Fig. 1 a y b, ejemplifican uno de los componentes dañados, y una ampliación de la fisura en la zona entre columnas, respectivamente. Nótese que las fisuras se inician cercanas al talón de la soldadura y se propagan preferentemente a lo largo del mismo.

Dada la evidencia de daño progresivo recopilada en las sucesivas visitas y el nivel de vibraciones desarrollado por la estructura debido al vertido de las rocas y el posterior triturado, se pudo identificar a la fatiga como la principal causa del problema.

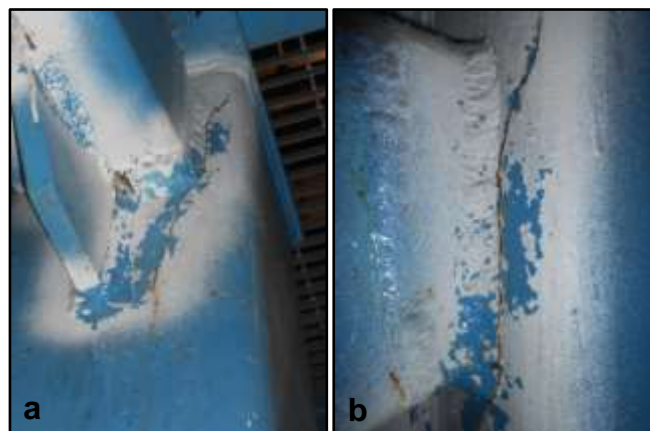


Figura 1. Fisuras encontradas en la unión entre columnas.

Si bien las instalaciones no estaban en contacto directo con el ambiente, se detectó influencia de la temperatura exterior en la zona de carga. Temperaturas ambiente de -40°C fueron registradas en la región donde se localiza la maquinaria.

3. Materiales y probetas de fatiga

El material que presentó fisuras corresponde a un acero estructural, cuya denominación es S355 J2+N, según la norma BS EN 10025.

La unión se realizó de acuerdo a la especificación de procedimiento de soldadura (EPS) facilitada por la empresa, la cual fue confeccionada siguiendo la norma ISO/TR 15608-2013. El mencionado estándar establece que para el material en estudio, con un espesor entre 3-24 mm, debe realizarse una pasada de raíz con el aporte E 70C-60M/-6C (AWS A5.18), y dos pasadas de llenado con alambre tubular E71T-1M (AWS A5.20).

La composición química promedio según los estándares vigentes y el carbono equivalente (CE), calculado según recomendaciones del IIW [6] para los tres materiales, se presentan en la Tabla 1. Análogamente, la Tabla 2 muestra las propiedades mecánicas del metal base y los materiales de aporte.

El proceso de manufactura de las probetas, incluidas las soldaduras, granallado, re-fusión del talón con TIG y corte de las mismas, se explican en la referencia [1].

4. Métodos de mejora de la soldadura

Los métodos de mejora fueron elegidos en función de la factibilidad de la operación en la zona. El granallado se realizó en la empresa Scania Ferruform, y los parámetros utilizados fueron los mismos que los usados en su línea de producción (velocidad 90 m/s y 39 A-420 kg/min). El método de re-fusión del talón con TIG se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones del IIW [7] y otros documentos técnicos [8-10]. A fines comparativos, se utilizó la combinación de ambos métodos en 5 probetas adicionales.

5. Resultados y discusión

Del análisis cuantitativo por imágenes se encontró que la microestructura del material base consistía principalmente en ferrita (80%) y perlita, con una dureza promedio de 168 HV_{0.1}, y tamaño de grano promedio de 15 μm, medidos en la dirección del espesor.

La Fig. 2 detalla la microestructura de uno de los filetes al cual se le realizó la re-fusión del talón con el método TIG. Puede observarse una transición suave entre el metal de aporte y el metal base. La efectividad de la

técnica radica principalmente en esta transformación de la geometría del talón. La microestructura de la zona refundida, así como también la microestructura del material depositado y la zona afectada por el calor (ZAC), se detallan en [1].

Por otro lado, el granallado se utiliza para introducir tensiones residuales de compresión en la superficie que disminuyen la velocidad de propagación de fisuras en el trayecto donde predomina el campo compresivo [11, 12]. Estas tensiones residuales se ven reflejadas en aumentos de dureza cerca de la superficie. En particular, los resultados de los test de dureza arrojaron un aumento cercano al 10%, a 0.1mm de la superficie, con valores máximos de 240 HV_{0.1}, respecto a la dureza promedio de 168 HV_{0.1} en el metal base. También se registró aumento de dureza superficial, aunque de menor magnitud, en la zona del metal de soldadura afectado.

Los ensayos de fatiga se llevaron a cabo en una máquina resonante VIBRO-Forte Rumul 500, en ambiente de laboratorio, con frecuencias entre 110-115 Hz para todas las probetas, variando la carga uniaxial entre 100-300 MPa, a R=0. Los resultados de los ensayos se indican en la Fig. 3.

Las curvas S-N obtenidas pueden analizarse considerando los límites de fatiga asociados a los ensayos en los que no hubo falla de la unión soldada. Sumado a ello, es importante interpretar las pendientes generadas por las probetas fracturadas.

Antes de comenzar el análisis, es importante mencionar que tres probetas TIG fueron descartadas por nuclear fisuras en la raíz. Esto es para asegurar que la falla investigada esté asociada únicamente a la geometría y entorno del talón de soldadura. No debe sorprender el hecho que esto ocurra solo en las probetas mejoradas por TIG, puesto que al desarrollarse una geometría menos nociva, las discontinuidades y defectos de la raíz adquieren mayor relevancia, pudiendo predominar sus efectos en el comportamiento a la fatiga.

La Fig. 3 muestra un límite de fatiga alrededor de 120 MPa para las probetas CS, uno mayor, cercano a 130 MPa para las probetas granalladas, y un límite superior asociado a las probetas mejoradas con TIG, que ronda los 145 MPa. Las probetas TIG+G, presentaron un límite de fatiga similar a las últimas.

Si se consideran las pendientes de las rectas de interpolación en las curvas S-N, el IIW establece [7] que el valor del exponente de la ley de Paris es $m = 3$, para uniones T y FAT (*fatigue design class*) menores o iguales a 90, con lo que la pendiente de las rectas del diagrama S-N, en escala doble logarítmica debe ser 1/3.

En el caso de las probetas CS (puntos celestes en la Fig. 3), el valor de la pendiente fue 0.326, valor muy cercano al teórico propuesto por Haagenzen [7]. Sin embargo, las pendientes de las probetas mejoradas son menores a 1/3. Particularmente, los ensayos de probetas TIG, arrojaron una pendiente 0.228. Este resultado coincide con los estudios de regresión recientes llevados a cabo por Yildirim [13]. En este trabajo, el autor analiza un gran número de resultados experimentales de distintas configuraciones soldadas con diferentes aceros y mejoradas con esta técnica, y

concluye que un valor de $m = 4$ en la ley de Paris (lo cual se traduce en una pendiente en el gráfico S-N de 0.25) es más apropiado según la evidencia experimental. No obstante, Yildirim aclara la necesidad de mayor cantidad de ensayos para validar sus resultados. Nótese que este valor se encuentra entre medio de la pendiente correspondiente a las probetas CS (1/3) y aquella asignada al material base (1/5) [7]. Esto implica que la influencia del filete en estas probetas mejoradas es menor que en las probetas CS, acercándose más al comportamiento del metal base.



Figura 2. Micrografía probeta TIG. Nital 3%.

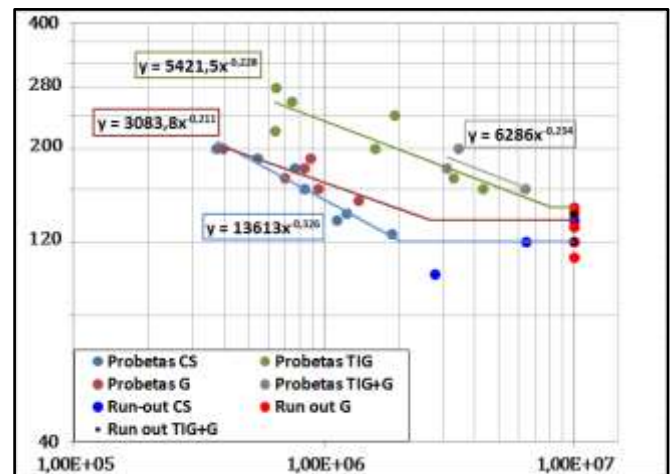


Figura 3. Curvas S-N, probetas CS, TIG, G, y TIG+G. R=0.

Los ensayos en probetas granalladas, no distan de los obtenidos para las probetas CS, a pesar que el límite de fatiga parece mejorar. Esto se debe a que a cargas altas, el granallado deja de tener efecto, pues las tensiones residuales de compresión no pueden reducir suficientemente la tensión de tracción generada en el ensayo, y el comportamiento tiende al de las probetas CS. Solo para valores de tensión cercanos al límite de fatiga, se observa una mejora de la vida a la fatiga con este método. Se espera, sin embargo, que este comportamiento varíe con la severidad del granallado. Por otro lado, no pudo establecerse un efecto sinérgico de ambos métodos de mejora en la resistencia a la fatiga de uniones soldadas. Como se observa en la Fig. 3, los datos obtenidos no son suficientes para establecer un beneficio de la combinación de granallado y TIG, respecto a este último por sí solo. Sumado a ello, la desventaja económica de usar dos

técnicas descarta esta posibilidad en la reparación de las uniones dañadas en la empresa minera. No obstante, se recomienda analizar mayor densidad de ensayos en la zona cercana al límite de fatiga de la unión, para poder determinar la incidencia del granallado sobre el talón modificado con TIG.

De la medición de ángulos en las probetas CS, se obtuvo, como era de esperarse, que las fisuras nuclearon en aquellos filetes que presentaron menor ángulo promedio a lo largo del ancho de la probeta. Es decir, las fisuras tienden a propagarse en el lado donde el concentrador de tensiones es más severo.

Considerando las recomendaciones del IIW [7] y la norma BS 7608 [14], se graficaron en la Fig. 4, las curvas de diseño que proponen ambos documentos, junto con los resultados de las probetas CS y TIG. Aunque la cantidad de datos recopilados no es suficiente para calcular la curva S-N para 2.3 % de probabilidad de falla, se aprecia que los resultados aproximan a una curva de diseño FAT 90 (o Clase D, según BS 7608). Esta clase es mayor que la recomendada por el IIW (FAT 80), y la BS 7608 (Clase G o F2), para este tipo de configuración o similares. Además, según Haagensen [7], detalles en condición "como soldado" con FAT 90, no podrán registrar mejoras superiores a un FAT 112, pero como puede verse en la Fig. 4, la respuesta obtenida en las probetas TIG, fue ampliamente superior a lo esperado, particularmente alrededor del límite de fatiga.

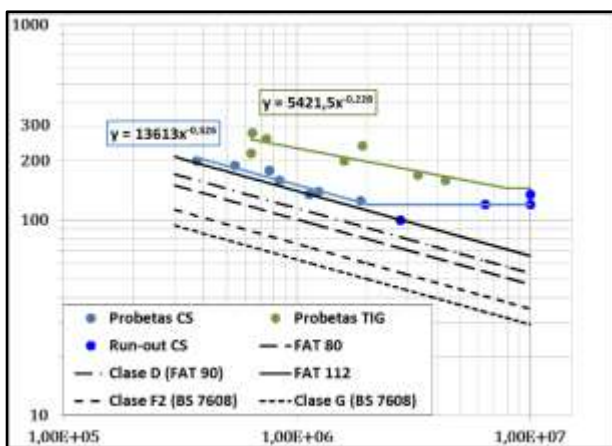


Figura 4. Curvas S-N y clases según IIW [7] y BS 7608 [14].

4. Conclusiones

El análisis de las fisuras en las estructuras dañadas, condujo a la interpretación de un fenómeno de fatiga. Los ensayos de fatiga realizados, simplificados respecto a las condiciones reales, arrojaron resultados prometedores respecto a la aplicación del proceso TIG, como método de mejora de la unión soldada en respuesta a cargas cíclicas.

Se obtuvo no solo un aumento del límite de fatiga respecto a la condición CS, sino que también se detectó una disminución de la pendiente en la curva S-N, para las probetas TIG a un valor de 1/4, en correspondencia con lo encontrado por Yildirim.

El granallado causó un leve aumento del límite de fatiga, aunque no mejoró el desempeño de la unión por encima de esos valores de carga.

Con lo expuesto, es clara la necesidad de un método cuantitativo para predecir el comportamiento a la fatiga de este tipo de uniones, a las cuales se les introducen tensiones residuales, o se les modifica la geometría del talón. Esto permitirá explicar la dispersión encontrada en este tipo de ensayos, y realizar predicciones más confiables en geometrías más complejas y reales.

Agradecimientos

Los autores del presente estudio, agradecen a la empresa Boliden, por el apoyo brindado, a SSAB, por facilitar la máquina de ensayos de fatiga, y a Scania Ferruform, por realizar el granallado.

Referencias

- [1] C. Steimbregger, E. Vuorinen, *Fatigue of Welded Structures*, Master Thesis, Luleå University of Technology (2014).
- [2] T. R. Gurney, *Fatigue of Welded Structures*, London: Cambridge UP, 2nd ed. (1979).
- [3] S. Suresh, R. O. Ritchie, *Int. Mat. Rev.* **29** (1984), 445-475.
- [4] A. J. McEvily, D. Eifler, E. Macherauch, *Eng. Frac. Mech.* **40** (1991), 571-584.
- [5] M. D. Chapetti, J. Belmonte, T. Tagawa, T. Miyata, *Sci. Tech. Weld. Join.* **9** (2004), 430-438.
- [6] J. Dearden, H. O'Neil, *Trans. Inst. Weld.* **3** (1940), 203-214.
- [7] P. J. Haagensen, S. J. Maddox, *IIW Recommendations on Methods for Improving the Fatigue Strength of Welded Joints*, IIW-2142-10, Woodhead, 1st ed. (2013).
- [8] A. M. Horn, I. Huther, H. P. Lieurade, *Welding in the World, IIS/IIW 1388-97*, **41** (1998), 273-280.
- [9] I. Huther et al., *Welding in the World*, **37** (1996), 242-266.
- [10] IIW Commission XIII, *Welding in the World*, **14** (1976), 100-107.
- [11] Y. Mutoh, G. H. Fair, B. Noble, R. B. Waterhouse, *Fat. Frac. Eng. Mater. Struct.*, **10** (1987), 261-272.
- [12] W. Renzhi, *Fat. Eng. Mater. Struct.* **2** (1980), 413-418.
- [13] H. C. Yildirim, *Int. J. Fat.*, **79** (2015), 36-45.
- [14] BSI British Standard, *Code of practice for Fatigue design and assessment of steel structures. BS 7608:2014*, (2014).



Desarrollo de aceros avanzados de alta resistencia

V. L. de la Concepción María

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) – Centro de Mecánica – San Martín, Buenos Aires, Argentina

valeriac@inti.gov.ar

Director: H. G. Svoboda

Grupo de Tecnología de la Soldadura y Comportamiento Mecánico de Materiales Metálicos (GTSyCM3) –
Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería – INTECIN – CABA, Argentina.

Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – CABA, Argentina.

Co-Director: H. N. Lorusso

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) – Centro de Mecánica – San Martín, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Metales y Aleaciones

Resumen

Los aceros Dual-Phase (DP) y los aceros de plasticidad inducida por transformación (TRIP) pertenecen a la familia de Aceros Avanzados de Alta Resistencia. Estos aceros presentan en general una elevada resistencia mecánica con buen alargamiento. La microestructura de los aceros DP consiste en islas de martensita en una matriz de ferrita. Las propiedades mecánicas están controladas por las fracciones de martensita y ferrita, el contenido de carbono de la martensita y el tamaño de grano de las fases. Los aceros TRIP pueden presentar una ductilidad superior a los aceros DP con igual resistencia, presentando austenita retenida, ferrita bainítica y martensita entre sus microconstituyentes. Las propiedades mecánicas dependen en gran medida de la fracción en volumen de dicha austenita retenida, controlada principalmente por el tratamiento térmico y por la composición química. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los parámetros del tratamiento térmico sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de aceros DP y TRIP obtenidos a partir de aceros convencionales. Se realizaron tratamientos térmicos a distintas temperaturas y tiempos sobre aceros al C-Mn y C-Mn-Si. Los materiales obtenidos se caracterizaron microestructuralmente mediante microscopía óptica y electrónica de barrido y difracción de rayos X. Se midió la microdureza Vickers y se realizaron ensayos de tracción, a fin de analizar las propiedades mecánicas. Se obtuvieron aceros DP con distintas fracciones de martensita. La resistencia, tensión al límite convencional 0,2% y dureza aumentaron y el alargamiento a rotura disminuyó con dicha fracción de martensita. Asimismo, se obtuvieron aceros TRIP de distinto grado, los cuales presentaron un alargamiento menor que los DP.

Palabras clave: aceros Dual Phase, aceros TRIP, propiedades mecánicas, martensita

Keywords: Dual Phase steels, TRIP steels, mechanical properties, martensite

1. Introducción

Los Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS) surgieron con el objetivo de satisfacer la necesidad de la industria automotriz de reducir espesores sin sacrificar la conformabilidad ni la capacidad de absorción de energía ante un impacto. Dentro de esta familia de aceros se encuentran los aceros Dual-Phase (DP) y aceros con plasticidad inducida por transformación (TRIP) [1]. La microestructura de los aceros DP consiste en islas de martensita rodeadas por una matriz de ferrita [2]. La fase martensítica incrementa la resistencia, mientras que la fase ferrítica, generalmente continua, aporta una excelente ductilidad, así como una elevada tasa de endurecimiento por deformación. Esta propiedad sumada a la buena elongación que presentan estos aceros, le otorgan una resistencia a la tracción muy superior respecto a aceros convencionales con tensión de fluencia similar [3]. Estos aceros se obtienen generalmente mediante un recocido intercrítico (dentro del campo ferrita + austenita), seguido de un enfriamiento rápido [4]. Al aumentar la temperatura intercrítica aumenta la fracción de austenita formada, la cual se transformará en martensita durante el

enfriamiento, produciendo en general un aumento de la dureza y de la resistencia. Sin embargo, existe un balance entre dos efectos contrapuestos, ya que a medida que aumenta la fracción de martensita, el contenido de carbono de la misma disminuye. Este contenido de carbono de la fase martensita controla la dureza de dicha fase y por lo tanto afecta a las propiedades finales del material. Se ha reportado que existe un rango de fracciones de martensita (35-50%) en el que se optimizan las propiedades mecánicas de los DP, el cual se asocia a un balance entre la fracción de martensita y las durezas de ambas fases [5]. La microestructura de los aceros TRIP consiste en partículas de austenita retenida (en una cantidad mayor al 5% en volumen) en una fase primaria de ferrita, existiendo también martensita y bainita en distintas cantidades [1]. Cuando son sometidos a esfuerzos, la austenita retenida se transforma gradualmente en martensita. Este efecto, sumado a la partición de tensiones y deformaciones entre las fases, incrementa la tasa de endurecimiento por deformación [6]. Estos aceros pueden alcanzar una ductilidad y una tasa de endurecimiento por deformación superior a la de los aceros DP con igual resistencia [7]. Los aceros TRIP

son obtenidos mediante un tratamiento térmico que consiste en un recocido intercrítico seguido de un recocido isotérmico a temperaturas de transformación bainítica, y un posterior enfriamiento a temperatura ambiente [8]. Durante dicho proceso la austenita va enriqueciéndose en carbono, como resultado de una supresión de la formación de carburos en la transformación bainítica, debida a la presencia de elementos de aleación tales como silicio y aluminio. El enriquecimiento en carbono incrementa la estabilidad de la austenita, la cual queda retenida en la microestructura final [9]. Un aumento en la temperatura intercrítica resulta en un aumento de la resistencia del acero, debido a una mayor cantidad resultante de bainita y martensita [7]. Cuanto mayor sea la temperatura aplicada en el recocido isotérmico, disminuye el contenido de carbono en la austenita y, en consecuencia, la fracción de austenita retenida resulta menor. Dicha fracción de austenita retenida es la responsable de la ductilidad del material [8]. El tiempo de permanencia a la temperatura de transformación bainítica, si es excesivo, resulta en una ductilidad muy baja, ya que se produce la descomposición de la austenita en ferrita y carburos [10, 11].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los parámetros del tratamiento térmico sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de aceros DP y TRIP obtenidos a partir de aceros convencionales.

2. Metodología

Se partió de dos materiales distintos, de bajo costo y disponibles comercialmente. El material A consistió en barras de 10 mm de diámetro de un acero de bajo contenido de carbono. El material B fue alambrión de 6 mm de diámetro, de un acero de bajo contenido de carbono con agregado de silicio. Se analizó la composición química de ambos materiales, mediante espectrometría de emisión óptica (OES), y las temperaturas críticas de transformación Ac_1 y Ac_3 , mediante dilatometría térmica lineal (DTL) con una velocidad de calentamiento $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se trataron térmicamente muestras de ambos materiales. Sobre muestras del material A se realizaron recocidos intercríticos a distintas temperaturas (740 , 760 , 780 , 800 , 820 , 840 , 860 y 880°C), con 30 minutos de permanencia y posterior enfriamiento en agua, para obtener aceros DP de distinto grado (Fig. 1-a). Sobre muestras del material B se realizaron recocidos a distintas temperaturas intercríticas T_1 (860 , 880 y 890°C), con 15 minutos de permanencia (t_1), seguidos de un recocido a menor temperatura T_2 (360 y 400°C) en baño de sales, con distintos tiempos de permanencia t_2 (2 y 4 minutos), y posterior enfriamiento en agua, a fin de obtener aceros TRIP de distinto grado (Fig. 1-b).

Sobre los materiales de partida y los aceros DP y TRIP obtenidos, se realizó una caracterización microestructural mediante microscopía óptica (LM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

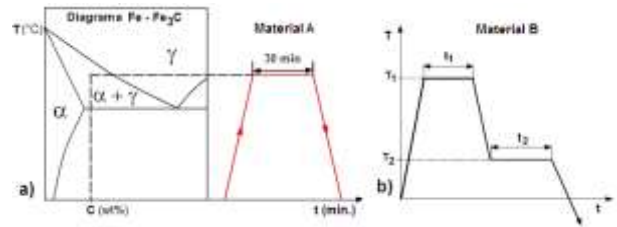


Figura 1. Tratamientos térmicos realizados para la obtención de aceros: a) DP; b) TRIP.

Asimismo se cuantificó la fase martensítica de los aceros DP, según la norma ASTM E562. Posteriormente, se determinaron las propiedades mecánicas resultantes, determinando la microdureza Vickers (HV1) según ASTM E384 y realizando ensayos de tracción según ASTM E8M, determinándose los valores de tensión al límite convencional $0,2\%$ ($R_p 0,2$), resistencia a la tracción (R_m) y alargamiento porcentual de rotura ($A\%$).

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se puede apreciar la composición química determinada sobre cada material de origen.

Tabla 1. Composición química

Material	C	Si	Mn	P	S
A	0,11	0,21	0,69	0,025	0,021
B	0,08	0,92	1,53	0,014	0,018

Puede verse que el material A corresponde a un acero de bajo carbono, con bajos contenidos de Mn y Si. El material B corresponde a un acero de bajo carbono, al Mn ($1,5\%$) - Si ($0,9\%$). Como se mencionó anteriormente, el Si suprime la formación de carburos, mientras que el Mn estabiliza la austenita. En general los contenidos de C, Mn y Si empleados habitualmente para la obtención de aceros TRIP es superior, sin embargo, existen autores que han utilizado aceros con contenidos de C similar [8, 12, 13, 14] y otros autores han empleado aceros con porcentajes de Si aún menores [9, 12, 13, 15].

Las temperaturas críticas de transformación fueron $Ac_1=733^\circ\text{C}$ y $Ac_3=865^\circ\text{C}$ para el material A y $Ac_1=736^\circ\text{C}$ y $Ac_3=884^\circ\text{C}$ para el material B. El bajo contenido de carbono de ambos materiales amplió el rango de temperaturas de coexistencia de las fases ferrita y austenita.

En la Figura 2 se observan micrografías correspondientes a los materiales base (MB).

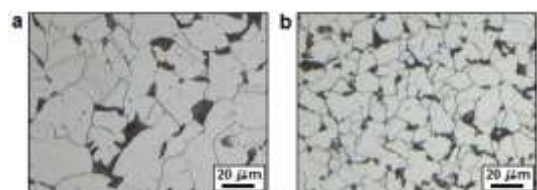


Figura 2. Microestructuras de los MB: a) A; b) B.

En ambos casos se observó una microestructura ferrítico-perlítica de granos equiaxiales, característica de los aceros de bajo contenido de carbono. El tamaño

de grano inicial del material B es algo menor que el del material A. Asimismo, el material B presenta un nivel inclusionario elevado. En la Figura 3 se observan las microestructuras de los aceros DP obtenidos.

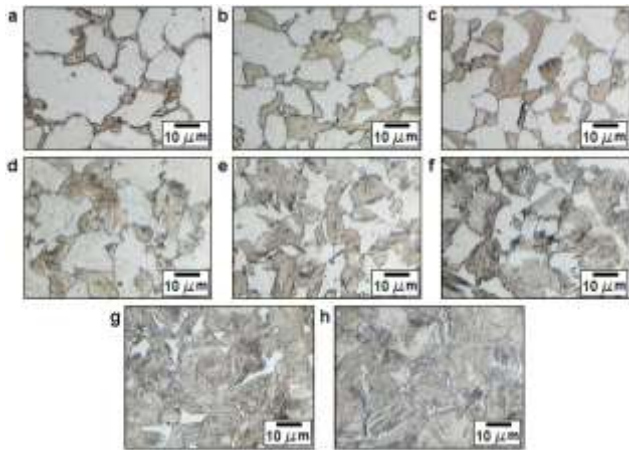


Figura 3. Microestructura de los DP: a) A-740; b) A-760; c) A-780; d) A-800; e) A-820; f) A-840; g) A-860; h) A-880.

En todos los casos se observaron estructuras ferrítico-martensíticas, características de los aceros DP. La fracción de martensita aumentó con la temperatura de tratamiento.

En la Figura 4 se muestran las microestructuras correspondientes a los aceros TRIP obtenidos.

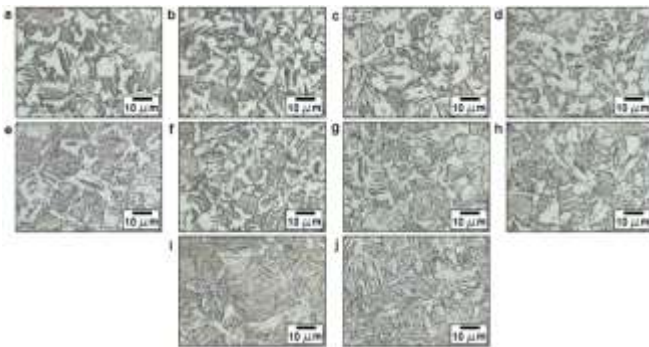


Figura 4. Microestructura de los aceros TRIP obtenidos: a) B-860-360-2'; b) B-860-360-5'; c) B-860-400-2'; d) B-860-400-5'; e) B-880-360-2'; f) B-880-360-5'; g) B-880-400-2'; h) B-880-400-5'; i) B-890-360-2'; j) B-890-400-2'.

La microestructura de estos aceros estuvo constituida por ferrita, bainita, martensita y austenita retenida. Al aumentar la temperatura de tratamiento en el recocido intercrítico, T_1 , aumenta la fracción de austenita formada, la cual se transformó parcialmente durante el enfriamiento en ferrita, bainita y martensita. La fracción de ferrita resultó mayor en los aceros tratados a $T_2 = 400\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 5 se observan imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), con mayor magnificación, de los aceros A - 760 (Fig. 5 a) y B - 860-400-5' (Fig. 5 b). En la Figura 5 c se muestra un espectro de DRX donde se observa la presencia de austenita retenida en uno de los aceros TRIP.

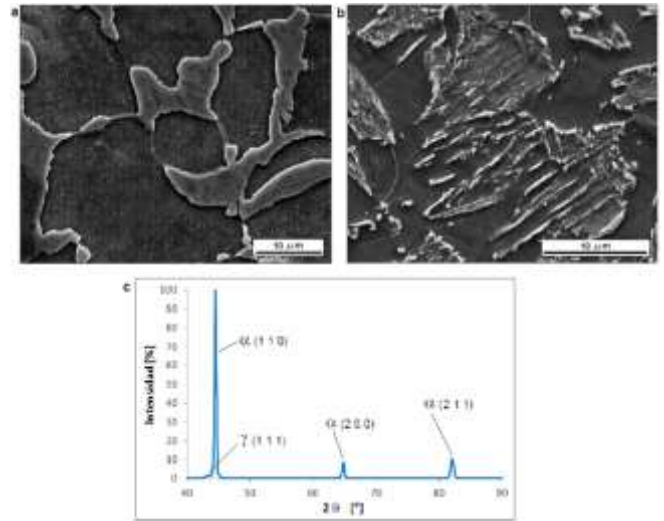


Figura 5. Imágenes SEM: a) A-760; b) B-860-400-5', c) DRX B-880-360-5.

3. 1. Propiedades mecánicas

En las tablas 2 y 3 se muestran las propiedades mecánicas de los aceros DP y TRIP obtenidos, respectivamente: microdureza (HV_1), tensión al límite convencional ($R_{p0,2}$), resistencia a la tracción (R_p), relación entre tensiones (RET) y alargamiento porcentual a rotura (A).

Tabla 2. Porcentaje de martensita y propiedades mecánicas de los aceros DP obtenidos

Muestra	M [%]	HV_1	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	RET	A [%]
A - orig.	-	120	314	426	1,36	32
A - 740	23±3	191±7	405	714	1,76	18,0
A - 760	29±3	203±3	366	712	1,94	16,5
A - 780	37±3	212±6	391	744	1,90	18,3
A - 800	45±3	231±6	421	789	1,87	16,4
A - 820	50±3	250±6	435	839	1,93	16,1
A - 840	69±3	266±5	502	914	1,82	15,7
A - 860	85±3	303±7	592	925	1,56	14,1
A - 880	89±3	361±9	632	1032	1,63	11,9

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los aceros TRIP obtenidos

Muestra	HV_1	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	RET	A [%]
B - original	162±3	374	550	1,47	14,6
B - 860-360-2'	221±5	395	708	1,79	13
B - 860-360-5'	215±6	397	687	1,73	14,9
B - 860-400-2'	208±4	380	663	1,74	15
B - 860-400-5'	210±3	406	652	1,61	13,8
B - 880-360-2'	233±5	421	722	1,71	15,1
B - 880-360-5'	234±4	443	710	1,60	13,8
B - 880-400-2'	227±6	412	676	1,64	17,2
B - 880-400-5'	239±7	441	691	1,57	14,6
B - 890-360-2'	261±6	556	783	1,41	-
B - 890-400-2'	250±5	495	739	1,49	13,7

En los DP, la resistencia a la tracción y el límite proporcional al 0,2% aumentaron con la fracción de martensita, la cual varió entre 20 y 90% (Figura 6a). La relación entre tensiones alcanzó valores cercanos a 1,95 y la deformación a rotura se ubicó entre 12 y 18% (Figura 6b). La mejor combinación de propiedades se

obtuvo para una fracción de martensita de 50%, con $R_m=840\text{MPa}$, $A=16\%$ y $RET=1,93$.

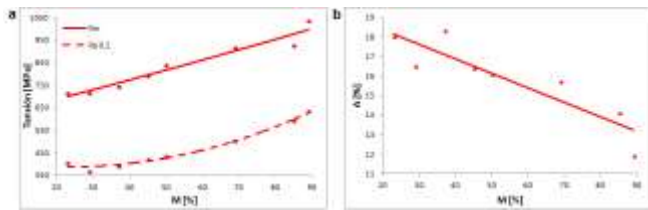


Figura 6. a) $R_{p0,2}$ y R_m ; b) A (%), respecto al porcentaje de martensita, para los aceros DP obtenidos.

Para los aceros TRIP obtenidos, se observaron mayores valores de resistencia en las muestras tratadas a $t_2=2$ min, lo que pudo deberse a una mayor descomposición de la austenita para $t_2=5$ min en el recocido isotérmico. A su vez, dichos valores de resistencia resultaron algo mayores para los materiales tratados a $T_2=360^\circ\text{C}$ (Figura 7a). Sin embargo, para estos aceros el alargamiento resultó menor que para los aceros tratados a $T_2=400^\circ\text{C}$, lo que podría deberse a la mayor fracción de ferrita observada en los mismos. Dicho alargamiento fue mayor para el material tratado a $T_1=880^\circ\text{C}$ (Figura 7b). Los mayores valores de resistencia en los aceros TRIP obtenidos se registraron para las muestras tratadas a $T_1=890^\circ\text{C}$, debido a la presencia de mayores cantidades de bainita y martensita.

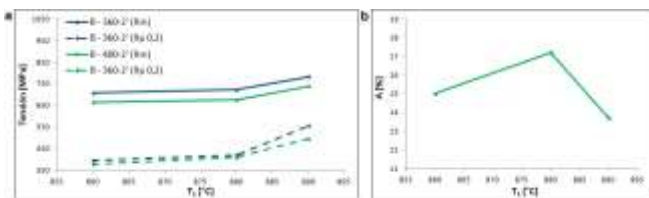


Figura 7. Aceros TRIP: a) $R_{p0,2}$ y R_m para $t_2=2$ min.; b) A (%) para $T_2=400^\circ\text{C}$, $t_2=2$ min., respecto de la temperatura T_1 .

La deformación a rotura varió entre 13 y 17% con los distintos tratamientos y la RET se ubicó entre 1,4 y 1,8. La mejor combinación de propiedades se dio para 880-360-2, mostrando valores de resistencia, alargamiento y RET elevados.

Los aceros DP mostraron una mejor combinación de propiedades que los aceros TRIP obtenidos en el presente trabajo. Esto estaría asociado a la composición química del material utilizado para los aceros TRIP, en la que el bajo contenido de C y Mn así como un nivel inclusionario elevado, podrían explicar los resultados obtenidos. Sin embargo la obtención de aceros TRIP a partir de materiales de bajo costo podría ser de interés tecnológico para ciertas aplicaciones.

4. Conclusiones

A partir de dos aceros de bajo carbono convencionales se obtuvieron aceros DP y TRIP de distinto grado. Los aceros DP obtenidos presentaron microestructuras ferrítico-martensíticas con fracciones variables de martensita. Dichos aceros presentaron una buena resistencia mecánica y relación entre tensiones, con

alargamientos aceptables. Los aceros TRIP obtenidos presentaron menores valores de resistencia, relación entre tensiones y alargamiento respecto de los aceros DP. Las mejores combinaciones de propiedades se obtuvieron para el acero TRIP tratado a $T_1 = 880^\circ\text{C}$, $T_2 = 360^\circ\text{C}$ y $t_2 = 2$ minutos y el acero DP tratado a 820°C , con 50% martensita. La obtención de aceros DP y TRIP a partir de materiales convencionales de bajo costo se presenta como una alternativa de interés para diversas aplicaciones estructurales.

Referencias

- [1] *Advanced High Strength Steel application guidelines 4.1* – www.worldautosteel.org (2009)
- [2] A. T. Davenport, *Conference Proceedings, Met. Soc. of AIME* (1979).
- [3] H. Lorusso, *Tesis de Ingeniería Mecánica, UBA*, (2009).
- [4] I. A. El-Sesy, Z. M. El-Baradie. *Materials Letters* **57** (2002), 580-585.
- [5] V. L. de la Concepción María, H. N. Lorusso, H. G. Svoboda. *13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET* (2013).
- [6] P. J. Jacques. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **8** (2004), 259-265.
- [7] S. Oliver. *Materials Characterization* **58** (2007), 390-400.
- [8] B. S. Seong, E. J. Shin, Y. S. Han, C. H. Lee, Y. J. Kim, S. J. Kim. *Physica B* **350** (2004), e467-e469.
- [9] P. Jacques, E. Girault, T. Catlin, N. Geerlofs, T. Kop, S. Van der Zwaag, F. Delannay. *Materials Science and Engineering A* **273-275** (1999), 475-479.
- [10] L. Cheng, Z. Zhenbo, S. D. Bhole. *Materials Science and Engineering A* **434** (2006), 289-293.
- [11] B. C. de Cooman. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **8** (2004), 285-303.
- [12] T. Rong, L. Lin, B. C. de Cooman, W. Xi-Chen, S. Peng. *Journal of Iron and Steel Research International* **13(3)** (2006), 51-56.
- [13] L. S. Wen, L. Lin, B. C. de Cooman, P. Wollants, Y. Chun-Xia. *Journal of Iron and Steel Research International* **15(1)** (2008), 61-64.
- [14] E. Girault, P. Jacques, P. Ratchev, J. Van Humbeeck, B. Verlinden, E. Aernoudt. *Materials Science and Engineering A* **273-275** (1999), 471-474.
- [15] S. Zaefferer, J. Ohlert, W. Bleck. *Acta Materialia* **52** (2004), 2765-2778.



Efecto de la temperatura de refusión de recubrimientos por proyección térmica de una aleación Ni-Cr-B-Si-Fe

A. Miranda

GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

mirandaalejandro@gmail.com

Director: H. G. Svoboda

GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
CONICET, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Dentro de las diversas técnicas de aplicación y la amplia gama de materiales utilizados en recubrimientos obtenidos mediante Thermal Spray (TS), la aplicación de aleaciones de níquel mediante Flame Spray (FS) es una de las más utilizadas en la industria, debido a su bajo costo y a las buenas propiedades obtenidas como la resistencia al desgaste y/o a la corrosión. En ciertos casos es necesario luego de realizar la aplicación del recubrimiento, realizar una segunda etapa de refusión, como el fin de mejorar la adherencia entre las partículas y contra el sustrato, disminuyendo el nivel de defectos. Dicha refusión puede realizarse mediante diversas técnicas, presentando una fuerte influencia sobre las características del recubrimiento. En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura de refusión de recubrimientos de una aleación Ni-Cr-B-Si-Fe aplicados mediante FS sobre muestras de acero al carbono previamente acondicionadas. Dicha refusión se llevó a cabo en horno, realizando un barrido de temperaturas desde 980 a 1180°C. Sobre estas probetas obtenidas se realizó la caracterización microestructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), se midió el espesor y la microdureza del recubrimiento y del material base. Se midió la rugosidad de la superficie. A fin de evaluar sus propiedades se realizaron ensayos de plegado y finalmente se efectuaron ensayos de desgaste abrasivo (ASTM G 65-00). Como resultado del trabajo se obtuvo una temperatura óptima de refusión de 1060°C, obteniendo a dicha temperatura, bajo nivel de defectos y porosidades, buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, buena resistencia al desgaste abrasivo, evitando problemas de escurrimiento del recubrimiento y reduciendo la zona afectada térmicamente del material base.

Palabras clave: recubrimientos, aspersion térmica, aleaciones base Ni, refusión, desgaste abrasivo

Keywords: coatings, thermal spray, Ni base alloys, remelting, abrasive wear

1. Introducción

Los recubrimientos por Proyección Térmica o Thermal Spray (TS) presentan un amplio rango de aplicaciones en diversas industrias, siendo utilizados con el fin de otorgarle a las superficies propiedades particulares como resistencia a la corrosión y/o al desgaste [1]. Existen diversas variantes para la aplicación de recubrimientos, entre las que se encuentran Plasma Spray, Flame Spray (FS) o HVOF, empleando polvos, alambres o varillas para aportar el material a proyectar [1]. En ciertos casos se requiere una primera etapa de proyección y una segunda de refusión, la cual si bien genera un calentamiento importante del elemento recubierto, produce mayor adherencia de las partículas proyectadas entre sí y contra el sustrato, disminuyendo la rugosidad y el nivel de defectos, por lo que la calidad del recubrimiento es superior [1].

Dicha refusión puede realizarse mediante diversas técnicas, siendo la temperatura a la cual se produce, un aspecto de relevancia dado que afecta las características del recubrimiento, tanto en su comportamiento al desgaste, como a la corrosión [2-3]. En este sentido, es escasa la información disponible respecto del efecto de la temperatura de refusión sobre las características de recubrimientos en aleaciones del tipo Ni-Cr-B-Si-Fe.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la temperatura de refusión en horno de recubrimientos obtenidos mediante FS de una aleación Ni-Cr-B-Si-Fe, sobre las características dimensionales, microestructurales y la resistencia al desgaste abrasivo de los mismos.

2. Metodología

Se recubrieron mediante la técnica de FS muestras de acero al carbono de 90 x 25 x 3 mm previamente blastinadas con partículas de alúmina con el fin de generar la adecuada rugosidad para el anclaje de las partículas proyectadas [4].

El polvo utilizado es de una aleación Ni-Cr-B-Si-Fe, cuya temperatura de sólidos es 960°C y la de líquidos es 1093°C, recomendándose una temperatura de refusión en horno de 1190 °C [5].

Se empleó un equipo de FS Eutectic Rototec 800 con acetileno y oxígeno con presiones de 0,7 y 3 bar respectivamente. La aplicación de los recubrimientos se implementó en forma mecanizada con un carro Miggytrac 1001, como se observa en la Figura 1. La distancia de aplicación fue de 35 cm y se realizaron 4 pasadas a una velocidad de 1,1 m/min.



Figura 1. Dispositivo y equipos utilizados.

Las muestras recubiertas fueron refundidas en horno a diferentes temperaturas entre 980 y 1180°C, con 5 minutos de permanencia.

De cada una de las probetas recubiertas se extrajeron tres muestras, la primera para caracterización microestructural, mediciones de dureza Vickers y mediciones de espesor. Sobre la segunda muestra se realizó un ensayo de plegado en tres puntos y la tercera muestra fue utilizada para ensayos de desgaste abrasivo (ASTM G65) según el método E [6].

3. Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestran las distintas muestras analizadas, observándose su condición superficial.



Figura 2. Aspecto superficial de muestras recubiertas en condición AS y refundidas a distintas temperaturas.

Puede verse que presentan un excelente aspecto superficial todas las condiciones y que la rugosidad se modifica con la refundición.

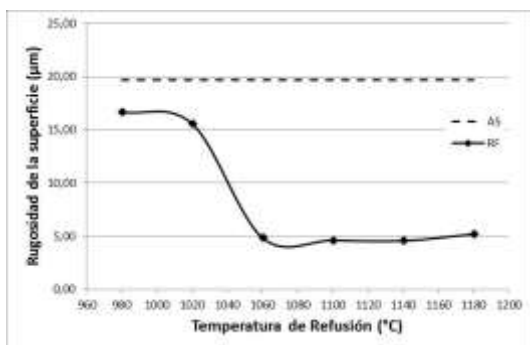


Figura 3. Mediciones de rugosidad superficial de recubrimientos en condición AS y refundido a distintas temperaturas.

En la Figura 3 se observan los resultados de las mediciones de rugosidad superficial obtenidas sobre las distintas probetas.

Se observa que la rugosidad disminuye en forma considerable a partir de la refundición a 1060°C a valores

del orden de $Ra=5\mu m$, luego a partir de 1120°C la rugosidad tiende a aumentar levemente, consistentemente con lo observado en la Figura 2.

En la Figura 4 se muestran las micrografías del recubrimiento en la condición *as sprayed* (AS) y refundido a diferentes temperaturas.

En condición AS se observan claramente los distintos *splats* que componen el recubrimiento, junto con la presencia de porosidad y óxidos. Dentro del recubrimiento pueden distinguirse dos fases en los *splats*, tanto para la condición AS como para los recubrimientos refundidos hasta 1100°C. Puede verse que los *splats* más oscuros presentan una mayor concentración de aleantes, principalmente Cr y Fe.

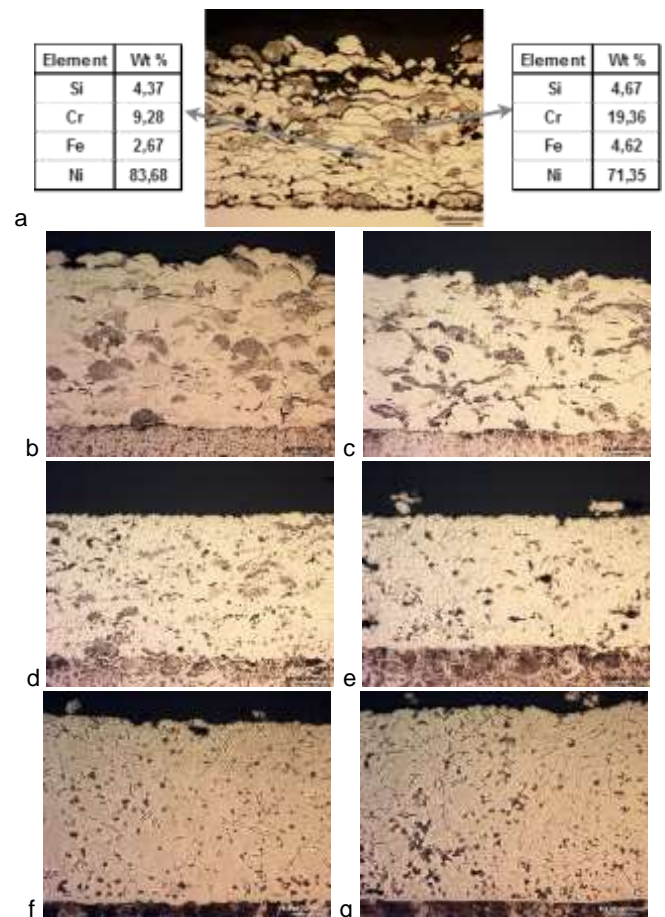


Figura 4. Micrografías del recubrimiento en condición AS (a) y refundido a distintas temperaturas 980 (b), 1020 (c), 1060 (d), 1100 (e), 1140 (f) y 1180°C (g).

Asimismo, para estas condiciones, la cantidad de porosidad y el espesor disminuyeron con la temperatura de refundición (T_{rf}). Para las temperaturas mayores a 1100°C (1140 y 1180°C) en el recubrimiento no pueden distinguirse los distintos *splats*, ni las fases que estos presentan, observando una estructura de solidificación cuya matriz sería una solución sólida rica en níquel [7-8]. A su vez, se observan precipitados que podrían asociarse a Cr_7C_3 y CrB [9]. Para el caso de la mayor temperatura 1180°C se observa una modificación importante en la interfase entre el recubrimiento y el material base.

En la figura 5 se muestran los resultados de los ensayos de plegado.

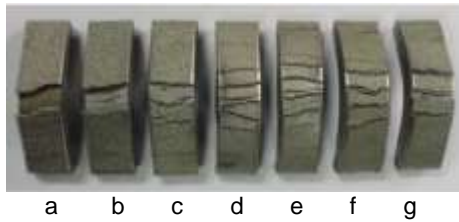


Figura 5. Probetas plegadas: AS (a) y refundidas a 980 (b), 1020 (c), 1060 (d), 1100 (e), 1140 (f) y 1180°C (g).

Tanto la probeta AS como las refundidas a 980 y 1020°C presentan desprendimiento del recubrimiento, como se puede observar en el detalle presentado en la Figura 6a. Para las probetas refundidas a partir de los 1060°C el recubrimiento posee buena adherencia (Figura 6b).



Figura 6. Detalle de las probetas refundidas a 1020 (a) y 1060°C (b) luego de realizado el plegado.

En la Figura 7 se presentan los espesores de los recubrimientos obtenidos, observándose que el mismo disminuye a medida que aumenta la Trf, debido a la disminución del nivel de defectos y porosidad, hasta una temperatura de 1100°C. Para temperaturas de 1140 y 1180°C el aumento tanto del espesor promedio como del máximo podría estar asociado a una mayor difusión hacia el material base, como al escurrimiento del material durante la refusión.

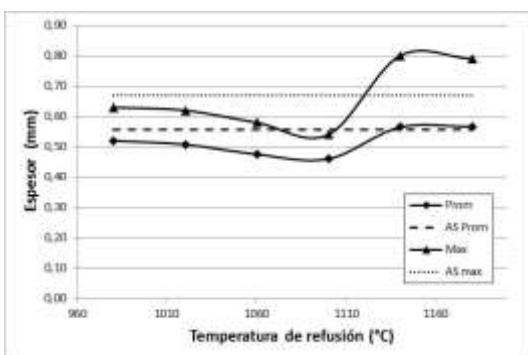


Figura 7. Espesor promedio del recubrimiento en función de la temperatura de refusión.

En la Figura 8 se observa la variación de microdureza Vickers para las distintas condiciones analizadas, tomadas con 5 kg de carga.

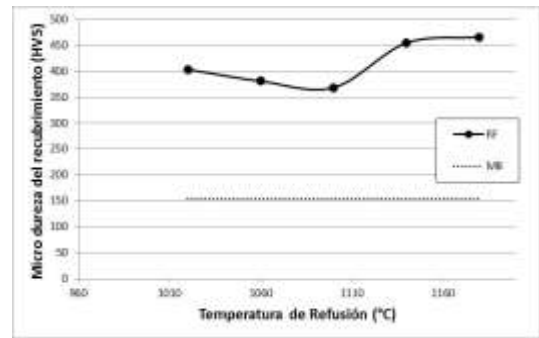


Figura 8. Microdureza Vickers del recubrimiento en función de la temperatura de refusión.

Al aumentar la temperatura de refusión del recubrimiento se observó una modificación del material base en la zona cercana a la interfase. En la Figura 9a se observa el perfil de dureza para la probeta refundida a 1180°C, donde se registraron valores de 230 HV para zona del material base cercana a la interfase, mientras que el valor de dureza para la zona central del material base mantuvo un valor de 150 HV en todos los casos. En la Figura 9b puede observarse la modificación de la microestructura en dicha zona.

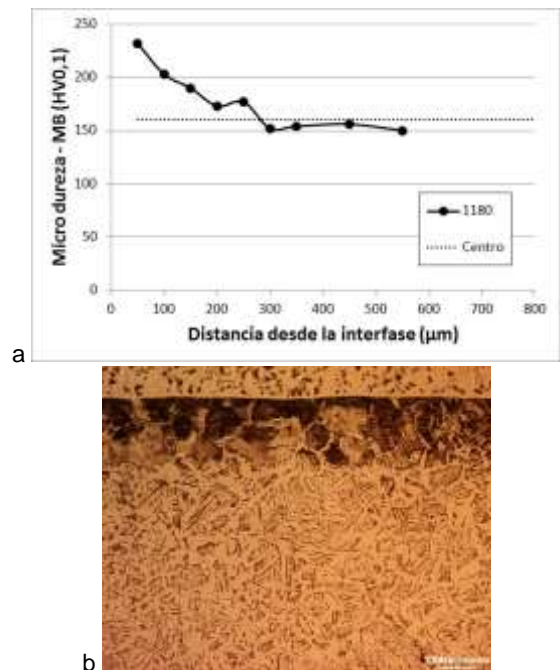


Figura 9. Perfil de dureza en el material base (a) y micrografía de la zona estudiada (b).

En la Figura 10 se grafica el espesor afectado en función de la Trf.

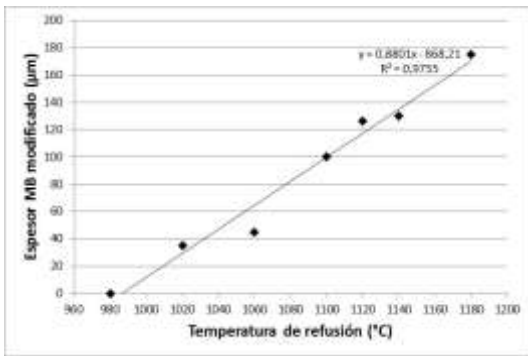


Figura 10. Espesor de la zona modificada del material base en función de la Trf.

Mientras que para las probetas AS y 980°C no se detectó modificación alguna sobre el material base, a partir de dicha temperaturas se observa un aumento del espesor de la zona modificada del material base en función de la Trf. Este fenómeno así como la variación de la rugosidad de la interfase mencionada anteriormente estaría asociado a fenómenos difusivos que tienen lugar en dicha zona lo que produciría el enriquecimiento con elementos de aleación del material base, provocando la modificación microestructural observada.

En la Figura 11 se muestran los resultados de los ensayos de desgaste abrasivo (ASTM G65) realizados para las distintas muestras refundidas a distintas temperaturas.

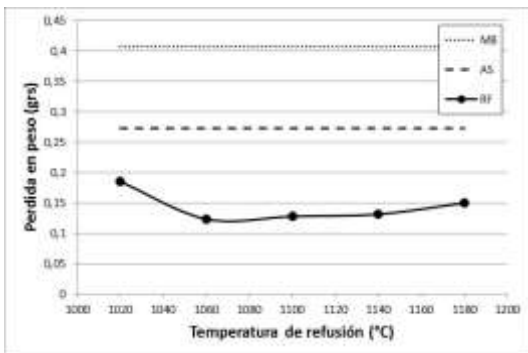


Figura 11. Pérdida en peso para las distintas condiciones analizadas.

Puede verse que el recubrimiento en condición AS presenta una pérdida en peso cercana a la mitad de la medida para el material base. Asimismo, al refundir el recubrimiento dicha pérdida en peso disminuye aún más alcanzando valores del orden de la mitad de la obtenida para la condición AS. Las probetas refundidas alcanzan un mínimo para una Trf = 1060°C, aumentando levemente para mayores temperaturas.

4. Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos por FS de una aleación Ni-Cr-B-Si-Fe sobre un acero al carbono, que luego fueron refundidos a temperaturas entre 980 y 1180°C. En todos los recubrimientos presentaron un excelente aspecto superficial. La rugosidad disminuyó al refundir los recubrimientos, alcanzando un mínimo de 5

micrones para Trf entre 1060 y 1100°C. En cuanto a la microestructura del recubrimiento, hasta Trf de 1100°C se observan características de la condición AS, mientras que para mayores Trf se logra una homogenización total asociada a la fusión del mismo. El espesor del recubrimiento disminuye hasta alcanzar un mínimo (460 micrones) para las probetas refundidas a 1100°C, donde la reducción es de un 11%, para temperaturas de 1140 y 1180°C se observa un aumento en el espesor del recubrimiento, efecto que se podría asociarse al escurrimiento del material fundido o a la difusión hacia el material base. Se observa una modificación del material base en la zona cercana al recubrimiento. El espesor de la zona afectada aumenta al incrementar la temperatura de refusión. Esto estaría asociado a la difusión de elementos de aleación del recubrimiento hacia el material base.

Para Trf de hasta 1020°C la adherencia del recubrimiento es pobre, desprendiéndose, al realizar un ensayo de plegado, mientras que para mayores Trf se logra una buena adherencia.

En el ensayo de desgaste abrasivo se observó una importante disminución de la pérdida en peso respecto del material base. Asimismo, las probetas refundidas mostraron una resistencia al desgaste del doble respecto a la condición AS, alcanzando un mínimo para la probeta refundida a 1060°C.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, la temperatura óptima para la fusión del recubrimiento obtenido es de 1060°C.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Eutectic Argentina por la donación de los polvos empleados y a Air Liquide Argentina por la donación de los gases. A la Universidad de Buenos Aires por el financiamiento.

Referencias

- [1] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, ASM international (2004).
- [2] Z. Bergant, U. Trdan, J. Grum. *Corrosion Science* **88** (2014), 372-386.
- [3] C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea, R. Vilar. *Surface & Coatings Technology* **200** (2006), 6854-6862.
- [4] Lech Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, 2da edición, (2014).
- [5]. Datasheet Eutectic 13495, Eutectic Corporation (2007).
- [6] ASTM G 65-00, Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus, ASTM International (2000).
- [7] R. González, M. Cadenas, R. Fernández, J. L. Cortizo, E. Rodríguez. *Wear* **262** (2007), 301-307.
- [8] T. Gómez-del Río, M. A. Garrido, J. E. Fernández, M. Cadenas, J. Rodríguez. *Journal of Materials Processing Technology* **204** (2008), 304-312.
- [9] J. M. Miguel, J. M. Guilemany, S. Vizcaino. *Tribology International* **36** (2003), 181-187.



Resistencia a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos en biodiesel de soja

A. S. Román.

Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF) - Instituto de Materiales de Misiones IMAM (UNaM – CONICET),
Posadas, Argentina.

alejandrroman@fceqyn.unam.edu.ar

Directora: A. E. Ares

Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF) - Instituto de Materiales de Misiones IMAM (UNaM – CONICET),
Posadas, Argentina.

Grupo Colaborador: C. M. Méndez, M. S. Barrientos, F. Harms

Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF) – Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, UNaM,
Posadas, Argentina.

Tópico: Materiales y aleaciones

Resumen

En la actualidad los biocombustibles son considerados una alternativa energética renovable para el paulatino y parcial reemplazo de los combustibles fósiles. Si bien se considera a los biocombustibles como “energía verde”, es necesario estudiar la compatibilidad de los mismos con los materiales de uso común. Entre los materiales típicos con los que se encuentran en contacto los combustibles en los sistemas de flujo, como ser un motor diesel, se mencionan los aceros y aceros inoxidable, el cobre, el aluminio y las aleaciones grises.

El objetivo del presente trabajo es estudiar comparativamente el comportamiento frente a la corrosión en biodiesel de soja, de dos aceros inoxidable austeníticos: AISI 316 y AISI 304L. Se llevaron a cabo medidas del potencial de circuito abierto en función del tiempo, polarizaciones potenciodinámicas, y ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Las medidas de potencial de circuito abierto para ambos materiales mostraron que los mismos evolucionan hacia valores más anódicos durante las primeras horas, para luego mantenerse constantes. Las curvas de polarización potenciodinámica mostraron pasivación espontánea de ambos aceros en el medio estudiado, manteniéndose la corriente en valores bajos. Se midieron las velocidades de corrosión de los materiales por dos métodos electroquímicos diferentes, obteniéndose buena concordancia en los resultados. Ambos aceros inoxidable presentaron velocidades de corrosión de entre 1 y 3 $\mu\text{m}/\text{año}$.

Se determinó la resistencia a la polarización (R_p) de los materiales en el medio de estudio a diferentes tiempos de inmersión mediante medidas de EIS (desde 0 a 5 horas). Ambos aceros mostraron un aumento de R_p en el tiempo.

Los resultados obtenidos permiten señalar que los aceros inoxidable AISI 316 y AISI 304L presentan una buena resistencia a la corrosión en biodiesel de soja. Ambos materiales se comportaron de manera similar en el medio estudiado.

Palabras clave: corrosión, biodiesel, aceros inoxidable, electroquímica.

Keywords: corrosion, biodiesel, stainless steels, electrochemistry.

1. Introducción

El biodiesel es un biocombustible obtenido a partir de aceites vegetales a través del proceso de transesterificación, y actualmente es considerado uno de los principales candidatos entre las alternativas combustibles para el reemplazo del diesel de petróleo. Si bien ciertas propiedades del biodiesel y el diesel de petróleo, son muy similares, existen diferencias que pueden atribuirse a las variaciones en su naturaleza química.

La compatibilidad del biodiesel con los materiales de uso común en la industria de los combustibles ha estado estudiándose en la última década [1-8]. La literatura reporta que el diesel de origen vegetal es más corrosivo que el diesel mineral [2-4]. Varios autores acuerdan respecto a la resistencia de los aceros en biodiesel de diferentes orígenes [1-5] así como también respecto a la susceptibilidad de los materiales no ferrosos como ser aluminio, cobre, latón, magnesio,

bronce, plomo, estaño, zinc. [3,9]. Sin embargo, es posible encontrar en la literatura, trabajos que señalan que la interacción entre los metales y los biocombustibles dependerá del origen de estos últimos [2,7].

El comportamiento frente a la corrosión que presentan los materiales que transportan diesel de petróleo han sido suficientemente estudiados, pero los estudios sistemáticos de corrosión en biodiesel son aún deficientes en gran medida.

El objetivo del presente trabajo es estudiar comparativamente el comportamiento frente a la corrosión en biodiesel de soja, de dos aceros inoxidable austeníticos: AISI 316 y AISI 304L.

2. Metodología

Primeramente se obtuvieron electrodos de trabajo de los aceros AISI 316 y AISI 304L. Los mismos se pulieron con papel de CSi hasta una granulometría

#1200, se lavaron con agua desionizada y se secaron por flujo de aire natural.

Para obtener la solución empleada como medio para los ensayos electroquímicos se utilizó biodiesel de origen industrial producido a partir de aceite de soja. Debido a la alta resistividad del mismo, se realizó una extracción acuosa para obtener la fracción iónica acuosa del biocombustible, que genera el proceso de corrosión [9]. Se midieron 50 ml de biodiesel y 100 ml de agua desionizada, se mezclaron para formar una emulsión durante 10 minutos, y se dejaron reposar durante 20 horas en una ampolla de decantación [30]. Luego de transcurrido este tiempo, se extrajo la fase acuosa que se utilizó como electrolito para los ensayos, manteniéndolo naturalmente aireado y a temperatura ambiente.

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron en el extracto acuoso del biocombustible. Para los mismos se utilizó una celda electroquímica de vidrio Pyrex® de tres electrodos (ASTM G-5), empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. Se trabajó con un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600.

Se registró la variación del potencial de corrosión E_c para evaluar el comportamiento de los materiales en el tiempo. También se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica, siguiendo la ASTM G5-87. El barrido se inició 250 mV por debajo del potencial de circuito abierto y finalizó al alcanzar un potencial de 150 mV. Se efectuaron también medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) empleando un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 300. Se realizó un período inicial de estabilización del sistema, de 600 segundos, para determinar el potencial de circuito abierto y se trabajó con una amplitud de potencial de 10 mV alrededor de este. Los ensayos de EIS se efectuaron a diferentes tiempos de inmersión de los electrodos en la solución de estudio con el objetivo de evaluar el valor de R_p en el tiempo. Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales diseñado por Boukamp.

Para medir las velocidades de corrosión instantáneas se aplicaron dos técnicas electroquímicas, basadas en la ecuación de Stern-Geary, Ec. 1 [10], que relaciona la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , con la resistencia a la polarización, R_p , para reacciones sencillas, controladas por la transferencia de carga:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel calculadas a partir de las curvas de polarización anódica y catódica, respectivamente, y R_p se obtuvo por el Método de Polarización Lineal y por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Para la determinación de las pendientes de Tafel, se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica en un entorno reducido de potenciales, esto es 30 mV alrededor del potencial de corrosión, E_c , tanto en zonas catódicas como anódicas. De acuerdo al Método de Polarización Lineal, R_p , puede obtenerse gráficamente

como la tangente a la curva de polarización en E_c [10]. De acuerdo a la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica los valores de R_p se obtuvieron de los gráficos de Nyquist. Aplicando la ley de Faraday, Ec. 2, se convirtió la densidad de corriente de corrosión i_{corr} en la velocidad de penetración del material V_{corr} , expresada en mm/año. PM es el peso molecular del material, n el número de electrones intercambiado, ρ es la densidad del material y F la constante de Faraday.

$$V_{corr} = \frac{PM}{n\rho F} i_{corr} \quad (2)$$

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se presenta la evolución del potencial de circuito abierto E_c en el tiempo, para los dos aceros AISI estudiados en el extracto de biodiesel, durante un período de tiempo de aproximadamente 8 horas. La forma de la curva, con el aumento del potencial a valores más nobles indicaría que los metales se están pasivando [11]. El acero AISI 316 requiere entre 1,5-2 horas para estabilizarse, a un potencial $E_c = 5$ mV aproximadamente. El acero AISI 304L si bien requiere mayor tiempo para estabilizarse, alrededor de 3 horas, alcanza un potencial ligeramente más noble, $E_c = 30$ mV. Las curvas obtenidas no presentan signo de ataque localizado, por lo que se puede deducir que los materiales son resistentes al picado en la condición de estudio [12].

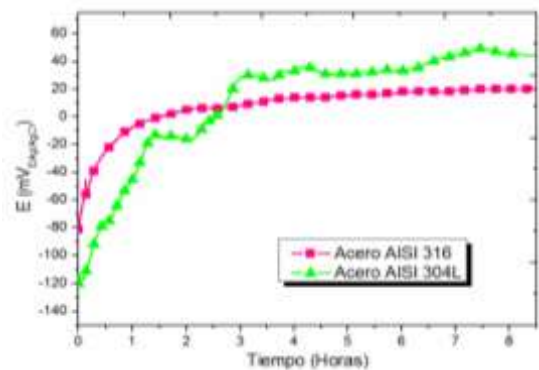


Figura 1. Evolución de E_c en el tiempo de los aceros en el extracto de biodiesel.

Las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas en el medio de estudio para los dos aceros se muestran en la Fig. 2. Se observa que ambos materiales se pasivan espontáneamente, aunque el acero AISI 316 presenta menores valores de corriente de corrosión. Para ambos materiales, la región de pasividad se extiende hasta elevados valores de potencial, de entre 1200 y 1400 mV. Esto indica que los potenciales a los que se estabilizan los metales señalados en la Fig 1, corresponden a la zona de pasividad de los materiales.

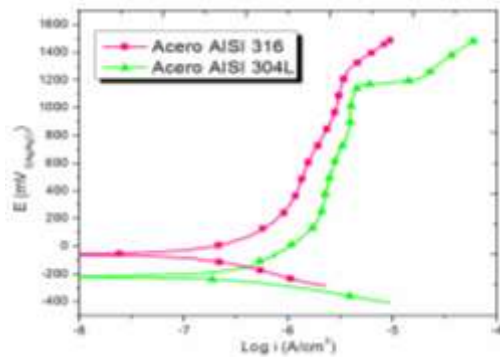


Figura 2. Curva de polarización potenciodinámica de los aceros en el extracto de biodiesel.

En las Fig. 3 y Fig. 4 se presentan los diagramas de Nyquist para los diferentes tiempos de inmersión para los aceros AISI 316 y AISI 304L respectivamente. Se observa en las mismas el aumento de tamaño de los arcos capacitivos al aumentar el tiempo de inmersión de los aceros inoxidable en el biodiesel. Las respuestas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) obtenidas en los diferentes tiempos de inmersión en biodiesel se simularon mediante un circuito $R_{\Omega}(R_pQ)$, con un elemento de fase constante CPE en lugar de una capacitancia Q. R_{Ω} corresponde a la resistencia del electrolito, R_p corresponde a la resistencia a la transferencia de carga, CPE representa el elemento de fase constante asociado a la transferencia de carga, y n representa el coeficiente de identidad.

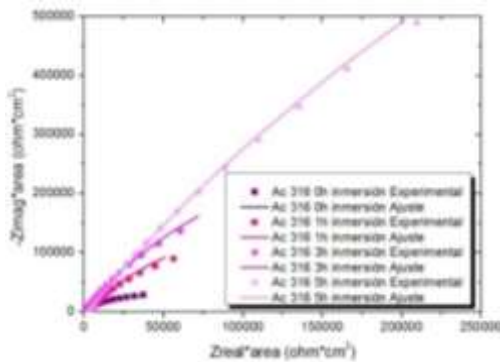


Figura 3. Diagramas de Nyquist del acero AISI 316.

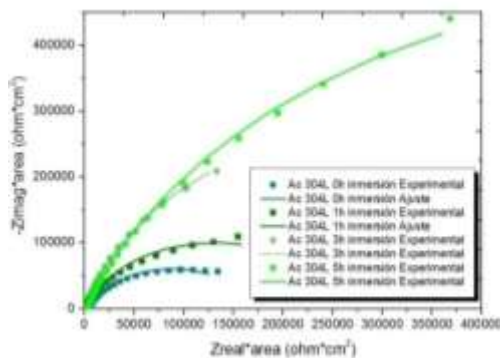


Figura 4. Diagramas de Nyquist del acero AISI 304L.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros de los ajustes de impedancia para los diferentes tiempos de

inmersión. Para ambos aceros se observa que, a mayor tiempo de inmersión en el extracto de biodiesel, se evidencia un incremento de la resistencia a la transferencia de carga, lo que indicaría un aumento de la resistencia a la corrosión. La variación de R_p con el tiempo de inmersión se observa en la Fig. 5. Puede verse que, en general, los valores de R_p para el acero AISI 316 son mayores que para el acero AISI 304L.

Tabla 1. Parámetros del Ajuste de Impedancia.

Tiempo (Horas)	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE (Ω/cm^2)	n
Acero AISI 316				
0	1180	7E+04	7,9E-05	0,80
1	3071	5E+05	4,9E-05	0,82
3	1010	1E+06	3,8E-05	0,85
5	2500	5E+06	5,6E-06	0,82
Acero AISI 304L				
0	4181	2E+05	2,9E-05	0,79
1	1150	3E+05	6,5E-05	0,84
3	1140	7E+05	6,1E-05	0,87
5	2262	1E+06	2,9E-05	0,81

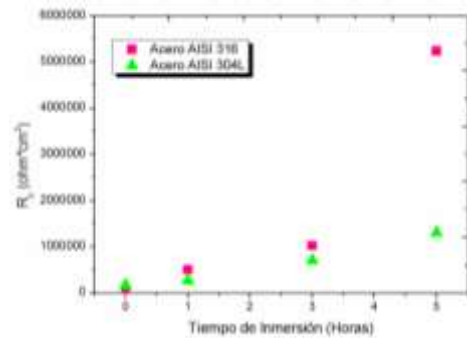


Figura 5. Variación de R_p con el tiempo de inmersión.

En la Tabla 2 se presentan los valores de R_p obtenidos por las dos técnicas electroquímicas utilizadas para calcular las densidades de corrosión por la Ec. 1 y los valores de las pendientes de Tafel para los materiales estudiados. R_{pPol} corresponde a la resistencia a la polarización calculada a partir de la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión. R_{pEIS} es la resistencia a la polarización obtenida a partir de los espectros de Impedancia.

Tabla 2. Valores de R_p obtenidos por los dos métodos y valores de pendientes de Tafel.

Acero AISI	R_{pPol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{pEIS} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	b_a (mV)	b_c (mV)
316	6,2E+04	7,2E+04	140	60
304L	1,0E+05	1,7E+05	150	65

Se observa que los valores de R_p obtenidos por ambos métodos presentan buena concordancia, siendo ligeramente mayores los conseguidos por EIS.

En la Tabla 3 se presentan los valores de velocidades de corrosión instantánea para los dos aceros, obtenidas por los dos métodos. V_{CorrP} es la velocidad de corrosión calculada a partir de R_{pPol} y V_{CorrEIS} se calculó a partir de R_{pEIS} . Ambos materiales presentan muy bajas velocidades de corrosión, de alrededor de 1-3 $\mu\text{m/año}$. Esto es coincidente con lo expuesto en la literatura para diferentes aceros [13,14]. En ambos métodos se encontró que el acero AISI 304L presentó valores ligeramente menores de velocidad de corrosión.

Tabla 3. Velocidades de corrosión instantánea.

Material	V_{CorrP} (mm/año)	V_{CorrEIS} (mm/año)
Aceros AISI 316	3,22E-03	2,94E-03
Aceros AISI 304L	2,15E-03	1,15E-03

4. Conclusiones

Las bajas velocidades de corrosión medidas para los dos materiales estudiados, el amplio rango de pasivación de las curvas de polarización y el aumento de los valores de la resistencia a la corrosión en el tiempo, permiten señalar que los aceros inoxidable AISI 316 y AISI 304L presentan una buena resistencia a la corrosión en biodiesel de soja.

Ambos materiales se comportaron de manera similar en el medio estudiado.

El comportamiento de los aceros AISI 316 y AISI 304L en biodiesel de soja puede describirse mediante el circuito equivalente de Randles $R_{\alpha}(R_{\text{p}}Q)$.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el Subsidio N° PICT-2012-2952, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la empresa BIONOGOYÁ, que donó el biodiesel utilizado.

Referencias

- [1] D. Geller, T. Adams, J. Goodrum, J. Pendergrass. *J. Fuel* **87** (2008), 92-102.
- [2] M. Maru, M. Lucchese, C. Legnani, et al. *Fuel Process. Technol.* **90** (2009), 1175-1182.
- [3] B. Singh, J. Korstad, Y. Sharma. *Renew. Sust. Eneq. Rev* **16** (2012), 3401-3408. 2012.
- [4] D. Cursaru, G. Branoui, I. Ramadan, F. Miculescu. *Ind. Crop. Prod.* **54** (2014), 149-158.
- [5] M. Fazal, A. Haseeb, H. Masjuki. *Fuel Process. Technol.* **91**(2010), 1308-1315.
- [6] E. Fernando de Miranda. *Comportamento quanto a corrosao de acos inoxidaveis na producao do biodiesel*. 2009. Sao Cayetano Do Sul.
- [7] S. Kaul, R. Saxena, A. Kumar, M. Negi, et al. *Fuel Process. Technol.* **88** (2007), 303-307.
- [8] F. Norouzi, M. Wyszynski, A. Tsolakis. *Fuel Process. Technol.* **104** (2012), 204-210.
- [9] S. Rayo, *Evaluación del fenómeno de corrosión en el reactor de hidrosulfuración del diesel*, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia Michoacan, (2007).

- [10] W. Lorenz. *Corros. Sci.* **21(9)** (1981), 647-672.
- [11] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, 2004, Elsevier.
- [12] C. Méndez, E. Ruiz. *Rev. Cienc. Tecnol.* **16** (2013), 44-48.
- [13] J. Pérez-Quiroz, N. Araujo-Arreola, A. Torres-Murillo. *OmniaScience* (2013), 69-85.
- [14] M. Luciano. *Avaliacao da corrosao do acocarbon ASTM A-36 quando em contato com biodiesel de variadas matrizes e diesel aditivado com 5% de biodiesel* (2011). Universidad Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Escola de Engenharia de UFMG.



Comparación del comportamiento al desgaste de un acero AISI 1045 nitrurado y nitrurado seguido de temple por inducción

G. J. Schierloh

UTN Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

schierloh.gonzalo@gmail.com

Directores: R. Charadia, E. L. Dalibon

UTN Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Lograr que las máquinas sean cada vez más eficientes y duraderas se ha convertido en un pilar fundamental de la industria metalúrgica en los últimos años. Para lograr este objetivo se necesitan materiales capaces de soportar mayores solicitaciones, en condiciones de trabajo de alta exigencia.

Uno de los materiales más utilizados para la fabricación de elementos de máquinas son los aceros de media aleación, más específicamente el acero AISI 1045, elegido por sus buenas propiedades mecánicas, bajo costo y abundante existencia en el mercado. Este acero también puede ser sometido a diferentes tratamientos para aumentar sus propiedades mecánicas, como la nitruración iónica, que utilizando técnicas de difusión asistidas por plasma obtiene muy buenos resultados. Sin embargo, es posible mejorar aún más las propiedades del acero combinando la nitruración con un tratamiento térmico posterior.

Para intentar aumentar el campo de aplicación de este acero, en este trabajo se estudió el comportamiento al desgaste del material con un tratamiento combinado de nitruración y temple por inducción.

Lo que se buscó lograr con esto es una difusión tanto de carbono como de nitrógeno en el acero, para luego endurecer la red con el temple. A su vez, debido a que en el temple se alcanza la temperatura de austenización, pierde importancia el espesor de la capa blanca ya que se disuelve.

Una vez realizado el tratamiento se procedió a la caracterización del material, para lo cual se midió la dureza en superficie y en profundidad con un microdurómetro Vickers. Se evaluó su resistencia al desgaste calculando el volumen perdido luego de someter a las probetas a ensayos de pin on disk y erosión. Por último y para tener una referencia de los resultados obtenidos, se comparó esta información con datos de muestras solamente nitruradas.

Palabras clave: nitruración, temple por inducción, desgaste, dureza, acero.

Keywords: nitriding, induction hardening, wear, hardness, steel.

1. Introducción

Los aceros de media aleación como el AISI 1045 son muy utilizados en la industria de la fabricación de elementos de máquinas debido a sus buenas prestaciones mecánicas y tenacidad a un costo reducido. Es posible mejorar sus propiedades superficiales mediante diferentes tratamientos como el clásico temple y revenido seguido de nitruración. La nitruración asistida por plasma es una de las técnicas que incrementa las propiedades mecánicas de los aceros mediante la difusión de nitrógeno en las capas superficiales del sustrato [1,2]. Este proceso puede llevarse a cabo a menor temperatura y en menor tiempo que las técnicas tradicionales, permitiendo un control preciso de los parámetros durante el ensayo.

Un tratamiento utilizado para mejorar las propiedades a profundidades mayores para estos aceros es el temple por inducción que normalmente se utiliza como tratamiento previo al proceso de nitruración [3]. Además este tipo de temple tiene otras ventajas como la de ser un tratamiento corto que permite un calentamiento uniforme y es posible mediante el control de la frecuencia regular la profundidad de la zona endurecida [3].

En este trabajo se estudió la posibilidad de realizar este tipo de temple posterior a la nitruración con el fin de homogeneizar la dureza en profundidad, para de esta manera mejorar la performance al desgaste.

2. Metodología

Las probetas de acero AISI 1045 fueron cortadas de una barra de 25 mm de diámetro y 6 mm de espesor cada una. Luego se les realizó el tratamiento de temple, para ello se las llevó a una temperatura de 850°C durante 30 minutos en una atmósfera levemente carburante y enfriado en aceite. Por otro lado el revenido se realizó a 400°C durante 2 horas.

Posterior al tratamiento térmico se procedió a realizar el rectificado y lijado de las probetas con distintas granulometrías hasta llegar a 1000. Posteriormente se realizó un tratamiento de nitruración en la empresa IONAR S.A. con un plasma DC pulsado bajo las siguientes condiciones: en una mezcla gaseosa de 25%N₂ y 75%H₂, a 510°C durante 45 horas (muestras nitruradas, N).

También se realizó un tratamiento de temple por inducción a una frecuencia de 200 KHz con un calentamiento de 8 segundos y enfriamiento por agua a

las muestras templadas y revenidas (muestras patrones, P) y a algunas muestras nitruradas (N+I).

A todas las muestras se les midió microdureza en superficie con un indentador Vickers utilizando una carga de 50g y en profundidad con una carga de 25g. Las muestras fueron cortadas e incluidas en una matriz de resina fenólica y se utilizó Nital para atacar la superficie de las probetas y revelar la microestructura de las mismas.

El ensayo de desgaste con la Pin On Disk se realizó utilizando una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro, aplicando una carga de 2 N y una distancia de 500 m.

3. Resultados y Discusión

3.1. Microestructura y Dureza

Al revelar la capa modificada utilizando el reactivo Nital se midió el espesor de la misma en las muestras N y N+I. Ambas fueron capas irregulares, los valores promedio se encuentran en la tabla 1.

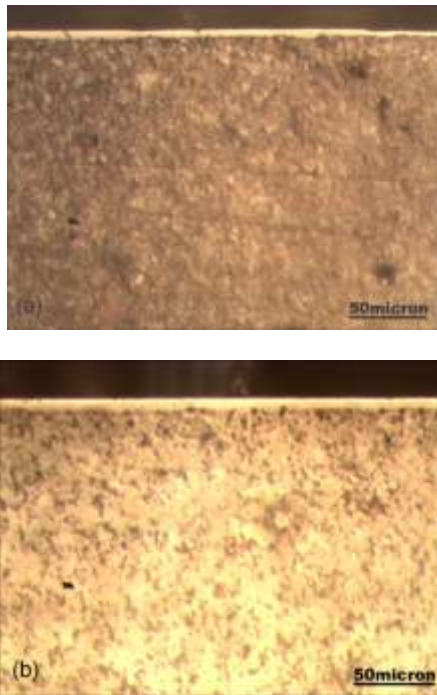


Figura 1. Microestructura 400X: (a) muestra N, (b) muestra N+I.

La capa blanca resultó compacta en las probetas solo nitruradas, mientras que las que fueron templadas posteriormente adquirieron una doble capa, más ancha en conjunto. La zona de la capa más cercana a la superficie resultó porosa, esto puede deberse al efecto de descarburación que se presenta durante el temple. Al reducirse el contenido de carbono la estructura se vuelve ferrítica [4]. Dado que el temple se realiza en una atmósfera en contacto con el aire, el carbono se combina con el oxígeno volviéndose gaseoso y escapando de la estructura, dejando poros en la inmediata superficie del acero que es prácticamente ferrita nitrogenada, siendo ésta una estructura dura y frágil [4]. En la figura 1 se pueden visualizar ambas capas.

Tabla 1. Microdureza anterior y posterior al temple por inducción; espesor; coeficiente de fricción.

	Microdureza anterior (HV)	Microdureza posterior (HV)	Espesor de capa (µm)
N+I	577	650	7,9
N	577	---	5,4
P	366	280	---

Los valores de las microdurezas superficiales se detallan en la tabla 1. Como era de esperarse las probetas nitruradas y templadas fueron las más duras, seguidas de las solamente nitruradas y por último las patrones.

Fue llamativo el valor de microdureza de estas últimas, ya que no conciben con valores normales para un acero templado de este tipo. Esto se debe a que durante el proceso de temple el agua choca directamente en los bordes de las muestras y esto causó que solamente en este lugar se realice el temple, dejando el centro más blando. Las muestras nitruradas son afectadas por este fenómeno, pero como la superficie de este acero, por estar aleado con nitrógeno, tiene una velocidad crítica de temple mucho más lenta.

Se realizaron los perfiles de microdureza en profundidad en las muestras y se graficaron en la figura 2.

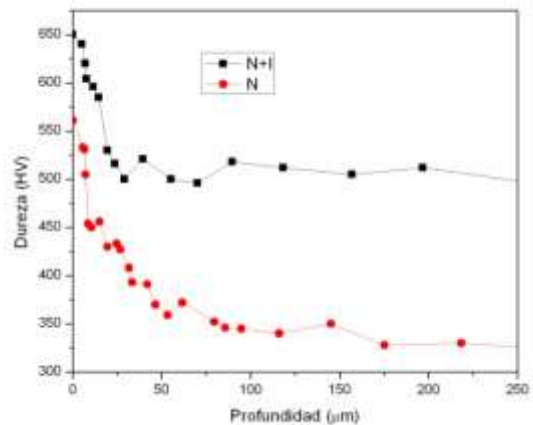


Figura 2. Perfil de microdureza.

Como se puede ver en la figura 2 el temple no solo aumentó la microdureza superficial, sino que también mejoró el perfil de dureza. En la región cercana a la superficie los valores de dureza de la muestra N+I resultan superiores a los de la muestra N. A partir de los 50 µm y hasta los 250 µm la muestra N+I presenta una microdureza prácticamente constante, 200 HV mayor que la de la muestra N.

Las condiciones de nitruración (bajo porcentaje de nitrógeno y larga duración del tratamiento) favorecieron la profunda difusión del nitrógeno en las muestras N causando un aumento de microdureza en profundidad por el nitrógeno en solución. Una mejora considerable fue observada con el tratamiento posterior de temple

debido a la formación de martensita nitrogenada durante este tratamiento térmico.

3.2. Desgaste

Los volúmenes de desgaste y el coeficiente de fricción se detallan en la tabla 2 donde puede observarse que las probetas con mayor volumen desgastado fueron las N+I, luego las N y las que tuvieron el mejor comportamiento al desgaste fueron las muestras P.

En la figura 3 se grafican los perfiles de las huellas de desgaste, en la cual puede notarse que la profundidad de las mismas resulta mayor en las muestras N+I.

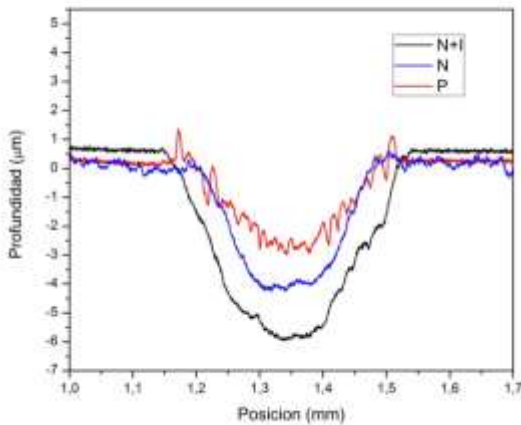


Figura 3. Perfil de las huellas.

Este comportamiento puede deberse a que la capa porosa que presentan las muestras N+I es frágil, por lo que al comenzar el ensayo de desgaste pequeños trozos de la misma se desprendieron y se convirtieron en material abrasivo (debris), causando un mayor desgaste.

Por otro lado, si se observa la tabla anterior se puede notar una relación entre el volumen desgastado y el coeficiente de fricción entre las probetas y la bolilla de alúmina (contraparte) durante el ensayo. Un menor coeficiente de fricción indicaría una menor energía de deformación y se correspondería con un menor volumen desgastado.

Tabla 2.

	Volumen desgastado ($\cdot 10^{-3} \text{mm}^3$)	Coefficiente de fricción
N+I	50,5	0,654
N	38	0,604
P	12,9	0,575

Como el ensayo de desgaste se realizó en la zona central, que es de menor dureza pero de mayor tenacidad en las muestras patrones como se mencionó anteriormente, el volumen desgastado resultó menor.

4. Conclusiones

A pesar de que los resultados en cuanto al comportamiento al desgaste se refiere no fueron los esperados, se pudieron formular hipótesis sobre qué es lo que puede estar causando este comportamiento. Con la información obtenida es posible trabajar para intentar revertir este efecto, como por ejemplo regular los parámetros del temple, como la velocidad de enfriamiento, para intentar obtener una estructura superficial de temple compacta y homogénea. Por otro lado, se consiguió mejorar notablemente el perfil de microdureza con respecto a las muestras que reciben solamente el tratamiento de nitruración.

Agradecimientos

A IONAR S.A. por la realización del tratamiento de nitruración.

A la Dra. Sonia Brühl por su colaboración durante la realización del trabajo.

A los becarios del grupo de ingeniería de superficies por su colaboración en la realización de los ensayos.

Referencias

- [1] D. Pye, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, ASM International, (2003).
- [2] A. C. Rovani, A. E. Crespi, V. Sonda, F. Cemin, F. G. Echeverrigaray, C. L. G. Amorim, R. L. O. Basso, I. J. R. Baumvol, C. A. Figueroa. *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), 3422-3428.
- [3] B. Podgornik, J. Vižintin, V. Leskovšek. *Wear* **232** (1999), 231-242.
- [4] J. Apraiz Barreiro, *Tratamientos térmicos de los aceros*, Dossat S.A., 8va. edición (1984).



Caracterización microestructural de aceros para alta temperatura

M. Garibaldi

Instituto Sabato, CNEA-UNSAM, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

manuelgaribaldi@cnea.gov.ar

Directores: C. A. Danón, C. P. Ramos.

Gerencia Materiales, CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Gerencia Investigación y Aplicaciones, CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

El presente trabajo se ha enfocado en estudiar el acero ferrítico-martensítico ASTM P91 (9% Cr, 1% Mo con pequeñas cantidades de V, Nb y N). El objetivo principal consistió en la determinación y caracterización de las fases presentes en estos aceros cuando se someten, fijando las condiciones de austenizado, a un enfriamiento continuo controlado en un rango de velocidades entre 190°C/h y 60°C/h. Para lograr ese objetivo se observaron y estudiaron las microestructuras resultantes mediante microscopías óptica y electrónica de barrido por emisión de campo y difracción de rayos X.

Además de las fases mayoritarias y de precipitados de segunda fase se detectó la presencia de austenita retenida en la muestra enfriada más rápidamente.

Palabras clave: aceros 9% Cr, martensita, ferrita, austenita retenida

Keywords: 9% Cr steels, martensite, ferrite, retained austenite

1. Introducción

Desde el punto de vista de la industria nuclear, una nueva generación de reactores conocida como "Generación IV" se está desarrollando con el fin de producir energía de manera confiable, económica y abundante. La operación de estos reactores implica condiciones de servicio sumamente exigentes para los materiales previstos para componentes estructurales, que comprenden temperaturas elevadas, metales líquidos como refrigerantes y exposiciones prolongadas a la radiación neutrónica y gamma. Dentro de este marco, los aceros ASTM P91 han sido establecidos como materiales candidatos para diversos componentes de este tipo de reactores, ya que se caracterizan por sus buenas propiedades de tenacidad, resistencia al creep y a la corrosión a altas temperaturas (hasta 650°C).

En un trabajo previo [1] relativo a la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las transformaciones de fase y la microestructura resultante en ciclos de enfriamiento continuo, se acotó –para condiciones fijas de austenizado– un intervalo de velocidades entre 100 y 50 °C/h para la velocidad crítica de formación de ferrita en muestras masivas de estos aceros. El presente trabajo tiene como objetivo complementar la información determinada en [1] precisando aún más esa velocidad crítica para las condiciones de austenizado adoptadas.

2. Metodología

El material de partida es un acero ASTM A335 P91 cuyos aleantes principales en % en peso son: 0.1 C, 8.37 Cr, 0.88 Mo, 0.36 Mn, 0.014 P, 0.001 S, 0.24 Si, 0.06 N, 0.075 Nb, 0.004 Ti, 0.211 V.

El estado metalúrgico inicial consiste en un normalizado a 1060 °C durante 20 min con un subsiguiente revenido a 780 °C durante 40 min. Los ensayos de enfriamiento continuo se realizaron sobre láminas delgadas (~400-500 µm) del material, que fueron austenizadas a 1050 °C durante 30 minutos y luego enfriadas a distintas velocidades (v_{enf} : 190 °C/h, 70 °C/h y 60 °C/h). Dichos ciclos se llevaron a cabo en un horno de alta temperatura y bajo vacío secundario (mejor que 10^{-6} Torr) para reducir al máximo posible la decarburación de las probetas. Para observar la microestructura de las muestras y las diferentes morfologías y tamaños que adoptan los precipitados de segunda fase, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido con Cañón de Emisión por Campo (FEG-SEM), marca Carl Zeiss NTS modelo SUPRA 40. La caracterización de las distintas estructuras cristalinas presentes en las muestras se realizó mediante Difracción de Rayos X, (DRX) con un difractor Phillips modelo PW 3710, que utiliza radiación de $CoK\alpha$. Se hicieron para ello barridos en 2θ entre 30° y 120° con paso de 0.03° .

3. Resultados y Discusión

En las Figuras 1 a 3 se observan las micrografías obtenidas para cada una de las muestras. La muestra enfriada a 190 °C/h evidencia una estructura mayoritariamente martensítica en listones con presencia de precipitados de morfologías y tamaños diversos (Fig. 1a). Se observa además una fracción minoritaria de nódulos compuestos de ferrita y carburos. Los precipitados alargados, orientados en direcciones preferenciales y localizados en las regiones martensíticas (Fig. 1b y 1c), podrían corresponder a carburos de estequiometría M_3C (M mezcla de átomos

metálicos, principalmente Cr y Fe) formados por auto-revenido [2] o bien a alta temperatura [3]. También se observa precipitación en forma de “rosetas”, que podría originarse debido al agrupamiento o coalescencia de los carburos de tipo M_3C .

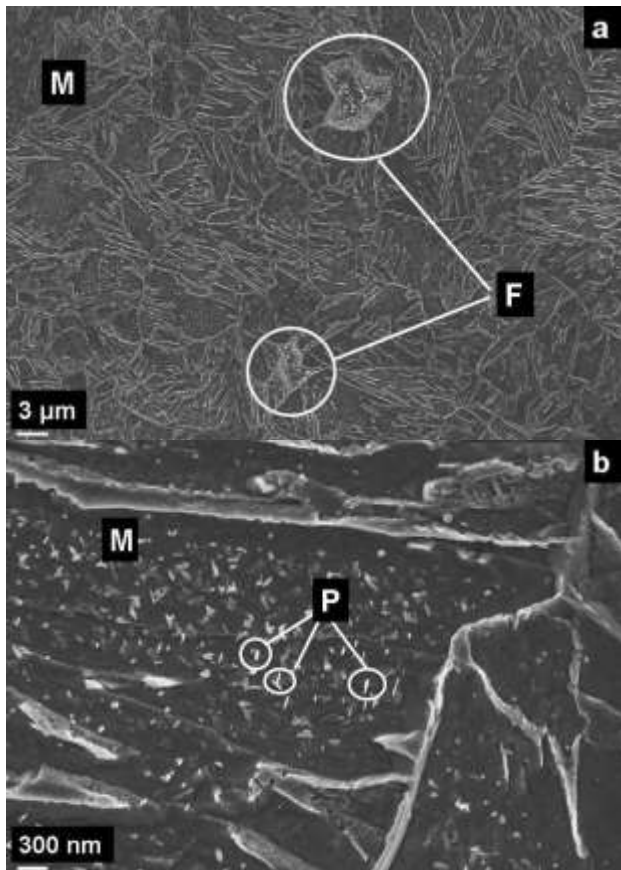


Figura 1. Micrografías obtenidas para la muestra enfriada a 190 °C/h (a) 5000X (b) 50000X.

La muestra enfriada a 70 °C/h evidencia dos estructuras claramente diferenciables, martensita y ferrita (Fig. 2a). La fracción de ferrita (más carburos) se ha incrementado significativamente con respecto a la muestra anterior. Dentro de la estructura martensítica, los listones o paquetes de listones se ven más engrosados en relación a los observados en la muestra anterior, debido a que en dicha muestra la velocidad de enfriamiento es más rápida. En la estructura ferrítica se observan precipitados con una gran variedad de morfologías y tamaños, formados muy probablemente en distintos intervalos de temperatura durante el enfriamiento y mediante diferentes mecanismos de precipitación (Fig. 2b y 2c).

Finalmente, la muestra enfriada a 60 °C/h revela una estructura completamente ferrítica, caracterizada por granos equiaxiales con bordes redondeados (Fig. 3a). Se distinguen gran cantidad de precipitados de diferentes morfologías y tamaños, distribuidos tanto en el interior como en los bordes de grano (Fig. 3b y 3c). Se identificaron también carburos orientados, que podrían corresponder a los de tipo M_3C .

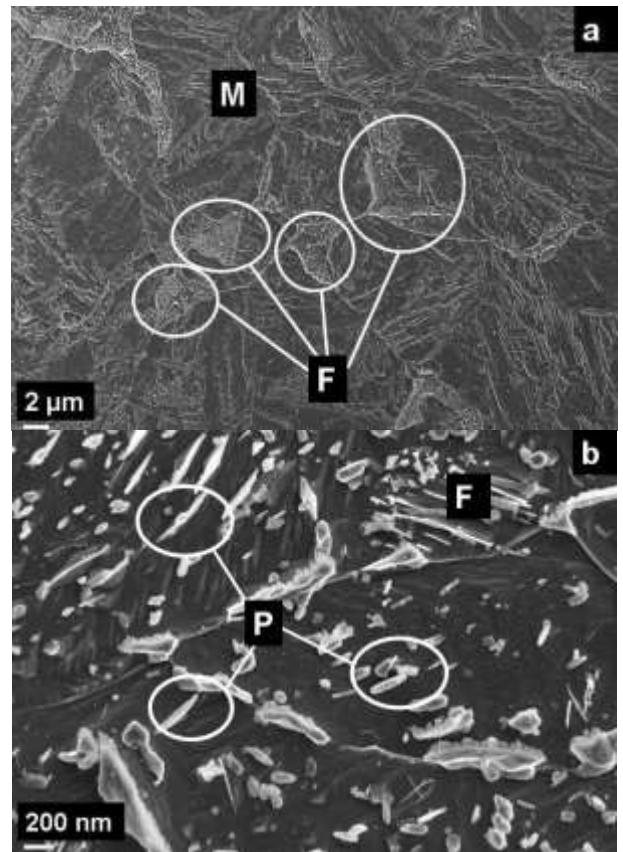


Figura 2. Micrografías obtenidas para la muestra enfriada a 70 °C/h (a) 5000X (b) 50000X.

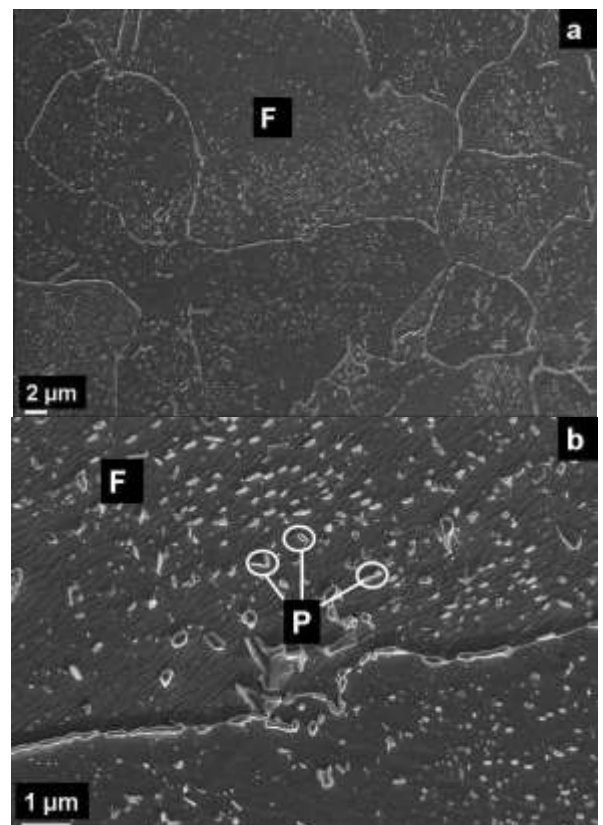


Figura 3. Micrografías obtenidas para la muestra enfriada a 60 °C/h (a) 5000X (b) 25000X

En síntesis, a partir de los resultados obtenidos mediante técnicas de microscopia se determinó que la muestra enfriada a 60 °C/h es completamente ferrítica. La matriz de la muestras enfriadas a 70 °C/h y a 190 °C/h, en cambio, posee una estructura dúplex (ferrítico-martensítica), siendo la fracción transformada de ferrita mayoritaria para la enfriada más lentamente. En otras palabras, a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, la fracción de ferrita aumenta. La velocidad crítica para la formación de ferrita en láminas delgadas de estos aceros se encontraría entonces entre 70 °C/h (donde la estructura es mixta) y 60 °C/h (donde la estructura es completamente ferrítica).

En la Fig. 4 se muestra una superposición de los difractogramas obtenidos para cada una de las tres muestras estudiadas, en un rango angular acotado (48-58°). Cada pico mostrado supone la convolución de las contribuciones individuales de las fases martensita y ferrita, que se encuentran casi completamente superpuestas; teniendo en cuenta esta observación previa, se puede advertir la disminución del ancho aparente de los picos a medida que la cantidad de martensita presente en las muestras disminuye. Esta disminución se debe a la significativa deformación que posee la estructura martensítica y a la reducción del tamaño de los dominios de difracción en dicha estructura. Se advierte además, para la muestra enfriada a 190° C/h, la presencia de un pico alrededor de 51° que denota una pequeña cantidad de austenita retenida.

En la Fig. 5 se aprecia un ejemplo del método empleado -utilizando el programa WinPLOTR [4]- para ajustar cada uno de los picos de difracción obtenidos experimentalmente (dobletes por la imposibilidad de eliminar la radiación Kα2).

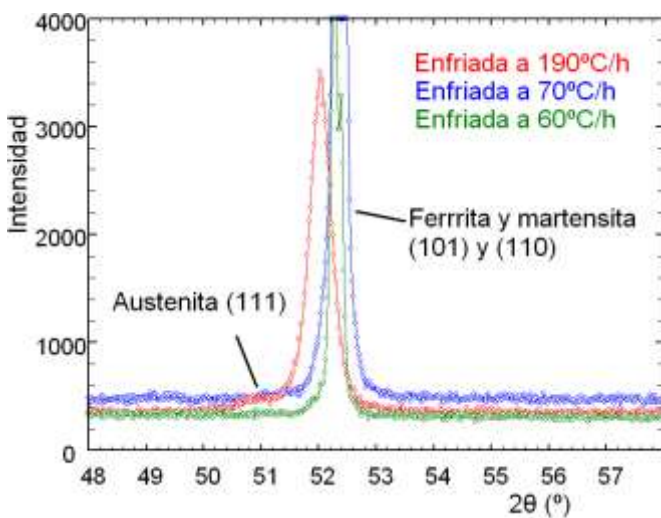


Figura 4. Picos (110) y (101) correspondientes a la matriz martensítica, y (110) de la matriz ferrítica, para los difractogramas de las muestras enfriadas a 190, 70 y 60 °C/h respectivamente.

A su vez, la Tabla 1 exhibe los anchos aparentes, integral y a altura mitad, determinados con el mismo software para cada reflexión.

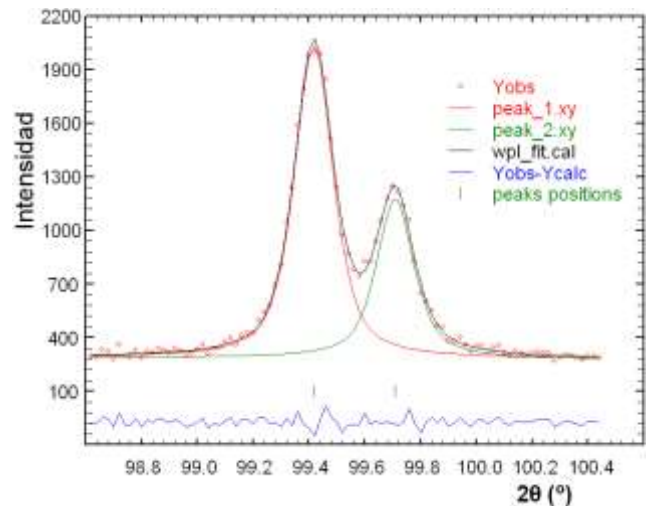


Figura 5. Ajuste de un doblete mediante el programa WinPLOTR [4].

Tabla 1. Ancho a altura mitad y aparente para los picos de difracción en las muestras estudiadas.

V _{enf} (°C/h)	2θ (°)	Ancho altura mitad (°)	Ancho integral (°)
190	51.99	0.44	0.52
	76.90	0.95	0.62
	99.28	1.00	0.77
	123.40	1.50	0.69
70	52.32	0.10	0.16
	77.09	0.24	0.22
	99.47	0.20	0.27
	123.54	0.26	0.26
60	52.27	0.10	0.16
	77.03	0.19	0.19
	99.41	0.17	0.19
	123.48	0.20	0.16

4. Conclusiones

Del análisis de los resultados expuestos en la sección anterior surgen las siguientes conclusiones:

- Se acotó el intervalo de velocidades para la velocidad crítica de formación de ferrita en láminas delgadas del acero ASTM 335 P91, entre 70 y 60 °C/h, con las condiciones de austenizado adoptadas.
- Se observó la presencia de austenita retenida en la muestra enfriada a 190 °C/h.
- Se observó la disminución del ancho aparente de los picos de difracción de rayos X a medida que la cantidad de martensita presente en las muestras disminuye. Este comportamiento es el esperado, ya que la martensita posee una estructura muy deformada, con una alta densidad de dislocaciones, y un pequeño tamaño de dominio de difracción.

Referencias

[1] D. A. Carrizo, C. A. Danón, C. P. Ramos, *Anales CONAMET/SAM*, (2012), CD-ROM, Valparaíso, Chile, ISBN: 978-956-345-706-3.
 [2] W. B. Jones, C. R. Hills, D. H. Polonis. *Metallurgical Transactions A* **22** (1991), 1049-1058.
 [3] C. Liu, D. Zhang, Y. Liu, Q. Wang, Z. Yan. *Nuclear Engineering and Design* **241** (2011), 2411-2415.

[4] J. Rodríguez-Carvajal, "*FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).



Comportamiento a la corrosión y adhesión de recubrimientos DLC depositados sobre acero inoxidable AISI 420, con y sin nitruración previa

L. M. Lover, J. N. Pecina

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Concepción del Uruguay, Argentina.

luismartinlover@hotmail.com nahuelpecina@gmail.com

Directoras: S. P. Brühl, E. L. Dalibón.

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Concepción del Uruguay, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

El DLC ("Diamond Like Carbon") es un recubrimiento de base carbono similar al diamante, el cual posee buenas propiedades antifricción y resistencia a la corrosión. Es por esto que se utilizan para mejorar dichas propiedades en distintas piezas de uso industrial. No obstante, el DLC presenta inconvenientes en la adhesión sobre un sustrato metálico.

En este trabajo se estudió el comportamiento a la corrosión y la adhesión de dos tipos de recubrimientos DLC, los denominados "Soft" y "Hard", depositados sobre el acero AISI 420, templado y revenido (muestra recubierta) y nitrurado (muestra dúplex). Se los analizó por espectroscopía Raman y se midió dureza en superficie con nanoindentación. Se observó el recubrimiento y capa nitrurada por microscopía óptica y SEM. Para evaluar la adhesión se efectuaron pruebas de indentación Rockwell C con distintas cargas. Para evaluar la resistencia a la corrosión se practicaron ensayos de Niebla Salina según la norma ASTM B117, pruebas de hisopado con sulfato de cobre pentahidratado, e inmersión en ácido clorhídrico durante 100 horas.

Los DLC Soft son recubrimientos con alto contenido de hidrógeno y espesores de 30 μm . Su módulo elástico es bajo, al igual que su dureza, de aproximadamente 600 HV. Los DLC Hard son recubrimientos con bajo contenido de hidrógeno, delgados, con espesores de 2 μm . Su dureza es de aproximadamente 1300 HV y poseen un módulo elástico alto. En los ensayos de indentación se observó que en ambos recubrimientos, la capa nitrurada mejoró la adhesión.

Durante las pruebas de hisopado, se observó que las probetas recubiertas presentaron mayor resistencia a la deposición que las muestras nitruradas, y en los ensayos de inmersión, retardan la degradación que se presenta rápidamente en las muestras nitruradas o sólo templadas y revenidas. Los recubrimientos DLC presentaron buena resistencia a la corrosión atmosférica en los ensayos de niebla.

Palabras clave: corrosión, AISI 420, DLC hard, DLC soft.

Keywords: corrosion, AISI 420, DLC Hard, DLC Soft.

1. Introducción

Los aceros inoxidables martensíticos son usados ampliamente en la industria petroquímica, hidráulica, instrumentos quirúrgicos e instrumentos de corte, donde esencialmente, sus superficies requieren buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales, sin afectar las máscas, se pueden utilizar técnicas asistidas por plasma de modificación superficial como la nitruración iónica, o la deposición de recubrimientos que forman una película diferenciada sobre el sustrato.

La nitruración asistida por plasma introduce nitrógeno a la superficie del acero inoxidable, que luego difunde en las capas superiores y permanece en forma intersticial. Se logra endurecer la superficie y mejorar la resistencia al desgaste; sin embargo, la resistencia a la corrosión se ve afectada por la precipitación de nitruros de cromo que reducen el cromo libre para la formación de la capa pasivante [1]. Los recubrimientos DLC ("Diamond Like Carbon"), incluyen los denominados "Soft" que son gruesos, blandos, de bajo módulo elástico, con alto contenido de H y baja proporción de uniones sp^3 C-C; y los denominados "Hard" que son más finos, duros,

menos elásticos, con menos contenido de H y mayor proporción de uniones sp^3 C-C [2].

Estos recubrimientos permiten aumentar la dureza superficial, disminuir el coeficiente de fricción y mejorar la resistencia a la corrosión [2]; no obstante, no resulta conveniente depositarlos sobre un sustrato metálico blando sin ninguna interfase, por problemas de adhesión y estructurales. Por esta razón, la nitruración previa a la deposición de los recubrimientos puede ser una buena opción para obtener los beneficios de ambos tratamientos superficiales asistidos por plasma.

2. Tratamientos

2. 1. Tratamiento térmico

Las probetas de AISI 420 se templaron a una temperatura de austenización de 1030 °C durante 30 minutos con un precalentamiento de 820 °C durante 15 minutos. El tratamiento se realizó en un ambiente controlado de Argón y el enfriamiento, mediante aire agitado. Finalizado el temple, a las muestras se les practicó un doble revenido a 260 °C durante 2 horas cada uno. Las muestras que se dejaron en este estado

para comparación se nombraron Probetas Patrones (P).

2. 2. Nitruración

La nitruración fue realizada mediante un reactor de plasma de descarga DC pulsada. El tratamiento se realizó con una mezcla de 25% N₂ – 75% H₂ durante 10 horas a 390 °C. Previa a ésta se realizó un sputtering durante 3 horas con una mezcla de 61,6% Ar – 38,4% H₂, para eliminar la capa pasivante del acero inoxidable. Las muestras que quedaron sólo nitruradas se denominaron Nitruradas (N).

2. 3. Deposición

Se estudiaron dos tipos distintos de recubrimientos. Uno de ellos es denominado Soft por su baja dureza. Las muestras patrones recubiertas con este tipo de DLC se designaron como DLC-S, y las muestras que fueron nitruradas previamente a la deposición de dicho recubrimiento, DUP-S.

El recubrimiento restante es denominado Hard, por su alta dureza. Análogamente a la denominación en los recubrimientos Soft, las muestras sólo recubiertas se llamaron DLC-H y las nitruradas previamente, DUP-H. Los recubrimientos se depositaron mediante la técnica de PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) en una descarga DC pulsada. En la deposición Hard se utilizó al metano (10 sccm) como gas precursor. Este tratamiento se realizó a 150 °C, a una presión de 0,05 mbar y durante 2 horas. Previa a la deposición se le aplica una intercapa de Si para mejorar la adhesión. Estos recubrimientos son del tipo a:C-H (carbono amorfo hidrogenado). En las películas Soft, en cambio, los gases precursores fueron acetileno (flujo 500 sccm) y HMDSO (hexametildisiloxano) (33 sccm). Se obtuvieron con un tratamiento a 400 °C y una presión de 2 mbar. Estas presentan Si en su composición, por consiguiente son del tipo a:C-H-Si (carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio). La velocidad de deposición fue, en ambos casos, de 0,5 a 1 µm/h.

3. Metodología

Para caracterizar las distintas muestras se realizaron los siguientes ensayos:

3. 1. Caracterización

3. 1. 1. Microestructura

Se analizó la microestructura de la capa nitrurada y del recubrimiento mediante microscopía óptica y SEM.

3. 1. 2. Espectroscopia Raman

Es un método utilizado para caracterizar materiales carbonosos donde, mediante el análisis del espectro vibracional, se diferencian las distintas estructuras del carbono. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon). Se utilizó como fuente excitadora la línea 514,5 nm de un láser de argón.

3. 1. 3. Dureza

La dureza de la capa nitrurada se midió con un microdurómetro Vickers, carga de 50 g, y la dureza de

los recubrimientos, con un nanodurómetro Berkovich y carga de 9 mN.

3. 2. Fricción, desgaste y adhesión

3. 2. 1. Pin on Disk

El Pin on Disk es utilizado para medir el coeficiente de fricción. Consiste en deslizar una bolilla de un determinado material sobre la superficie a analizar por una cierta distancia, aplicando una carga constante sobre la bolilla.

Se realizaron dos ensayos con distintas condiciones. Un ensayo fue de 500 m, 5 N, radio 7 mm y contraparte de alúmina. El otro ensayo fue de 500 m, 5 N, radio 6 mm con contraparte de acero.

3. 2. 2. Deslizamiento recíproco

Esta prueba radica en el deslizamiento alternativo de una contraparte (bolilla de carburo de tungsteno) sobre las muestras analizadas, aplicando una carga constante de 12 N, durante 90 minutos.

Posteriormente se comparan los volúmenes perdidos.

3. 2. 3. Indentación Rockwell C

Es un ensayo utilizado para clasificar la adhesión de un recubrimiento. Consiste en efectuar una impronta, para luego caracterizar la película según su desprendimiento o fisuras producidas. Se realizaron indentaciones de 20 y 30 kg sobre todas las muestras.

3. 3. Corrosión

3. 3. 1. Niebla salina

Se practicaron ensayos de Niebla Salina bajo la Norma ASTM B117. Consiste en someter a las probetas a una atmósfera salina durante 100 horas, a una temperatura de 37 °C. Posteriormente, se analiza la superficie y en el caso de no haber corrosión general se realiza un recuento de pits de corrosión.

3. 3. 2. Hisopado con solución de sulfato de cobre

En este caso, la prueba radica en someter las superficies de las distintas muestras a una solución de sulfato de cobre pentahidratado, durante 6 minutos y cuantificar el tiempo que demora en realizarse la deposición de cobre, si esta se presenta.

3. 3. 3. Inmersión en HCl

Este ensayo consiste en sumergir las muestras en una solución de HCl al 1%, durante 100 horas. Se realizan mediciones parciales cada 24 horas para evaluar la pérdida de masa a medida que transcurre el tiempo.

4. Resultados y Discusión

4. 1. Caracterización

4. 1. 1. Microestructura

Mediante las micrografías ópticas se obtuvo que la capa nitrurada es de aproximadamente 17 µm en la probeta DUP-S, y 15 µm en la DUP-H. Los espesores de los recubrimientos observados con SEM (Fig. 1) son de 20 µm en DLC-S, y de 2,5 µm en el DLC-H.

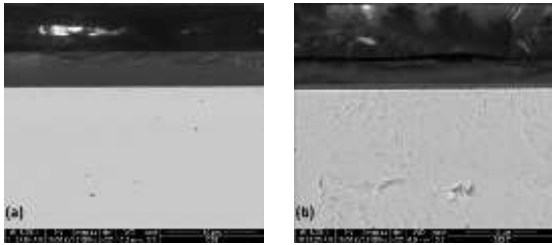


Figura 1. Imágenes SEM de los recubrimientos sobre sustratos nitrurados (a) DUP-S, (b) DUP-H

4. 1. 2. *Espectroscopía Raman*

En los recubrimientos tipo Soft, la relación de intensidades I_D/I_G fue de 1,025, lo cual estaría indicando una baja proporción de uniones C-C sp^3 , alrededor del 10%. En los recubrimientos tipo Hard, la relación de intensidades I_D/I_G fue de 0,50; lo cual se corresponde con un 20% de uniones sp^3 de C-C aproximadamente. El contenido de hidrógeno fue aproximadamente del 40 % para los Soft y del 20% para los Hard, estimado a partir del ajuste a la línea de base del espectro original de Raman [3].

4. 1. 3. *Dureza*

Las durezas medidas fueron, en las superficies de las probetas P de 560 HV_{0,05}, 1040 HV_{0,05} en las superficies de las muestras N, en los recubrimientos Hard aproximadamente 1300 HV y en los Soft 600 HV. El módulo de Young medido por nanoindentación fue de 250 GPa para los DLC Hard y de 36 GPa para los Soft.

4. 2. *Fricción, desgaste y adhesión*

4. 2. 1. *Pin on Disk*

En la tabla 1 se puede observar que los coeficientes de fricción disminuyen considerablemente en las muestras DLC y DUP, tanto Hard como Soft, respecto a las muestras P y N como se ha reportado en la literatura. Esto se debe a que en este tipo de recubrimientos se forma una capa de características gráficas que actúa como lubricante entre dicho recubrimiento y la contraparte [2,4].

Por otra parte, debido a que la nitruración afecta la rugosidad superficial del sustrato, en las muestras dúplex Hard resultó mayor el coeficiente de fricción.

Tabla 1 Coeficientes de fricción

Probeta	μ	
	Contraparte de Acero	Contraparte de Alúmina
P	0,477	0,849
N	0,465	0,701
DLC-S	0,068	0,053
DUP-S	0,055	0,052
DLC-H	0,049	0,085
DUP-H	0,164	0,122

4. 2. 2. *Deslizamiento recíproco*

Los volúmenes perdidos en los ensayos de deslizamiento recíproco los podemos observar en la Tabla 2, que se muestra a continuación.

Tabla 2 Volúmenes perdidos en deslizamiento recíproco

Muestra	Soft		Hard		N
	DLC	DUP	DLC	DUP	
Volumen [mm ³ *10 ⁻³]	1,238	1,490	0,110	0,152	0,622
Error [%]	1,7	10,3	8,9	10,4	6,9

Los recubrimientos Soft poseen una resistencia al desgaste menor que los Hard. En estos ensayos de alta carga, pudo observarse que la resistencia al desgaste estuvo estrechamente vinculado a la dureza superficial de las muestras.

4. 2. 3. *Indentación Rockwell C*

En la Fig. 2 se muestran las huellas provenientes de las distintas indentaciones con 20 Kg de carga.

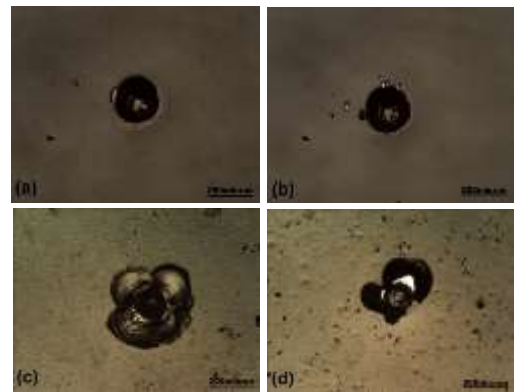


Figura 2 Micrografías 100x de los indentaciones Rockwell C: (a) DUP-H; (b) DLC-H; (c) DUP-S; (d) DLC-S

Se observa que la nitruración en las muestras Hard no influye considerablemente en la adhesión ya que es similar en ambas condiciones, sin embargo en las probetas DUP-S se aprecia una mejoría de la misma respecto a las DLC-S. Comparando ambos recubrimientos, los Hard poseen mejor adhesión, la cual puede deberse a que la superficie nitrurada y el recubrimiento tienen durezas similares. A partir de 30 kg se presentó desprendimiento parcial en todas las muestras.

4. 3. *Corrosión*

4. 3. 1. *Niebla salina*

En la Fig. 3 se muestran las superficies de las muestras después del ensayo de Niebla salina. Como se observa, los recubrimientos no presentaron pits de corrosión o zonas de corrosión general. Esto puede deberse a que, al no ser un compuesto metálico y no haber presencia de fisuras o discontinuidades en el recubrimiento, evita que la niebla alcance al sustrato metálico, impidiendo así la corrosión. Además, se aprecia que las muestras nitrurada y patrón presentan regiones de corrosión general, alrededor del 25 y 12 % respectivamente. Ésta última presenta 5 pits de área superior a 0,01 mm².

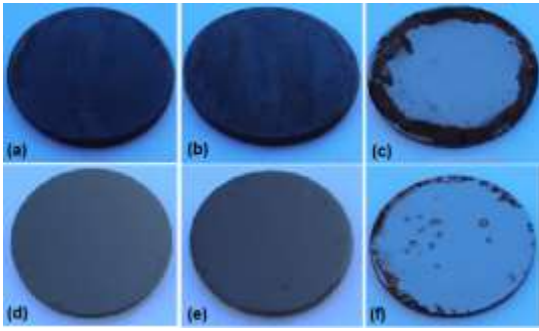


Figura 3 Fotos de las probetas tras el ensayo de niebla salina: (a) DUP-S; (b) DLC-S; (c) N; (d) DUP-H; (e) DLC-H; (f) P

4. 3. 2. Hisopado con sulfato de cobre

En la prueba de Sulfato de Cobre se puede apreciar cómo las probetas recubiertas, tanto Hard como Soft, mejoran notablemente la resistencia a la deposición de dicho reactivo comparándolas con las muestras N y P. La deposición del cobre en estas últimas fue prácticamente inmediata (entre 10 y 45s), mientras que en las muestras DLC-S/H y DUP-S/H no presentaron deposición alguna transcurridos los 6 min.

4. 3. 3. Inmersión en HCl

En la prueba de inmersión en HCl se obtuvieron las siguientes pérdidas de masas totales expresadas en la Tabla 3. Además se graficó la pérdida de masa diaria, obteniendo así la Fig. 4.

Tabla 3 Pérdidas de masa en HCl

Probetas	P	N	Soft		Hard	
			DLC	DUP	DLC	DUP
Pérdida [mg]	35,4	90,9	18,4	30,2	36,5	86,7

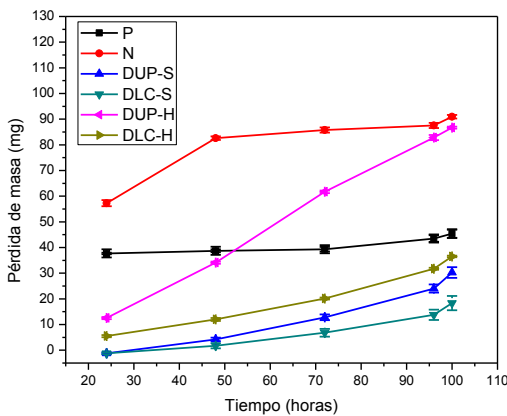


Figura 4 Pérdida de masa en HCl

Las probetas DUP-S y DLC-S presentaron la menor pérdida de masa. Las muestras DUP-H inicialmente presentan un retraso en la corrosión con respecto a las muestras patrones y nitruradas, pero al final del ensayo la pérdida de masa resultó similar. Esto podría deberse a que el ácido penetra en los recubrimientos a través de sus defectos y alcanza la superficie nitrurada.

Probablemente, en las muestras DLC-H se produzca un fenómeno similar, sin embargo la pérdida de masa resulta menor puesto que el acero inoxidable sin nitruración presenta un mejor comportamiento a la corrosión en este medio que la muestra nitrurada. Esto se debe a que la presencia de nitruros de cromo reduce el cromo en solución para formar el óxido pasivante.

5. Conclusiones

Los resultados de las pruebas de adhesión, desgaste y coeficiente de fricción nos indicaron que la nitruración previa a la deposición mejora la adhesión de la película de DLC, ya que genera una superficie más rígida para la sustentación de la misma. Además, se aprecia que las películas de DLC disminuyen en gran medida el coeficiente de fricción.

Los recubrimientos Soft, al poseer una dureza más baja, presentan mayor desgaste que las películas Hard. Los resultados de los ensayos de corrosión mostraron que las películas de DLC presentan una excelente resistencia a la misma en ambientes salinos. Esta mejora en la resistencia a la corrosión se observó de igual manera en los ensayos de Sulfato de cobre.

Sin embargo, los ensayos en ambientes ácidos indicaron un comportamiento curioso a analizar: la nitruración deteriora la resistencia a la corrosión, las películas de DLC Soft mejoran la misma, mientras que los recubrimientos Hard sólo retrasan la evolución del proceso de corrosión.

Agradecimientos

Al Prof. Vladimir Trava-Airoldi del INPE, Brasil, por la deposición de los recubrimientos DLC Hard. Al Prof. Daniel Heim de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Austria por la deposición de los recubrimientos DLC Soft. A la Dra. Beatriz Halac (CAC-CNEA) por los análisis Raman.

Referencias

[1] Y-t. Xi, D-x. Liu, D. Han. *Surface and Coatings Technology* **202** (2008), 2577–2583.
 [2] A. Grill. *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), 428-434.
 [3] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **72** (2005), 1-13.
 [4] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen, K. Holmberg. *Wear* **249** (2001), 260-266.



Caracterización de aleaciones de CuAlMn fabricadas en horno de arco

D. Velázquez

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Tandil, Bs. As, Argentina.
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

diegovelazquez@conicet.gov.ar

Director: R. Romero

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Tandil, Bs. As, Argentina.
Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA).

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

Las aleaciones de CuAlMn pertenecen a la familia de las denominadas "aleaciones con memoria de forma" (SMA), propiedad que está vinculada con su transformación martensítica. En el rango de composiciones de interés, la estructura estable a altas temperaturas, fase β , es cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Por enfriamiento lento por debajo del rango de estabilidad, la aleación se descompone en fases de equilibrio. Sin embargo, la fase bcc puede retenerse en forma metaestable por templado. En ese caso, sufre dos transiciones de orden (manteniendo estructura tipo bcc) $A_2 \rightarrow B_2$, y $B_2 \rightarrow L_{21}$. Si se continúa enfriando, se induce una transformación martensítica (no difusiva), a una temperatura que depende fuertemente de la composición, y por lo tanto puede ser utilizada para monitorear si una aleación fabricada tiene la composición deseada.

En este trabajo, se fabricaron y caracterizaron aleaciones de CuAlMn de dos composiciones de interés, utilizando un horno de arco fabricado en el Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT).

Es conocido que la fabricación de aleaciones que contienen manganeso (Mn) es dificultosa, debido a su alto punto de fusión y a su elevada presión de vapor. Además, el Mn a alta temperatura reacciona fácilmente con los materiales típicamente utilizados para construir crisoles o cápsulas, formando diferentes compuestos. Por otro lado, en la fundición por arco se presentan dificultades para evitar la volatilización, por lo cual es muy importante tanto la elección del electrodo utilizado, como el ajuste de los parámetros de la fuente, la refrigeración, y la disposición espacial de los materiales puros dentro del crisol de cobre.

Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se determinaron las temperaturas críticas de la transformación martensítica y de orden para cada una de las composiciones.

Utilizando Microscopía Óptica (MO), con un sistema calefactor acoplado, se determinó la presencia de fase martensita a distintas temperaturas.

Palabras clave: Cu-Al-Mn, aleaciones con memoria de forma, fundición por arco, transformación martensítica

Keywords: Cu-Al-Mn, shape memory alloys, arc melting, martensitic transformation

1. Introducción

El sistema Cu-Al-Mn pertenece a la relativamente numerosa familia de aleaciones con memoria de forma (SMA) de base Cobre. La estabilidad de fases de estos sistemas de aleaciones están principalmente determinados por la concentración electrónica (e/a) [1], que se determina a partir de las concentraciones atómicas y del aporte de electrones a la banda de conducción. En este caso [2]:

$$e/a = C_{Cu} + 3C_{Al} + C_{Mn} \quad (1)$$

El fenómeno de memoria de forma está vinculado a su transformación martensítica, que tiene lugar en la fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc), denominada habitualmente fase β , cuando la misma es retenida en forma metaestable por tratamiento térmico adecuado desde la región donde es estable. En el proceso de enfriamiento, las muestras sufren dos transiciones de orden: de bcc desordenada a orden en primeros vecinos, $A_2 \rightarrow B_2$ a una temperatura $T_{A_2 \rightarrow B_2}$, y de

$B_2 \rightarrow L_{21}$, orden en primeros y segundos vecinos, a la temperatura $T_{B_2 \rightarrow L_{21}}$. Si se continúa enfriando, evitando la descomposición, tiene lugar la transformación martensítica (TM). Esta es una transición de fase sólido-sólido de primer orden, la cual posee una temperatura de equilibrio denominada T_0 que se determina a partir de las temperaturas de inicio de la fase martensita (M_s) y de final de la fase austenita (A_f) de la siguiente manera:

$$T_0 = \frac{A_f + M_s}{2} \quad (2)$$

Mediante esta transformación, para $e/a < 1,46$, la muestra pasa de una estructura L_{21} a una ortorrómbica denominada 18R.

La temperatura T_0 es fuertemente dependiente de la composición, y se han obtenido expresiones para su dependencia con la concentración de los elementos que componen la aleación [2]. De esta manera, puede fabricarse una aleación de manera que su transformación martensítica se encuentre en un rango

de temperaturas determinado variando la composición, y al mismo tiempo puede verificarse que la aleación tenga la composición deseada *a priori*, comparando con las temperaturas críticas determinadas a través de medidas experimentales.

Por otro lado, la transformación martensítica tiene asociado un cambio de entropía ΔS . Está bien establecido [1] que el origen de ΔS no es configuracional ya que la transformación ocurre sin difusión, sino que es principalmente vibracional, vinculado al cambio de estructura cristalina que tiene lugar durante la misma. Asimismo, el valor de ΔS brinda información sobre la fracción en volumen que transforma, y por lo tanto sobre la homogeneidad de la aleación.

Es conocido que la fabricación de aleaciones que contienen manganeso (Mn) es dificultosa, debido a su alto punto de fusión y a su elevada presión de vapor (tabla 1) [3]. Además, el Mn a alta temperatura reacciona fácilmente con los materiales típicamente utilizados para construir crisoles o cápsulas, formando diferentes compuestos.

Tabla 1. Propiedades de los elementos puros utilizados para fabricar la aleación. PA es el peso atómico, T_f la temperatura de fusión y P_v la presión de vapor. [3]

Elemento	P.A. (UMA)	T_f (K)	P_v : 10Torr (K)	Estructura Cristalina
Cu	63,54	1356	1870	FCC
Al	26,98	933	1780	FCC
Mn	54,94	1517	1510	BCC

Por otro lado, en la fundición por arco se presentan dificultades para evitar la volatilización, por lo cual es muy importante tanto la elección del electrodo utilizado, como el ajuste de los parámetros de la fuente, la refrigeración, y la disposición espacial de los materiales puros dentro del crisol de cobre.

Según la bibliografía, el método más utilizado para la fabricación de estas aleaciones es mediante horno de inducción con atmósfera de argón (Ar) utilizando crisol de alúmina [4–7].

Dado que en este caso no pueden utilizarse recipientes de cuarzo para la preparación de las muestras en horno resistivo, debido a que reacciona con el Mn, y que no contamos con horno de inducción en nuestro laboratorio, es interesante evaluar la factibilidad de fabricar muestras utilizando un horno de fundición por arco que fue fabricado íntegramente en el IFIMAT a relativamente bajo costo.

2. Metodología

Se utilizó un horno de arco construido en el Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) a partir de materiales de bajo costo y de fácil acceso en comercios convencionales.

El mismo cuenta con una cámara de vacío, dentro de la cual se encuentra un crisol de cobre refrigerado por agua, y anexada a la tapa cuenta con una torcha también refrigerada por agua donde se coloca el electrodo (figura 1), cuya altura es regulable permitiendo adaptarla a la cantidad de aleación que se

desea fundir. Se utilizó una fuente de alimentación de corriente continua (DC) con tecnología inverter comúnmente utilizada para soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) y un electrodo de Tungsteno. Luego de varias pruebas, la corriente se fijó en 40 A, que resultó ser la más adecuada para realizar una fundición relativamente lenta y controlada, minimizando la pérdida de material.



Figura 1: Horno de arco utilizado en este trabajo. Pueden verse indicados algunos de los componentes principales

Para la fabricación de la aleación se partió de materiales de pureza 99,99% a los cuales se les realizó una limpieza que consistió, para cada caso, de:

- **Cobre:** Se sumergió durante unos 2 minutos en una solución al 50% de HNO_3 .

- **Manganeso:** Se sumergió en una solución de 200 ml de Acetona y 2 ml de HNO_3 , y se realizó ultrasonido durante 10 minutos mientras estaba sumergida.

- **Aluminio:** Se sumergió durante 5 minutos en una solución de hidróxido de sodio y agua.

Luego se pesaron las cantidades correspondientes de cada elemento para obtener la composición deseada utilizando una balanza con precisión en la décima de mg. Teniendo en cuenta el tamaño del crisol del horno, se prepararon aproximadamente 15 g de aleación. Para verificar que no ocurra una pérdida de material, se pesa la aleación antes de comenzar y al terminar la fundición.

Tabla 2. Composición de la aleación fabricada.

Elemento	%wt.	%at.	e/a
Cu	81,29	70,24	
Al	10,68	21,73	1,43
Mn	8,03	8,02	

Posteriormente, se colocaron los elementos puros en el crisol de cobre del horno, colocando el manganeso por encima del aluminio, y situando el cobre por encima de ambos. Esta disposición resultó ser la más eficiente para lograr un pegado de los materiales en la primera fundición, y para evitar la volatilización del manganeso. Una vez colocados los elementos puros, se produce vacío dentro de la cámara y se inyecta Argón hasta alcanzar una presión de 20 cm de Hg (0,26 atm, 200 Torr), procedimiento por el cual se logró obtener un arco

estable y fácilmente dirigible mediante el movimiento de la torcha.

Con el fin de obtener una aleación homogénea, se realizó un total de 8 re-fundiciones, volteando verticalmente el material luego de cada una de ellas. Luego se realizó un solubilizado a 973 K durante 48 horas.

La aleación terminada tiene aspecto de “botón” debido a la forma del crisol del horno, tal como puede verse en la figura 2.

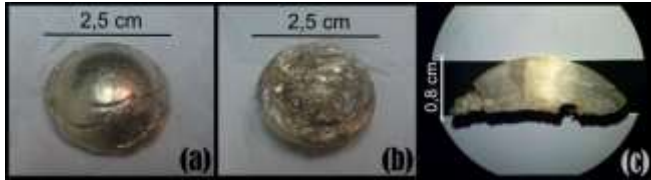


Figura 2: Fotografía de los botones obtenidos luego de la fundición.

Para la caracterización de la aleación, se cortaron muestras de aproximadamente 5mm de lado y 1,5 mm de alto a las cuales se les realizó un tratamiento térmico previamente a realizar cada ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica (MO). El mismo consistió en solubilizar la muestra durante al menos 15 minutos a 973 K, templar en agua a temperatura ambiente (~290 K) y envejecer a temperatura ambiente durante 24 h para eliminar vacancias retenidas por templado.

Los ensayos de DSC se realizaron a velocidad de barrido constante de 10 K/min.

Para MO, se realizó pulido mecánico hasta pasta de diamante de 3 μm, seguido de pulido electroquímico realizado aplicando una tensión de 10 V durante 3 s en una solución de 25 g de CrO₃ + 100 ml de HPO₄.

3. Resultados y Discusión

A partir de los registros del peso previo y posterior a la fundición, se determinó un ΔPeso ~ 3 ‰, el cual es un valor aceptable si se lo compara con la variación registrada para otros métodos de fundición. Lamentablemente es difícil discriminar qué material es el que se pierde durante el proceso, aunque evidentemente afecta la composición final de la aleación. Más adelante se tratará este punto más en detalle.

En la figura 2 (c) se muestra una fotografía de la sección transversal del botón obtenido por fundición de arco atacado con HNO₃ al 50% para revelar borde de grano. En la misma puede apreciarse que el mismo se presenta homogéneo y sin poros.

En la figura 3 se muestra el termograma obtenido a bajas temperaturas, previa sustracción de la línea de base mediante software. Pueden apreciarse las señales de la transformación y la re-transformación martensítica. De acuerdo a la suavidad de las señales y a la baja histéresis que presenta el ciclo, se comprueba que, según lo esperado para el valor de e/a de la composición deseada, la misma transforma a martensita 18R [8]. En la tabla 3 se presentan las

respectivas temperaturas críticas, la temperatura de equilibrio, el cambio de entalpía y el cambio de entropía.

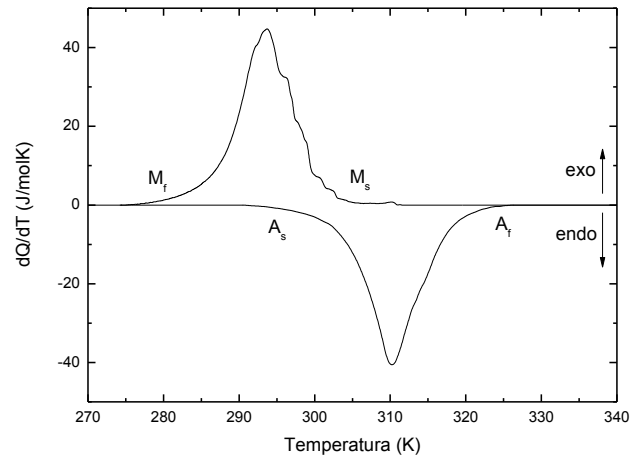


Figura 3: Termograma obtenido para la aleación a bajas temperaturas. Se aprecian las señales de la transformación β→M y M→β y se indican las temperaturas críticas.

Tabla 3. Temperaturas y energías asociadas a la transformación martensítica.

M _s (K)	M _f (K)	A _s (K)	A _f (K)	T ₀ (K)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/molK)
301	285	300	318	309.5	395	1,27

El valor determinado para la temperatura de equilibrio es cerca de 50 K más alto que el esperado según la expresión propuesta por Prado et al. [2], sin embargo, considerando la dispersión de los valores reportados en la bibliografía es un valor aceptable.

Por otro lado, si asumiéramos que todo el material que se pierde durante el proceso fuera Al o Mn, los valores se acercan hasta ~ 30 K y ~ 40 K respectivamente, mientras que si el material perdido fuera Cu los valores se alejan aún más. Este breve análisis no explica la diferencia en temperaturas, pero brinda una noción de cómo afecta a la composición final la pérdida de aleantes durante la fundición.

La magnitud calculada de ΔS está en muy buen acuerdo con los valores reportados anteriormente para concentraciones electrónicas similares [8]. Como se mencionó anteriormente, el valor de ΔS refleja la fracción en volumen que transforma a martensita, brindando por lo tanto información respecto de la homogeneidad de la muestra. A partir del valor determinado, podemos considerar que la aleación obtenida es homogénea.

En la figura 4, se muestra el termograma para altas temperaturas, donde pueden apreciarse las temperaturas correspondientes a las dos transiciones de orden en primeros y segundos vecinos, resultando las mismas T_{A2→B2} = 770 K, y T_{B2→L21} = 761 K, respectivamente. Según los diagramas de fases metaestables reportados en la bibliografía [7,8], los valores obtenidos son similares para concentraciones similares a la de este trabajo.

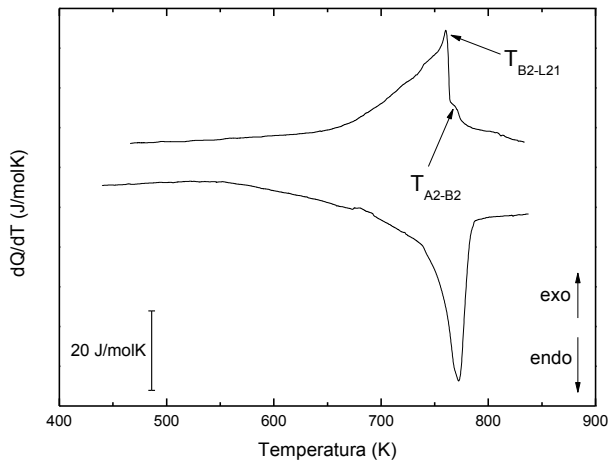


Figura 4: Termograma obtenido para la aleación a altas temperaturas. Se aprecian las señales correspondientes a las dos transiciones de orden.

De los resultados obtenidos se deduce que el método utilizado en el presente trabajo para la fabricación de las aleaciones de Cu-Al-Mn es adecuado, pudiendo incluso mejorarse si se estudia en mayor detalle la pérdida de aleantes durante el proceso.

Agradecimientos

Quiero agradecer muy especialmente a los técnicos Osvaldo Toscano y Emanuel Portalez por su ayuda para la concreción de este trabajo, desde la construcción y puesta a punto del horno, realizada íntegramente en el taller del IFIMAT, hasta su acompañamiento para descifrar la mejor forma utilizarlo para fabricar este tipo de aleaciones.

Referencias

- [1] M. Ahlers. *Prog. Mater. Sci.* **30** (1986), 135–186.
- [2] M. O. Prado, P. M. Decorte. *Scr. Metall. Mater. Mater.* **33** (1995), 877-883.
- [3] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, W. M. Haynes, Taylor and Francis Group (ed.), 95^o edición (2014).
- [4] L. Afanasieva, T. Breczko, D. Bykov, A. Zalyotov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **20** (2009), 107-111.
- [5] M. L. Z. Blazquez, C. Lopez del Castillo, C. Gomez. *Metallography* **23** (1989), 119-133.
- [6] M. Bouchard, G. Thomas. *Acta Metall.* **23** (1975), 1485-1500.
- [7] R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida. *J. Alloys Compd.* **266** (1998), 191-200.
- [8] E. Obradó, L. Mañosa, A. Planes. *Phys. Rev. B* **56** (1997), 20-23.

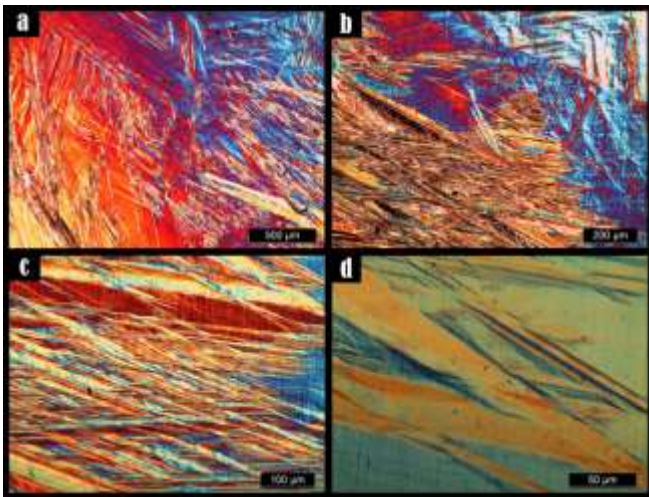


Figura 5: Micrografías obtenidas utilizando diferentes aumentos.

En la figura 5 se observan microscopías ópticas obtenidas con diferentes aumentos a una temperatura de 285 K. Los colores se deben al uso de la combinación de luz polarizada e interferómetro.

En las mismas se puede observar la textura típica de la fase martensita, fase que corresponde a la aleación a esa temperatura. En la figura 5d se percibe con claridad la presencia de variantes autoacomodantes de martensita 18R.

4. Conclusiones

Se consiguió fabricar una aleación de Cu-Al-Mn de la composición deseada, utilizando un horno de arco fabricado en el IFIMAT.

Se caracterizó su transformación martensítica, determinando tanto las temperaturas críticas como el cambio de entropía asociado a la transformación, el cual indicó que la aleación obtenida fue homogénea.

Se determinaron las temperaturas de orden, las cuales resultaron estar en muy buen acuerdo con los valores reportados en la bibliografía.

Influencia del estado de orden sobre la transformación martensítica en Cu-Al-Ni

S. Estevez Areco

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
Tandil, Argentina.

santi.ea90@gmail.com

Directores: R. Romero⁽¹⁾, M. Stipich⁽²⁾

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
Tandil, Argentina.

⁽¹⁾ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CICIPBA.

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina (CONICET).

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

En el presente trabajo se estudia la influencia del estado de orden sobre la transición espontánea $M \rightarrow \beta$ en aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni. La composición de las muestras estudiadas fue elegida de manera que la concentración electrónica por átomo e/a sea aproximadamente 1.52. Se presenta una caracterización completa de las diferentes aleaciones utilizadas. Mediante calorimetría diferencial de barrido, se evalúa la temperatura A_s de transición espontánea $M \rightarrow \beta$ en función de la temperatura del templado T_q , comprendida entre 1073 K y temperatura ambiente. Se observa que A_s se mantiene constante para valores de T_q altos, pero sufre un aumento brusco cuando T_q se encuentra próxima a la temperatura de transición de orden a segundos vecinos, manteniéndose aproximadamente constante para T_q más bajas. Los resultados muestran que el aumento en A_s es proporcional al contenido de Ni de la aleación.

Palabras clave: transformación martensítica, grado de orden.

Keywords: martensitic transformation, degree of order.

1. Introducción

Las denominadas *aleaciones con memoria de forma* presentan ciertas propiedades mecánicas y térmicas que las hacen interesantes desde el punto de vista tecnológico, tales como memoria de forma y pseudoelasticidad. Entre las aleaciones con memoria de forma, el interés de las Cu-Al-Ni reside en que pueden ser utilizadas hasta temperaturas del orden de 473 K, a diferencia de otras aleaciones con memoria de forma, tales como Cu-Zn-Al y Ni-Ti, cuyo límite máximo de temperatura de trabajo ronda los 373 K.

Las propiedades mecánicas y térmicas mencionadas previamente están asociadas puntualmente a la transición martensítica, transformación de fase no difusiva y de primer orden entre la fase metaestable β y la fase martensita M. En aleaciones base Cu, la fase β puede ser retenida en forma metaestable mediante un enfriamiento adecuado desde altas temperaturas. Durante dicho enfriamiento, la fase β sufre dos transiciones de orden sucesivas que, para aleaciones Cu-Al-Ni, han sido identificadas como $A2 \rightarrow B2$ la primera y $B2 \rightarrow L2_1$ la segunda.

En este trabajo se estudiaron aleaciones Cu-Al-Ni de composición ligeramente diferente y la influencia del estado de orden sobre la transición $M \rightarrow \beta$.

2. Metodología

2.1. Experimental

Las aleaciones fueron fabricadas a partir de materiales de pureza comercial, en un horno de arco provisto de un electrodo de W-2%Th, bajo atmósfera parcial de argón. Durante la fundición se puso especial énfasis en la relación entre la corriente de trabajo y la refrigeración de la cámara. Una vez fundidos, los lingotes fueron enfriados al aire dentro de la cámara y luego sometidos a un homogeneizado de hasta 48 h a 1073 K. La composición química de las muestras, que se detalla en la Tabla 1, se calculó de manera tal de obtener una concentración electrónica por átomo (e/a) constante, cercana a la de la máxima estabilidad de la fase β , siendo:

$$e/a = C_{Cu} + 3 C_{Al} + 0.6 C_{Ni} \approx 1.52, \quad (1)$$

donde C_i indica la concentración atómica del elemento i .

Tabla 1. Composición química de las muestras estudiadas, base Cu, en % en peso (% atómico)

Muestra	C_{Al}	C_{Ni}
1	13.20 (26.30)	3.80 (3.48)
2	13.52 (26.83)	4.48 (4.09)
3	13.72 (27.15)	5.08 (4.62)

Luego del homogeneizado las muestras a analizar fueron cortadas del lingote utilizando una sierra de disco diamantado de baja velocidad Isomet.

Se realizaron mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) entre 250 K y 930 K utilizando un calorímetro Rheometric Scientific DSC SP y un calorímetro Setaram DSC Evo 131 DC, según el rango de temperaturas a cubrir. Para DSC se utilizaron muestras en forma de placas de $\approx 5 \text{ mm}^2$ de área y $\approx 1 \text{ mm}$ de espesor, y con un peso de $\approx 50 \text{ mg}$.

Se realizaron ensayos de resistometría eléctrica (RE) utilizando un generador de corriente Keithley 220 para hacer circular una corriente de 100 mA a través de la muestra, y un nanovoltímetro Keithley 182 para medir la caída de potencial en la muestra. Para estas experiencias se utilizó el método de las 4 puntas, añadiendo los terminales y la termocupla a la muestra mediante soldadura de punto. En este caso, las muestras consistieron en barras de alrededor 30 mm de longitud y de sección cuadrada de $\approx 2 \text{ mm}^2$.

En todos los casos, inmediatamente previo a cada ensayo las muestras fueron homogeneizadas durante 20 min a 1073 K y posteriormente templada en una mezcla de hielo y agua. En lo que sigue, a este tratamiento se lo denominará *tratamiento térmico base*. En los ensayos para estudiar el efecto del templado, luego del homogeneizado a 1073 K durante 20 min, la muestra se retiró del horno y se le permitió enfriar al aire hasta una temperatura T_q , desde donde se la templó en una mezcla de agua con hielo.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de las muestras

De acuerdo a la composición y al tratamiento térmico recibido, las muestras se encuentran en fase martensítica a temperatura ambiente. La microestructura típica observada se presenta en la Figura 1.

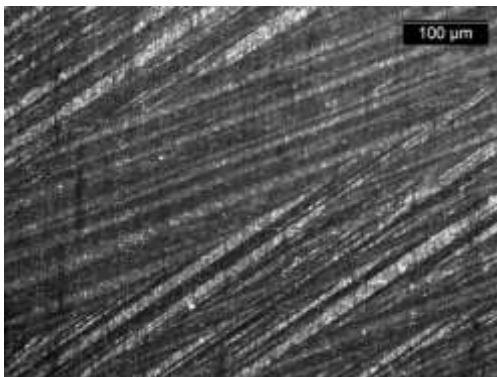


Figura 1. Microestructura martensítica típica de las muestras estudiadas.

Los termogramas, obtenidos a una velocidad de calentamiento a 10 K/min, se presentan en la Figura 2. El conjunto de señales térmicas obtenido es similar para todas las muestras, por lo que sólo se indican para la aleación 2. El pico endotérmico observado a temperaturas más bajas corresponde a la transición $M \rightarrow \beta$. Con el aumento de la temperatura, se observa una señal exotérmica a alrededor de 560 K, que es muy

extendida en temperatura. De acuerdo a [1,2,3], esta señal es atribuida a la formación en la fase metaestable β de precipitados γ_2 . En el caso del presente trabajo, se comprobó que existe un aumento de la extensión en temperatura del evento (2) de aproximadamente 35 K entre las muestras 1 y 3.

Las señales endotérmicas (3) y (4) están asociadas a las transiciones de orden en la fase β $L2_1 \rightarrow B_2$ y $B_2 \rightarrow$ fase β desordenada, respectivamente.

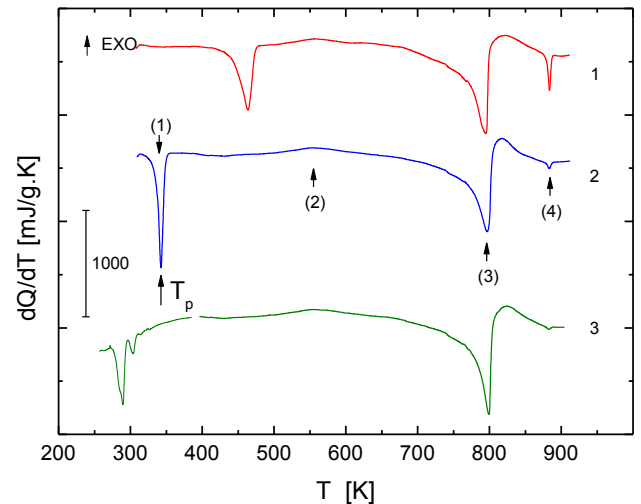


Figura 2. Termogramas obtenidos; el número corresponde a la muestra estudiada, según la Tabla 1

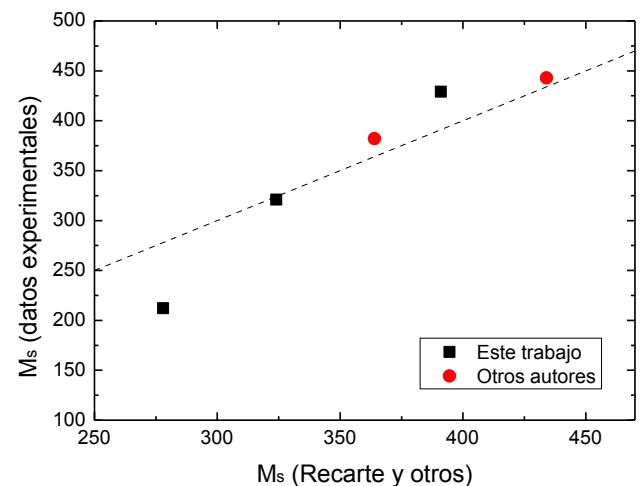


Figura 3. Temperaturas críticas de transformación $M \rightarrow \beta$ determinadas experimentalmente (●, este trabajo; ▲, obtenidas de [5]) vs valores según Ecuación (2). La línea punteada representa la recta del ajuste (pendiente uno).

Para todas las muestras en estudio se observa que la retransformación de martensita a β se produce de forma suave y continua que, de acuerdo a [4], se corresponde a una transformación de fase del tipo $18R \rightarrow \beta$. Teniendo en cuenta este aspecto, las temperaturas críticas de transformación a martensita M_s para muestras homogeneizadas a 1173 K durante 1200 s y templadas en una mezcla de hielo y agua podrían ser estimadas según [4] a partir de:

$$M_s = 2433 - 169.9 C_{Al} - 19.1 C_{Ni} \quad (\% \text{ en peso}). \quad (2)$$

En este trabajo, las temperaturas de transformación se estimaron unos 15 K debajo de las temperaturas de retransformación A_s medidas por calorimetría. En la Figura 3 se grafican los valores de M_s obtenidos en este trabajo (\bullet) junto a los valores obtenidos de [5] (\blacktriangle) en función de los valores calculados utilizando la Ecuación (2). En este gráfico, los datos calculados estarán de acuerdo con los experimentales si los puntos se encuentran sobre la recta con pendiente uno: se observa que la Ecuación (2) ajusta de manera razonable los datos calculados, aunque la relación planteada no parece ser la más adecuada.

Sobre la muestra 2 se determinó mediante RE la temperatura límite de estabilidad de la fase β (T_β). En la Figura 4 se comparan la curva RE con la derivada de la señal de RE (dRE/dT) y con la señal DSC obtenida para la misma muestra. Como se observa en la señal resistométrica, por encima de T_β no se produce ningún evento térmico, dentro del rango de sensibilidad propio de la técnica. Además, la relación RE vs Temperatura es prácticamente lineal, como corresponde a una aleación en el rango de temperaturas donde no hay transiciones de fase. Esto justifica la elección de la temperatura de homogeneizado de 1073 K del tratamiento térmico base para todas las experiencias.

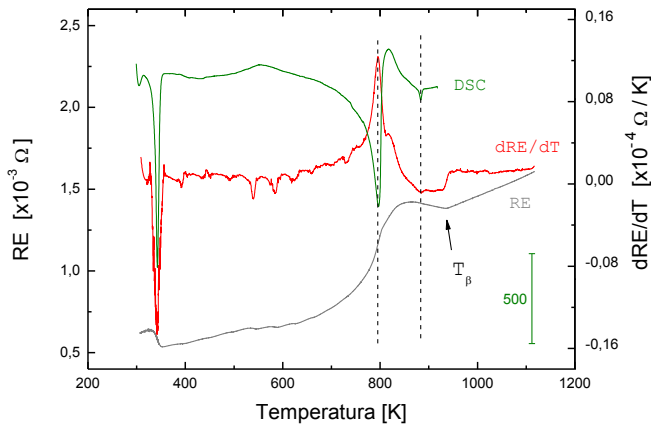


Figura 4. Determinación de la temperatura límite de estabilidad de la fase β mediante resistometría eléctrica (RE); a modo de comparación, se presenta también la derivada dRE/dT y la señal DSC para la misma muestra.

La Figura 4 también sugiere que los procesos de desorden podrían estar desarrollándose en simultáneo con otro tipo de evento térmico: a partir de ≈ 750 K la señal de RE presenta un aumento suave de pendiente, el cual se revela en la curva dRE/dT como un apartamiento de la línea de base. Este cambio sugiere el inicio de lo que, posiblemente, sería la precipitación de alguna fase estable. La señal calorimétrica parecería no discriminar este evento térmico de la transición $L_{21} \rightarrow B_2$, desarrollándose ambos procesos en simultáneo. Por otra parte, para aleaciones de composición eutécticoide y muestras con tratamientos térmicos similares, otros autores han estudiado la presencia de un evento térmico diferente, el cual para las composiciones estudiadas en este trabajo se desarrollaría en simultáneo con la transición $L_{21} \rightarrow B_2$ [2,5].

Lo anterior podría sugerir que las temperaturas de orden se determinan sobre una fase matriz que tiene una composición química ligeramente distinta a la fase β original. Sin embargo, los valores obtenidos muestran un razonable acuerdo con el modelo propuesto por [6] y son muy similares a los presentados en dicho trabajo para muestras de composición similar.

3.2. La influencia de la temperatura de templado sobre la transición martensítica

A modo de asegurar la homogeneidad entre los resultados, para estas experiencias se utilizó una muestra diferente, recién extraída del lingote, para cada temperatura de templado. El comportamiento de la temperatura de transición $M \rightarrow \beta$ en función de la temperatura T_q se presenta en la Figura 5. Como referencia, en la misma figura se incluyó la temperatura de ordenamiento L_{21} de cada muestra, obtenida de manera aproximada en la sección previa, para las muestras parcialmente descompuestas.

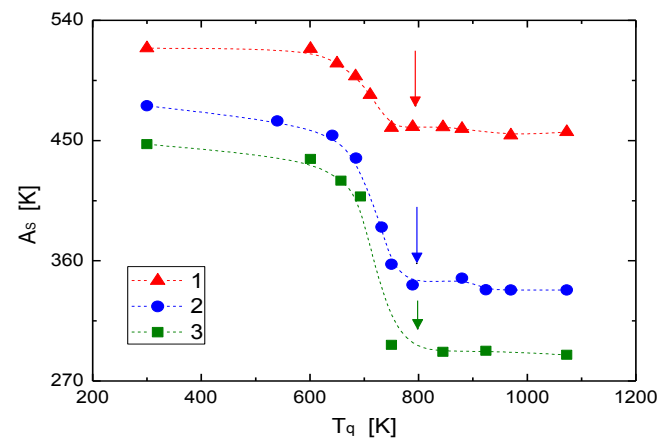


Figura 5. Cambio en A_s en función de la temperatura de templado. Las líneas son sólo ayuda visual.

Se observa el mismo comportamiento para todas las muestras: A_s es aproximadamente constante si el templado se realiza desde temperaturas mayores a $T_{L_{21}}$, y se observa un aumento brusco en A_s si la muestra es templada desde temperaturas menores a $T_{L_{21}}$. Resultados análogos han sido observados en aleaciones de composición similar ($e/a \approx 1.52$) en [7] y en [8] ($e/a \approx 1.55$), para muestras templadas en agua y en solución acuosa de NaOH a 263 K respectivamente. De acuerdo a [8] un enfriamiento rápido (templado) es insuficiente para retener el desorden a primeros vecinos, lo cual se ve reflejado en la Figura 6 a través del comportamiento de A_s . De la misma forma, muestras templadas desde T_q menores a $T_{L_{21}}$ presentarían un estado de orden mayor. La diferencia más notable entre el conjunto de datos presentados en la Figura 5 radica en que el aumento en A_s es diferente para cada una de las aleaciones estudiadas. En efecto, para la muestra 3 se produce un aumento $\Delta A_s \approx 140$ K, mientras que en la muestra 1 se observa un aumento $\Delta A_s \approx 60$ K. Junto con esto, el rango de temperaturas T_q dentro del que se produce dicho aumento es más amplio para las muestras con mayor contenido de Ni.

A partir de mediciones de ALCHEMI [8] se observó que, en la red Cu-Al-Ni, los átomos de Ni ocupan sitios preferenciales ricos en Cu independientemente del tipo de enfriamiento realizado. Además, mediante experiencias de rayos X [4] se determinó que los templados afectan principalmente el ordenamiento a segundos vecinos de átomos de Cu y de Al. Estos resultados permiten suponer que para $T_q < T_{L21}$ los corrimientos observados en las temperaturas de transición son producto del orden de pares Cu-Al a segundos vecinos [7].

El máximo valor de ΔA_s en función de la concentración atómica de Al se presenta en la Figura 6, donde se incluyó el valor de ΔA_s tomado de [7]. Los presentes resultados concuerdan claramente con las observaciones realizadas en las Referencias [7, 8, 9], confirmando que la magnitud del máximo valor de ΔA_s es debida al ordenamiento en segundos vecinos. Por otra parte, en la Figura 6 se observa que la amplitud del rango de temperaturas T_q donde se produce el cambio en ΔA_s , es proporcional a la concentración de Ni que modifica la cinética del proceso.

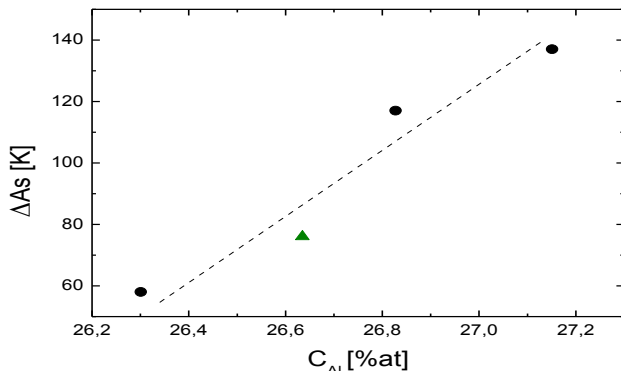


Figura 6. Máximo ΔA_s en función de la concentración atómica de Al. Los datos (\blacktriangle) son de [7]. La línea punteada es sólo ayuda visual.

4. Conclusiones

- Se fabricaron aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni de composición variable con $e/a \approx 1.52$, y se estudió la influencia del estado de orden sobre la transición espontánea $M \rightarrow \beta$.
- Se encontraron temperaturas de transición M_s similares a las obtenidas mediante la expresión propuesta en función de C_{Al} y C_{Ni} , aunque la relación planteada no parece ser la más adecuada.
- Se determinó por RE la temperatura T_β de máxima estabilidad de la fase β , a modo de corroborar la elección de la temperatura del tratamiento térmico de homogeneizado.
- Las temperaturas de orden-desorden obtenidas son del orden a las obtenidas por otros autores para aleaciones similares. Los resultados sugieren que los procesos de ordenamiento podrían evolucionar en simultáneo con un proceso de descomposición y disolución propuesto por otros autores.
- Se encontró que existe un corrimiento de la A_s con la temperatura de templado, producto de la diferencia del grado de orden alcanzado durante el enfriamiento.

- Se observó que el corrimiento de A_s como función de T_q , así como la cinética de reordenamiento, dependen de la composición química del material.

Agradecimientos

El presente trabajo contó con el apoyo financiero de CONICET, ANPCYT, SECAT-UNCentro y CICPBA. También se agradece a los Sres. O. Toscano y E. Portalez por su colaboración en la fabricación de las muestras.

Referencias

- [1] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, A. Ibarra, M. L. Nó, J. San Juan. *Mater. Sci. Eng A* **378** (2004), 238-242.
- [2] H. Cheniti, M. Bouabdallah, E. Patoor. *J. Alloys Compd.* **476** (2009), 420-424.
- [3] M. Bouabdallah, G. Baguenane-Benalia, A. Saadi, H. Cheniti, J.C. Gachon, E. Patoor. *J. Therm. Anal. Calorim.* **112** (2013), 279-283.
- [4] V. Recarte, R. B. Pérez-Saéz, E. H. Bocanegra, M. L. Nó, J. San Juan. *Mater. Sci. Eng.* **273-275** (1999), 380-384.
- [5] M. Bouabdallah, G. Cizeron. *J. Therm. Anal. Calorim.* **68** (2002), 951-956
- [6] V. Recarte, O. A. Lambri, R. B. Pérez-Saéz, M. L. Nó, J. San Juan. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 3513-3515.
- [7] E. Cingolani, J. Van Humbeeck, M. Ahlers. *Metall. Mater. Trans. A* **30** (1999), 493-499.
- [8] Y. Nakata, T. Tadaki, K. Shimizu. *Mater. T. JIM* **31** (1990), 652-658.
- [9] Y. Nakata, T. Tadaki, K. Shimizu. *T. Jpn. I. Met.* **26** (1985), 646-52.



Propiedades mecánicas de una aleación Al-Zn-Mg-Cu con envejecimiento natural

S. Jodra

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Pcia. de Buenos Aires (UNCentro), Tandil, Argentina. CONICET.

jodras@exa.unicen.edu.ar

Directora: A. Cuniberti

IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Tandil, Argentina. CONICET.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Las aleaciones base aluminio Al-Zn-Mg-Cu responden favorablemente al endurecimiento por precipitación, alcanzando muy buenas relaciones entre resistencia mecánica y densidad. En este trabajo se analiza el envejecimiento natural de una aleación comercial AW-7075 (Alcoa Europa), conformada plásticamente (laminado) a escala industrial, con un alto grado de anisotropía. Se presentan resultados experimentales referentes al envejecimiento y propiedades mecánicas, obtenidos mediante determinaciones de microdureza, ensayos de tracción y compresión.

Palabras clave: Al-Zn-Mg-Cu, propiedades mecánicas, envejecimiento natural.

Keywords: Al-Zn-Mg-Cu, mechanical properties, natural aging.

1. Introducción

Las aleaciones comerciales termoenvejecibles base aluminio de la serie 7000, Al-Zn-Mg, sustituyen a los aceros en muchos casos; empleándose actualmente en los sectores aeronáutico, automotor, industria deportiva, etc. La ventaja relativa es su baja densidad y alta resistencia mecánica, y la principal desventaja es la propensión de fractura en borde de grano que afecta la ductilidad. Estas aleaciones han sido objeto de estudio permanente desde hace décadas [1, 2] dada la variedad de fases metaestables que precipitan desde la solución sólida sobresaturada.

La secuencia de precipitación a temperatura ambiente puede ser enunciada como [3, 4]:

Solución sólida sobresaturada (SSS) → zonas Guinier-Preston I-II (GP).

Durante el envejecimiento a temperatura ambiente o envejecimiento natural (EN) se produce la formación de zonas GP coherentes y distribuidas uniformemente en la matriz. Las mismas crecen en radio e incrementan su fracción en volumen con la evolución del envejecimiento, siendo las responsables del endurecimiento por precipitación a temperatura ambiente [5,6].

Se conocen dos tipos de zonas GP (I-II). Las mismas están bajo estudio y no existe completo acuerdo al respecto. Algunos autores proponen que las zonas GP I se forman desde la temperatura ambiente hasta los 150°C independientemente de la temperatura de temple [7], mientras que las zonas GP II se forman templando desde temperaturas superiores a los 450°C y envejeciendo por encima de 70°C. Existirán entonces

únicamente zonas GP I en el envejecimiento a temperatura ambiente. Otros autores proponen que la descomposición de la SSS produce simultáneamente conglomerados de soluto que permiten la formación de zonas GP I y conglomerados ricos en vacancias que transforman en zonas GP II [8]. Ambos tipos de zonas GP se forman desde temperatura ambiente, con temperaturas de disolución de ~100°C para GP I y ~125°C para GP II.

Las zonas GP I-II son nanométricas, completamente coherentes con la matriz de aluminio y poseen una relación promedio Zn:Mg de 4:1 [1]. Las zonas GP I presentan una estructura cristalográfica tipo CuAuI con planos (200) ricos en Zn y en Mg dispuestos alternadamente. Las zonas GP II se presentan como capas ricas en Zn en planos {111}_{Al} [2,7].

En este trabajo se presentan resultados acerca del comportamiento mecánico de una aleación comercial AW-7075 durante la evolución del EN.

2. Metodología

El material corresponde a la aleación AW-7075 provista en forma de placa de 12 mm de espesor. La composición química de la aleación Al-Zn-Mg-Cu bajo estudio se muestra en la Tabla 1 y es dada por el reporte de ensayo de Alcoa Europe – Flat Rolled Products.

Tabla 1. Composición química AW 7075 (% en peso)

Al	Cu	Fe	Mg	Si	Zn	Zr	otros
89,62	1,6	0,13	2,47	0,08	5,81	0,01	0,27

El tratamiento de EN comprende el solubilizado durante 90 min a 480°C, temple en agua fría (2-5 °C) y envejecimiento durante diferentes tiempos (t_{EN}) a temperatura ambiente.

Ensayos de compresión, tracción y microdureza se llevaron a cabo para distintos t_{EN} para estudiar la influencia del EN sobre las propiedades mecánicas.

Para los ensayos de microdureza se utilizó un Microdurómetro Mitutoyo MVK-H1, la carga utilizada fue de 50 g con 10 segundos de aplicación a temperatura ambiente.

Los ensayos de compresión y tracción se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph DSS-10T-S a una velocidad de deformación de 0.5 mm/min.

Las probetas de compresión fueron prismas rectangulares con unos 30 mm² de base y 14 mm de altura.

Las probetas de tracción fueron planas con área (4.0x 1.2) mm² y 20 mm de longitud útil.

Para el análisis micrográfico se utilizó un microscopio óptico Rietchert MEF, la preparación metalográfica de las muestras se realizó con lijas abrasivas de SiC y un posterior pulido con pasta de diamante de 3 μm. Finalmente un ataque químico (7,5 ml HNO₃, 5 ml HCl, 2,5 ml HF, 35 ml H₂O) por inmersión durante 10 s.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la microestructura de un plano transversal a la dirección de laminación (DL). Las muestras de tracción y compresión tienen su longitud útil alineada con la dirección transversal (DT).

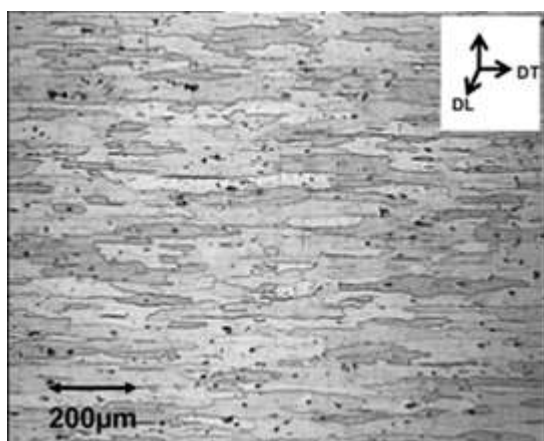


Figura 1. Micrografía en corte transversal a la dirección de laminación.

La micrografía muestra una marcada direccionalidad en los granos, estos fueron medidos y presentan un tamaño de (90 ± 8) μm en su dimensión mayor (DT) y (25 ± 1) μm en la menor (DN).

En la Figura 2 se presentan las curvas tensión-deformación ($\sigma - \epsilon$) para las probetas sometidas a tracción a diferentes t_{EN} . Alcanzada la tensión de fluencia ($\sigma_{0.2}$) comienza el campo plástico, este muestra una pendiente decreciente hasta la rotura donde se alcanza la tensión máxima (σ_{max}), es decir que la rotura se produce sin un decaimiento previo en la tensión.

Del análisis comparativo de las curvas se observa un progresivo aumento de la tensión con el t_{EN} .

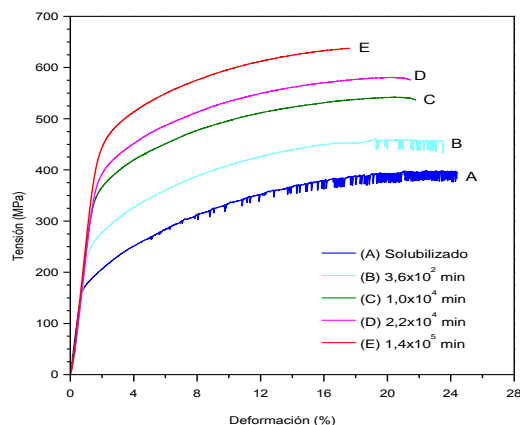


Figura 2. Curvas $\sigma - \epsilon$ en tracción para EN.

La evolución encontrada en las curvas experimentales para distintos t_{EN} muestra acuerdo con los reportes sobre envejecimiento natural de otros autores [9,10].

Las serraciones de la tensión en el campo de deformación plástica que se observan en la Figura 2 son características para estados tempranos de envejecimiento del material, su existencia podría deberse a la interacción entre átomos de soluto, vacancias y dislocaciones por un mecanismo tipo nubes de Cottrell [11]. Estas interacciones van desapareciendo en la medida que disminuyen las vacancias y el soluto forma zonas GP. Experimentalmente se encuentra una fuerte presencia de serraciones para el estado solubilizado, una interacción más débil para $t_{EN} = 360$ min, volviéndose inexistentes luego de 1440 min de EN.

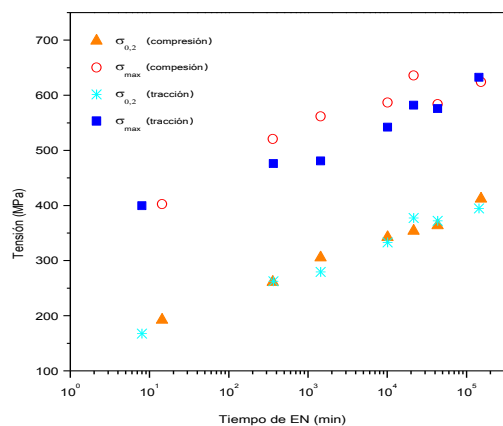


Figura 3. Tensión de fluencia y tensión máxima en tracción y compresión en función del tiempo de EN

De las curvas $\sigma - \epsilon$ obtenidas en tracción y en compresión a distintos t_{EN} se determinaron los valores

$\sigma_{0.2}$ y σ_{max} . La Figura 3 presenta los resultados obtenidos y permite apreciar la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo. Se encuentra que el crecimiento de las tensiones es aproximadamente lineal con el logaritmo del tiempo.

La respuesta del material para ambas condiciones de tensión no evidencia una diferencia apreciable.

Es de destacar que no se encuentra en la literatura estudios de propiedades mecánicas bajo compresión.

En la Figura 4 se comparan las tensiones de fluencia en tracción y compresión, cada punto corresponde a un mismo t_{EN} para ambos ensayos realizados entre 10 min y $1,4 \times 10^5$ min. Los datos muestran una relación que puede ser aproximada mediante una recta:

$$\sigma_{0.2}^{Tr} = (1,1 \pm 0,1)\sigma_{0.2}^{Compr} - (33 \pm 6)MPa \quad (1)$$

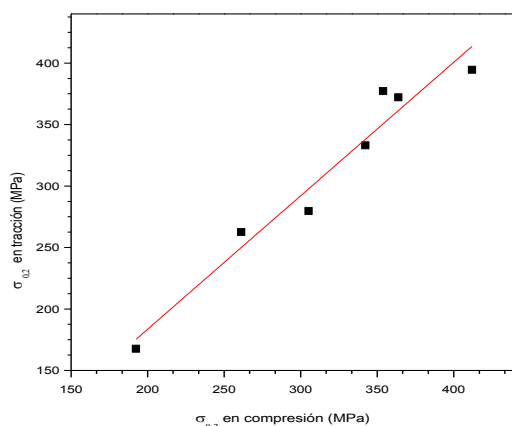


Figura 4. Tensión de fluencia

Se encuentra que la pendiente de la regresión lineal es próxima a 1, pudiendo concluir que la evolución de las tensiones de fluencia para los dos tipos de esfuerzos presenta la misma tasa de crecimiento, este comportamiento concuerda con lo observado en la Figura 3. La ordenada al origen toma un valor de (-33 ± 6) MPa indicando que el material presenta una tensión de fluencia levemente superior en compresión para cualquier t_{EN} .

Se compararon los valores de microdureza determinados para distintos t_{EN} con la tensión de fluencia bajo tracción, obteniendo la siguiente relación:

$$H_{\mu v} = (0.34 \pm 0,02)\sigma_{0.2}^{Tr} + (37 \pm 2)MPa \quad (2)$$

De la Ec. 2 se desprende que la evolución de las propiedades mecánicas durante el EN puede estudiarse también mediante microdureza ya que su evolución guarda una relación lineal con los valores $\sigma_{0.2}$ de los ensayos tensiles.

La Figura 5 muestra la evolución de la microdureza con el t_{EN} para tres aleaciones, la analizada en el presente trabajo y dos aleaciones de composiciones próximas [8,9]. Sus principales aleantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Principales aleantes de 3 aleaciones base Al (% en peso)

Aleación	Zn	Mg	Cu	Zr
A(este trabajo)	5,8	2,5	1,6	0,0
B [8]	5,5	2,0	2,2	0,1
C [9]	6,1	2,3	0,0	0,1

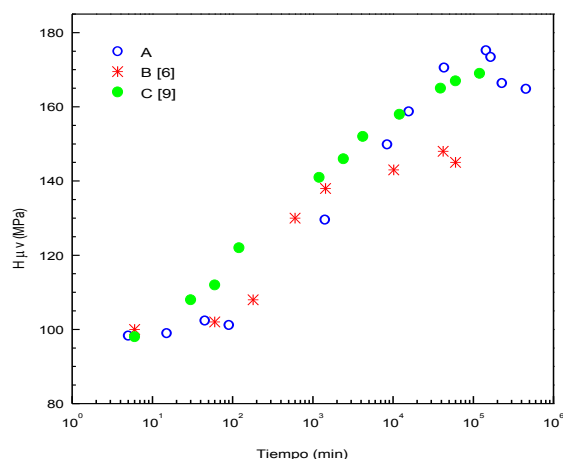


Figura 5. Evolución de la microdureza con el t_{EN} .

Los valores de microdureza de la muestra A se extienden a t_{EN} mayores que los estudiados por tracción y compresión pudiendo completar el análisis del envejecimiento. Encontramos un comportamiento creciente hasta los $1,4 \times 10^5$ min donde se encuentra el máximo de endurecimiento a temperatura ambiente, a partir del cual $H_{\mu v}$ comienza a decrecer posiblemente por la formación de otra fase. Este decaimiento en la dureza merece mayor estudio.

Del análisis comparativo de la evolución del endurecimiento con el t_{EN} se encuentra que las aleaciones A y C tienen comportamientos similares mientras que la aleación B tiene un endurecimiento notoriamente menor. Se puede inferir entonces que la concentración de Zn y de Mg (con menor presencia en B) es la responsable de tal comportamiento, alcanzándose un mayor endurecimiento en tanto aumente la concentración de estos elementos. El Cu no demuestra ser un elemento endurecedor ya que su presencia en B y ausencia en C no genera un efecto relevante.

No se puede realizar análisis alguno acerca del efecto del Zr en el EN.

El análisis comparativo guarda coherencia con la bibliografía donde se propone el Mg y Zn como los principales constituyentes de las zonas GP [1, 2, 7] y éstas como los elementos microestructurales responsables del endurecimiento a temperatura ambiente [5,10].

4. Conclusiones

-Las propiedades mecánicas evolucionan crecientemente con el envejecimiento natural hasta los $1,4 \times 10^5$ min donde alcanzan su máximo.

-La tensión de fluencia y la máxima crecen paralelamente durante el t_{EN} .

-La respuesta del material en el EN evoluciona de igual modo en tracción y en compresión siendo la resistencia en compresión levemente superior.

- La evolución de la microdureza guarda una relación lineal con los valores $\sigma_{0.2}$ de los ensayos tensiles.

-El endurecimiento por EN es mayor en las aleaciones que más Mg y Zn presenten dado que son los principales constituyentes de las zonas GP.

Agradecimientos

Agradezco al grupo de trabajo del IFIMAT por el acompañamiento en la realización del trabajo y al Sr E. Portalez por la preparación esmerada de las probetas para los ensayos mecánicos.

Referencias

- [1] M. Tiryakioglu, J. Staley, *Handbook of Aluminum Vol 1*, G. Totten, D. MacKenzie (ed.), Taylor y Francis (ed.), (2003).
- [2] Y. Murakami, *Materials Science and Technology Vol 8*, K. Matucha, VCH Publishers Inc. (ed.), (1995).
- [3] H. Degischer, W. Lacom, A. Zabra, C. Zabra. *Z. Metallkde.* **71** (1980), 231-238.
- [4] H. Löffler, I. Kovacs, J. Lendvai. *J. Mater. Sci.* **18** (1983), 2215-2240.
- [5] A. Deschamps, Y. Brechet. *Acta Mater.* **47** (1998), 293-305.
- [6] A. Deschamps, F. Bley, F. Livet, D. Fabregue, L. David. *Philos. Mag.* **83** (2003), 677-692.
- [7] L. Berg, J. Gjonnes, V. Hansen. *Acta Mater.* **49** (2001), 3443-3451.
- [8] D. Magalhaes, M. Hupalo. *Mat. Sci. Eng. A* **593** (2014), 1-7.
- [9] A. Deschamps, Y Bréchet. *Mat. Sci. Eng. A* **251** (1998), 200-207.
- [10] A. Leacock, C. Howe, D. Brown. *Mater. Des.* **49** (2013), 160-167.
- [11] J. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*. John Wiley y Sons Inc. (ed.), 2da. edición (1982).

Propiedades electrónicas y vibracionales de aleaciones β Cu-Al-Mn

A. Alés

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Tandil, Argentina.

alejandroales@gmail.com

Director: F. Lanzini

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Tandil, Argentina y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Las aleaciones β Cu-Al-Mn son de gran interés tecnológico debido a que presentan, por un lado, propiedades mecánicas asociadas a una transformación martensítica y, por otro, fenómenos magnéticos debidos a la interacción entre momentos magnéticos localizados en los átomos Mn. Para composiciones a lo largo de la línea $\text{Cu}_{3-x}\text{Al-Mn}_x$ se ha observado experimentalmente la presencia de un campo de dos fases a bajas temperaturas, donde las fases constituyentes tienen composiciones cercanas a Cu_3Al (paramagnética, con estructura DO_3) y a Cu_2AlMn (ferromagnética, estructura L2_1). La coexistencia de estas dos fases da lugar a fenómenos de superparamagnetismo y magnetoresistencia gigante.

En un trabajo previo se ha mostrado que, en el estado fundamental, la formación de este campo de dos fases puede ser atribuida a las propiedades magnéticas del material. En el presente trabajo se estudian las características vibracionales de aleaciones con composición a lo largo de la línea de interés. A partir de cálculos por primeros principios, se ha obtenido información sobre la dispersión de fonones, y las temperaturas de Debye correspondientes.

Aplicando el método de Debye-Grüneisen, se ha observado que existe una transición de fase para las composiciones intermedias: mientras que a bajas temperaturas es estable el campo de dos fases $\text{Cu}_3\text{Al} + \text{Cu}_2\text{AlMn}$, a temperaturas altas una única composición homogénea es estable. Esta situación se corresponde con el gap de miscibilidad reportado experimentalmente. Las temperaturas de descomposición de fases obtenidas mediante cálculo están en acuerdo con los valores experimentales.

Palabras clave: aleaciones Cu-Al-Mn, fonones, modelo de Debye, descomposición espinodal

Keywords: Cu-Al-Mn alloys, phonons, Debye model, spinodal decomposition

1. Introducción

La familia de aleaciones β Cu-Al-Mn pertenece a las aleaciones de Hume-Rothery y presentan diversas propiedades que le otorgan gran interés científico y tecnológico y han sido extensamente estudiadas en los recientes años. Una de las características más distintivas reside en las propiedades mecánicas que se derivan de la capacidad de memoria de forma, estando ésta asociada a una transformación martensítica. Además, presentan transformaciones de fase de orden-desorden, pseudoelasticidad, y diversas propiedades magnéticas [1-7].

Un hecho establecido en esta familia de aleaciones es que solamente los átomos de Mn presentan un momento magnético localizado y que las interacciones entre los pares Mn-Mn son del tipo RKKY [2, 8]. Además, se ha encontrado experimentalmente para la aleación estequiométrica Cu_2AlMn que los factores que alteran el orden químico ejercen una influencia directa sobre el comportamiento magnético, en particular sobre la temperatura de Curie [5]. Diversos trabajos han demostrado la existencia de un gap de miscibilidad en la línea de composiciones pseudobinaria $\text{Cu}_3\text{Al-Cu}_2\text{AlMn}$, donde, a bajas temperaturas existe una descomposición entre una fase de estructura DO_3 y composición cercana a Cu_3Al , no magnética, y otra de estructura L2_1 ($\sim \text{Cu}_2\text{AlMn}$) ferromagnética [1,6] (Fig. 1). Se ha sugerido que este hecho tiene lugar por la diferencia en parámetros de red del Cu_3Al y el Cu_2AlMn [1]. Sin embargo, por métodos de primeros principios se ha mostrado que existe una razón energética, basada en el rol del magnetismo aportado por los átomos de Mn, para que dicha descomposición tenga lugar [9, 10]. En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades vibracionales mediante técnicas ab-initio y la estimación de la temperatura de Debye de Cu_3Al y Cu_2AlMn . Con estos resultados se ha obtenido la energía libre de Helmholtz a partir de la técnica de Debye-Grüneisen.

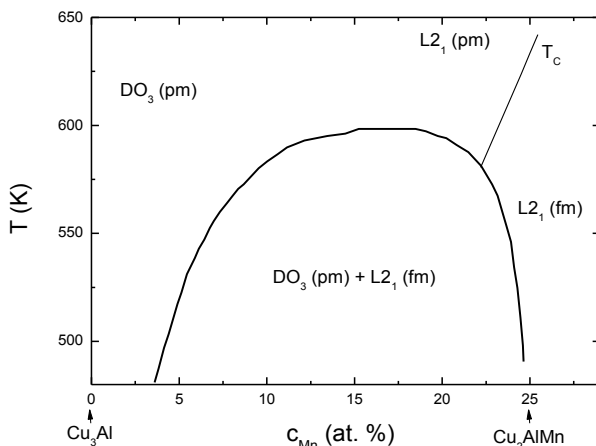


Figura 1. Diagrama de fases en la línea $\text{Cu}_3\text{Al-Cu}_2\text{AlMn}$ [1].

La estructura de este trabajo es la siguiente: en la sección 2 se describe la implementación de los métodos utilizados, en la sección 3 se ofrecen los resultados obtenidos y en la última sección se incluyen unas breves conclusiones.

2. Metodología

Se emplearon dos metodologías: cálculos ab-initio para obtener las propiedades energéticas en el estado fundamental (subsección 2.1.), y el modelo de Debye-Grüneisen para obtener distintas variables termodinámicas a temperaturas distintas al cero absoluto (subsección 2.2.).

2.1. Cálculos ab-initio

Se utilizaron métodos ab-initio en su implementación DFT (Teoría del Funcional Densidad) [11] mediante la suite Quantum Espresso [12], que realiza cálculos autoconsistentes mediante el uso de pseudopotenciales y la expansión de las funciones de onda en una base de ondas planas. Se modeló el funcional de intercambio y correlación mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA), con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof [13] y se usaron pseudopotenciales ultrablandos para calcular la interacción de la nube electrónica con el carozo iónico [14]. Esta implementación ha sido utilizada para esta misma aleación en trabajos anteriores, donde se han estimado las propiedades electrónicas y magnéticas [9, 10].

Las funciones de onda se expandieron hasta una energía de corte de las ondas planas $E_{wf}^{cut} = 40 Ry$ y la densidad electrónica hasta $E_{rho}^{cut} = 480 Ry$. La integración en la zona de Brillouin se realizó en una grilla de vectores de $16 \times 16 \times 16$, del tipo Monkhorst-Pack. La convergencia alcanzada es del orden del $10^{-5} Ry$.

Se estudiaron compuestos con estructura derivada de la bcc y composición $Cu_{12-x}Al_4Mn_x$, con $x=0-4$. Los compuestos extremos corresponden a Cu_3Al ($x=0$), con estructura DO_3 , y a Cu_2AlMn ($x=4$) con estructura $L2_1$ (ver Ref. [10]). Para las composiciones intermedias ($x = 1, 2, 3$) se supuso una estructura con orden $L2_1$ incompleto, con uno o más de los sitios Mn siendo ocupados por Cu . Para estas cinco composiciones, se estudiaron los casos con y sin polarización de spin (configuraciones ferromagnética -FM- y no-magnética -NM-, respectivamente). Para cada estructura y configuración magnética se calculó la energía para varios valores del volumen de la celda unitaria. Los valores $E(V)$ correspondientes a cada caso fueron ajustados utilizando la ecuación de estado de Birch de tercer orden [15].

La dinámica de la red se calculó por medio de la teoría de perturbaciones del funcional de densidad, expandida mediante el empleo de 8 matrices dinámicas calculadas en una grilla de $4 \times 4 \times 4$ puntos-q.

2.2. Modelo de Debye-Grüneisen

Se ha adoptado el método desarrollado por Moruzzi, Janak y Schwarz [16]. La ecuación de estado que gobierna el sistema se ha calculado por primeros principios, y la temperatura de Debye junto con el

parámetro de Grüneisen son derivados de las propiedades elásticas obtenidas por el método a detallar en esta sección

La energía libre de Helmholtz se puede descomponer en la energía interna configuracional y la energía libre vibracional,

$$F(T, V) = E(V) + F_{vib}(T, V) \quad (1)$$

La energía de Helmholtz vibracional se puede, a su vez, estudiar como el aporte de la energía interna vibracional y la entropía vibracional,

$$F_{vib}(T, V) = E_{vib}(T, V) - TS_{vib}(T, V) \quad (2)$$

donde la energía interna vibracional se escribe de la siguiente manera

$$E_{vib}(T) = E_{vib}^0 + 3k_B TD \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (3)$$

siendo

$$E_{vib}^0 = \frac{9}{8} k_b \theta_D \quad (4)$$

y

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^{x-1}} dx \quad (5)$$

y θ_D es la temperatura de Debye corregida según el parámetro de Grüneisen γ .

$$\theta_D = \theta_{D,0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma \quad (6)$$

con $\theta_{D,0}$ la temperatura de Debye y V_0 el volumen de equilibrio a 0 K. La entropía se escribe según la siguiente expresión

$$S_{vib}(T, V) = 3k_B \left\{ \frac{4}{3} D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \ln \left[-\exp \left(D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right) \right] \right\} \quad (7)$$

Para obtener el parámetro de Grüneisen se utilizó el método de Dudgale-McDonalds [17-19],

$$\gamma(V) = -\frac{V}{2} \frac{\partial^2 (pV^{2/3}) / \partial V^2}{\partial (pV^{2/3}) / \partial V} - \frac{1}{3} \quad (8)$$

3. Resultados y discusión

3. 1. Equilibrio a $T=0 K$.

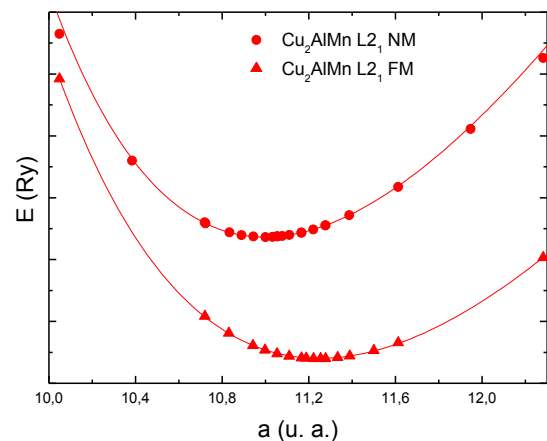


Figura 2. Variación de la energía en función del parámetro de red para Cu_2AlMn con estructura $L2_1$.

En la Fig. 2 se ilustra la energía del estado fundamental en función del parámetro de red para el compuesto Cu_2AlMn con estructura $L2_1$, tanto para el estado FM como para el NM. Los símbolos llenos corresponden a los resultados de los cálculos autoconsistentes, y la línea continua es el ajuste mediante la ecuación de estado de Birch. Se realizaron cálculos similares para todos los compuestos considerados. En todos los

casos, se halló que el estado de menor energía corresponde a una configuración ferromagnética, con momentos magnéticos localizados en los átomos *Mn*. En la Tabla 1 se detallan los parámetros de red de equilibrio, el momento magnético y la energía de formación de cada uno de los compuestos [10]

Tabla 1. Propiedades en el estado fundamental de los distintos compuestos estudiados.

<i>x</i>	Composición	<i>a</i> ₀ (u. a.)	<i>μ</i> (μ _B)	<i>E</i> _{form} (mRy)
0	<i>Cu</i> ₃ <i>Al</i>	11.074	--	-17.1
1	<i>Cu</i> ₁₁ <i>Al</i> ₄ <i>Mn</i> ₁	11.123	3.46	-16.5
2	<i>Cu</i> ₁₀ <i>Al</i> ₄ <i>Mn</i> ₂	11.172	3.60	-16.4
3	<i>Cu</i> ₉ <i>Al</i> ₄ <i>Mn</i> ₃	11.216	3.66	-17.0
4	<i>Cu</i> ₂ <i>AlMn</i>	11.248	3.63	-18.4

Como se discute en [10], el análisis de las energías de formación en función de la composición muestra que, a 0 K, las estructuras intermedias son inestables frente a la descomposición en dos fases *Cu*₃*Al* (*DO*₃) + *Cu*₂*AlMn* (*L*₂₁). Este resultado concuerda con el diagrama de fases experimental, Fig. 1.

La dispersión de fonones obtenida para la aleación *Cu*₃*Al* con estructura *DO*₃ se muestra en la Figura 3. Por integración de la densidad de estados se estimó que, para esta aleación, *θ*_{*D*,0} = 334 K.

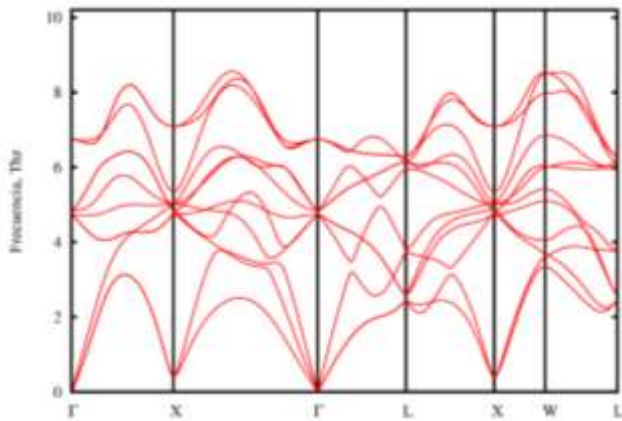


Figura 3. Dispersión de fonones de *Cu*₃*Al* (*DO*₃).

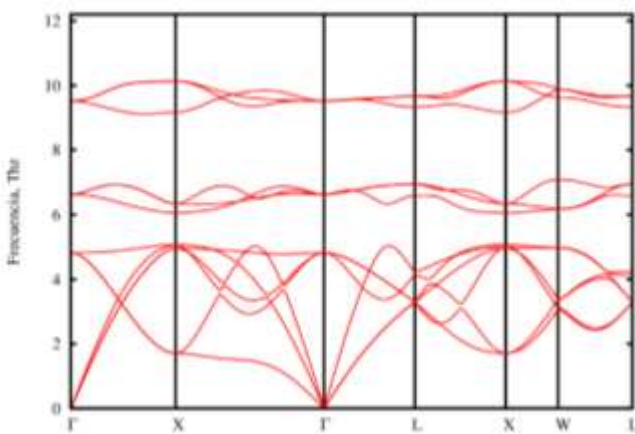


Figura 4. Dispersión de fonones de *Cu*₂*AlMn* (*L*₂₁).

Para la aleación *Cu*₂*AlMn* (*L*₂₁), cuya dispersión fonónica se observa en la Figura 4, se presentan modos ópticos con gaps de energía. El estudio de la densidad de estados fonónicos para esta aleación muestra que los modos ópticos asociados a los átomos de Cu, Al y

Mn están concentrados, fundamentalmente, en distintas frecuencias, mostrando la posibilidad de excitar a la aleación con frecuencias específicas donde vibre solamente una especie atómica. La temperatura de Debye calculada para esta aleación es *θ*_{*D*,0} = 373 K, en notable acuerdo con la temperatura experimental de 372 K [20].

3. 2. Equilibrio a T ≠ 0 K.

El equilibrio de fases a temperaturas no-nulas se analizó por medio del modelo de Debye-Grüneisen (Sección 2. 2.).

Para las composiciones intermedias de la línea pseudobinaria *Cu*_{12-*x*}*Al*₄*Mn*_{*x*}, se ha supuesto una variación lineal:

$$\theta_{D,0}(x) = 334K + (372K - 334K) \cdot x/4 \tag{9}$$

Para cada una de los compuestos considerados, se calculó la energía libre de Helmholtz de equilibrio en función de la temperatura, *F*(*T*), minimizando, para cada *T*, la expresión (1) con respecto al volumen. La presión, en la expresión (8), se obtuvo mediante la relación $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$.

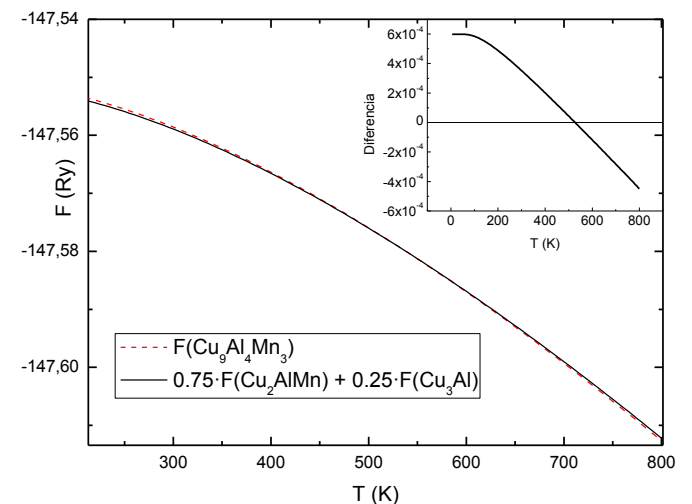


Figura 5. Energía libre de la aleación *Cu*₉*Al*₄*Mn*₃ y de la mezcla entre *Cu*₂*AlMn* y *Cu*₃*Al*. Inserto: Diferencia entre ambas.

En la Fig. 5 se compara la variación en temperatura de la energía libre de la aleación homogénea *Cu*₉*Al*₄*Mn*₃ con la de la mezcla de fases 75 % *Cu*₂*AlMn* + 25 % *Cu*₃*Al* (con la misma composición global). A bajas temperaturas la energía libre de la mezcla es menor que la de la aleación homogénea; a una temperatura de ≈ 530 K esta relación se revierte. Esto indica que los presentes cálculos predicen estabilidad del campo de dos fases a bajas temperaturas y de la aleación homogénea a temperaturas altas, en concordancia con los resultados experimentales. Para *Cu*₁₀*Al*₄*Mn*₂ y *Cu*₁₁*Al*₄*Mn*₁ se obtuvo un comportamiento similar.

En la Figura 6 se muestran las temperaturas críticas de descomposición obtenidas en el presente trabajo (puntos negros), en comparación con valores experimentales (círculos). Para las composiciones *Cu*_{12-*x*}*Al*₄*Mn*_{*x*} con *x* no entero, las energías de formación

y los módulos de bulk se obtuvieron por interpolación lineal a partir de los resultados ab-initio para los compuestos con x entero. Las temperaturas de descomposición predichas por el modelo concuerdan cuantitativamente con los valores experimentales para bajos contenidos de Mn, mientras que, para composiciones cercanas a Cu_2AlMn , el acuerdo es solamente cualitativo. En general, los resultados de nuestros cálculos predicen un campo de dos fases simétrico, en concordancia con la forma general propuesta por Kainuma et al. [1].

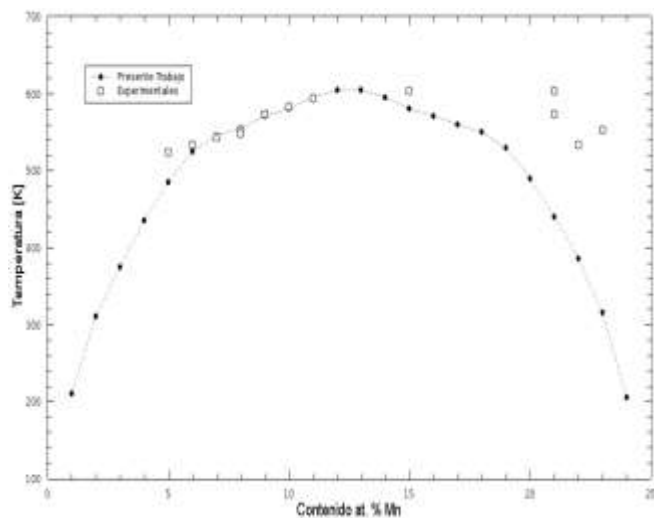


Figura 6. Temperaturas de descomposición en la línea $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{Cu}_2\text{AlMn}$

4. Conclusiones

Se ha estudiado la dispersión de fonones en las aleaciones $\text{DO}_3\text{-Cu}_3\text{Al}$ y $\text{L2}_1\text{-Cu}_2\text{AlMn}$, encontrando que son mecánicamente estables y, a su vez, esta última aleación presenta densidad de estados de fonones ópticos concentradas en distintas frecuencias para los distintos constituyentes. La temperatura de Debye calculada presenta un buen acuerdo con la referida en la bibliografía.

Aplicando el modelo de Debye-Grüneisen se ha encontrado que existe una temperatura de transición de fase, asociada a la descomposición espinodal observada experimentalmente y que presenta buen acuerdo con las temperaturas de descomposición experimentales.

Agradecimientos

El autor agradece una beca doctoral de Conicet y al grupo de Sistemas Complejos del IFIMAR-UNMDP.

Referencias

- [1] R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida. *J. Alloys Comp.* **266** (1998), 191.
- [2] E. Obradó, C. Frontera, Ll. Mañosa, A. Planes. *Phys. Rev. B* **58** (1998), 14245.
- [3] R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida. *J. de Physique IV* 5.C8 (1995), C8-961.
- [4] E. Obradó, Ll. Mañosa, A. Planes. *Phys. Rev. B* **56** (1997), 20.
- [5] P. Webster. *Contemporary Physics* **10** (1969): 559-577.

- [6] M. Bouchard, G. Thomas. *Acta metal.* **23** (1975): 1485-1500.
- [7] M. Prado, M. Sade, F. Lovey. *Script. metall. mater.* **28**(5) (1993), 545-548.
- [8] M. A. Ruderman, C. Kittel. *Phys. Rev.* **96** (1954), 99; T. Kasuya. *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956), 45; K. Yosida. *Phys. Rev.* **106** (1957), 893.
- [9] A. Alés, F. Lanzini. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **22** (2014), 085007.
- [10] F. Lanzini, A. Alés. *J. Magn. Magn. Mater.* **395** (2015), 234-239.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev. B* **136** (1964), B864; W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev. A* **140** (1965), A1133.
- [12] P. Giannozzi et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**. (2009), 395502.
- [13] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**(18) (1996), 3865.
- [14] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41** (1990), 7892.
- [15] F. Birch. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)* 91.B5 (1986), 4949-4954.
- [16] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **37**(2) (1988), 790.
- [17] J. S. Dugdale, D. K. C. MacDonald. *Phys. Rev.* **89**(4) (1953), 832.
- [18] E. Wasserman, L. Stixrude, R. E. Cohen. *Phys. Rev. B* **53** (1996), 8296-8308.
- [19] V. N. Zharkov, V. A. Kalinin. *Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures*. Consultants Bureau (Ed.), New York, 1971.
- [20] B. Michelutti et al. *Solid State Communications* **25**(3) (1978), 163-168.



Estudio de la cinética de formación de fases metaestables en una aleación de Al-Mg-Si

V. Noseda Grau

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Pcia. de Buenos Aires (UNICEN), CONICET, Tandil, Argentina.

vnosedagrau@gmail.com

Directora: A. Cuniberti

IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNICEN, CONICET, Tandil, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

En este trabajo se estudió la cinética de formación y crecimiento de distintas fases intermedias en una aleación termoenvejecible comercial Al-Mg-Si. Estas aleaciones se caracterizan por tener un marcado endurecimiento por envejecimiento, asociado a la precipitación de fases metaestables que se forman a partir de la solución sólida sobresaturada. Se estudió mediante determinación de microdureza Vickers (H_v) la formación de las distintas fases metaestables, realizando tratamientos isotérmicos a temperaturas entre 293 K y 523 K. Con los resultados experimentales se realizó un análisis tipo Johnson, Mehl, Avrami y Kolmogorov (JMAK), pudiendo diferenciarse la cinética de formación y crecimiento de las distintas estructuras.

Palabras clave: Al-Mg-Si, envejecimiento, microdureza

Keywords: Al-Mg-Si, aging, microhardness

1. Introducción

Las aleaciones termoenvejecibles Al-Mg-Si se caracterizan por tener un marcado endurecimiento por envejecimiento a distintas temperaturas, asociado a la precipitación de fases intermedias, metaestables, que se forman a partir de la solución sólida (SS). La secuencia de precipitación generalmente aceptada para estas aleaciones tiene la siguiente forma [1-5]:

Solución sólida \rightarrow conglomerados $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta'$
Sobresaturada

Los conglomerados que se forman a partir de la SS, por envejecimientos a temperaturas entre 293 K y 373 K, son objeto de numerosos estudios y se reporta la formación de dos tipos, llamados comúnmente tipo 1 y tipo 2 [1, 6-8]. Ambos son agrupamientos de átomos de Mg y Si, ricos en vacancias, y no presentan estructura diferenciada de la de la matriz fcc de aluminio. En un trabajo previo se encontró que 343 K es la temperatura de transición entre los dos tipos de conglomerados en esta aleación [9].

Por envejecimiento a temperaturas cercanas a 450 K se forman precipitados de la fase metaestable β'' , una fase ordenada con estructura monoclinica Mg_5Si_6 , coherente con la matriz que crece en forma de agujas. La fase β' tiene estructura hexagonal compleja, con composición Mg_9Si_5 [10, 11].

En este trabajo, se utilizó la técnica de microdureza Vickers (H_v), para el estudio de la formación y crecimiento de los distintos tipos de conglomerados y de la fase β'' , en función del tiempo y de la temperatura. Estos resultados fueron analizados utilizando un

modelo tipo Johnson, Mehl, Avrami y Kolmogorov (JMAK) [12].

2. Metodología

Se estudió una aleación comercial tipo AlMgSi (Alcoa Europa), de composición Al-0.64Mg-0.50Si-0.60Mn-0.05Cu-0.05Fe (% en peso). Se cortaron muestras con sección transversal (30x10) mm², y 1.5 mm de espesor. Cada muestra fue sometida a un tratamiento térmico compuesto por dos etapas, la primera, común a todos, consistió en un solubilizado de 30 min a 773 K, esto se realizó para llevar la muestra a SS. La segunda etapa, inmediatamente después del solubilizado, consistió en un tratamiento isotérmico (envejecimiento) a diferentes temperaturas. Las temperaturas de envejecimiento elegidas fueron 293 K (envejecimiento natural EN), 373 K (envejecimiento a bajas temperaturas), entre 433 K y 523 K (envejecimiento artificial EA).

Los cambios microestructurales durante el envejecimiento fueron monitoreados mediante determinación de microdureza Vickers. Se utilizó un microdureómetro Mitutoyo MVK-H1. Cada valor de dureza se obtuvo como valor medio de al menos 6 medidas. La carga aplicada fue de 100 g.

Tanto la cinética de formación como las energías de activación, de los conglomerados y de la fase metaestable formados a las distintas temperaturas de envejecimiento, se estudiaron a partir de una relación tipo JMAK:

$$f = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

donde f es la fracción transformada relativa, con valor entre 0 y 1, n es el índice cinético o de Avrami y t el tiempo de envejecimiento. El factor k está asociado con el mecanismo de difusión y es función de la temperatura de envejecimiento T y de la energía de activación Q :

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

La fracción transformada puede obtenerse a partir del cambio de alguna propiedad del material, en este caso la microdureza, como:

$$f = \frac{H_v - H_0}{H_\infty - H_0} \quad (3)$$

siendo H_0 y H_∞ el valor de microdureza inicial y máximo, respectivamente, y H_v el valor al tiempo de envejecimiento t . Igualando estas dos expresiones para la fracción transformada se obtiene

$$\frac{H_v - H_0}{H_\infty - H_0} = 1 - e^{-kt^n} \quad (4)$$

escribiendo $H_\infty - H_0$ como ΔH_{Max} , se obtiene H_v como función del tiempo y la temperatura de la siguiente manera:

$$H_v = \Delta H_{Max}(1 - e^{-kt^n}) + H_0 \quad (5)$$

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los valores de H_v en función del tiempo y la temperatura de envejecimiento, correspondientes a la formación de conglomerados tipo 1, tipo 2 y la fase β'' , obtenidos por envejecimiento a 293 K, 373 K y 453 K, respectivamente.

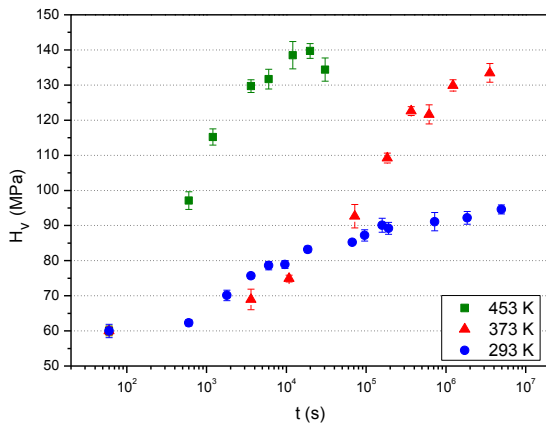


Figura 1. Valores de H_v en función del tiempo de envejecimiento a distintas temperaturas.

Para el EN, se encuentra que la dureza aumenta rápidamente durante aproximadamente unos 2×10^5 s y luego el crecimiento se vuelve extremadamente lento. En cambio para envejecimiento a 373 K se observa que la dureza aumenta continuamente durante $3,6 \times 10^6$ s (40 días) de envejecimiento, correspondiente al último valor de la medición. Se puede ver que dentro del tiempo estudiado no pareciera haberse alcanzado un máximo de dureza. Durante el envejecimiento a 453 K, en cambio, es evidente que la dureza llega a un máximo de 140 MPa a los 2×10^4 s de EA.

Se puede ver que el endurecimiento alcanzado por los conglomerados 1 es menor que para conglomerados 2 y β'' . En cambio los tipo 2 y la β'' alcanzan un valor similar de dureza, dentro del intervalo de tiempo

medido, con la diferencia que los tipo 2 evolucionan más lentamente.

En la Figura 2 se muestran los valores de H_v obtenidos para la fase β'' para distintas temperaturas de EA.

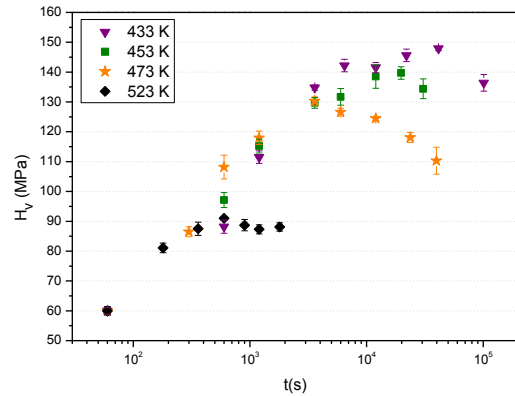


Figura 2. Valores de H_v en función del tiempo de envejecimiento a distintas temperaturas de EA.

Se observa un endurecimiento que corresponde a la nucleación y crecimiento de la fase β'' , seguido de un ablandamiento, posterior al máximo de dureza, que corresponde a la transformación a β' .

El máximo de dureza ocurre a menor tiempo cuanto mayor es la temperatura de EA. Esto se debe por un lado a que la tasa de nucleación de precipitados es mayor cuanto mayor es la diferencia entre la temperatura de solvus (823 K en este caso) y la de EA. El incremento en los valores máximos de dureza al disminuir la temperatura de EA se debe entonces a mayor densidad de precipitados y más pequeños. Por otro lado, por ser la precipitación un proceso asistido por difusión, la condición de pico es obtenida a menor tiempo cuanto mayor es la temperatura de EA [12].

Aplicando la ec. (5) a los valores de dureza obtenidos experimentalmente, como se muestran en la Figura 3, podemos obtener los valores del índice de Avrami (n) y de k para las distintas temperaturas.

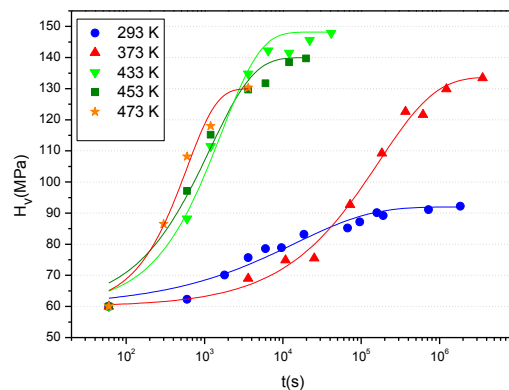


Figura 3. Microdureza en función del tiempo de envejecimiento, ajustados con la ecuación (5).

Para los casos donde no se tiene el valor máximo de dureza de la transformación, como lo es para 293 K y 373 K, se dejó ΔH_{Max} como valor libre en el ajuste.

Se puede ver que el ajuste tiene un buen acuerdo con los datos experimentales para todas las temperaturas de envejecimiento.

No se aplicó el ajuste a los resultados obtenidos para envejecimiento a 523 K, debido a que se tiene pocos puntos.

Los valores de k y del índice de Avrami obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de k y del índice cinético obtenidos según ec. (5) para cada temperatura de envejecimiento.

TE (K)	n	k
293	0,4 ± 0,1	7,1x10 ⁻⁵ ± 8 x10 ⁻⁶
373	0,6 ± 0,1	5,9x10 ⁻⁶ ± 5 x10 ⁻⁷
433		6,1x10 ⁻⁴ ± 6 x10 ⁻⁵
453	1 ± 0,1	8 x10 ⁻⁴ ± 1 x10 ⁻⁴
473		1,7x10 ⁻³ ± 2 x10 ⁻⁴

El valor de n obtenido para las temperaturas de EA, está asociado a la formación de precipitados en forma de agujas [13], lo que concuerda con la morfología de la fase β". La diferencia en el valor de n es un indicativo de que la fase β" y los conglomerados tienen diferente cinética de formación.

Se determinó la energía de activación de la fase β", a partir de los valores de dureza obtenidos para las muestras con EA (Figura 2). Dado que para el valor máximo de dureza se tiene la fracción transformada relativa máxima, y que en este punto f tiene el mismo valor para todas las temperaturas de envejecimiento (f_{max}=1), entonces se puede escribir, partiendo de la ec. (1) y aplicando logaritmo natural la siguiente relación:

$$n \ln t = \ln cte + \frac{Q}{RT} \quad (6)$$

Se puede determinar Q de la pendiente de la recta que se obtiene de graficar ln t_M vs. 1/T, donde t_M es el tiempo para el máximo de dureza, como se muestra en la Figura 4.

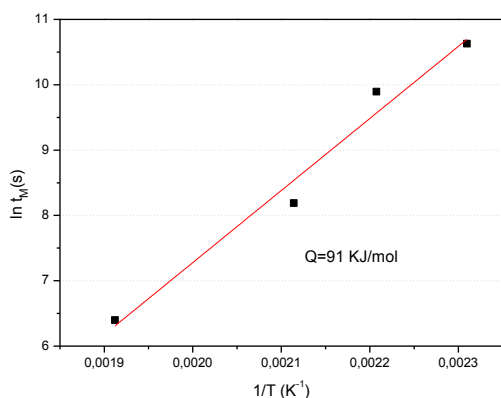


Figura 4. ln t_M vs. 1/T. La línea corresponde al ajuste lineal.

Se encuentra un buen ajuste lineal, con un factor de regresión R=0,96 ± 0,01. El valor de la energía de activación para β" obtenido es Q = (91 ± 0,1) KJ/mol. Este valor está en buen acuerdo con lo reportado para esta misma aleación, determinada con resistometría y

calorimetría diferencial de barrido en trabajos previos, [14, 15] y para aleaciones similares [16, 17].

Si se toma la ec. (2) y se aplica logaritmo a ambos miembros, se llega a una relación lineal ln k vs 1/T:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{Q}{RT} \quad (7)$$

En la Figura 5 se muestra la relación obtenida aplicada a los valores de k de la Tabla 1.

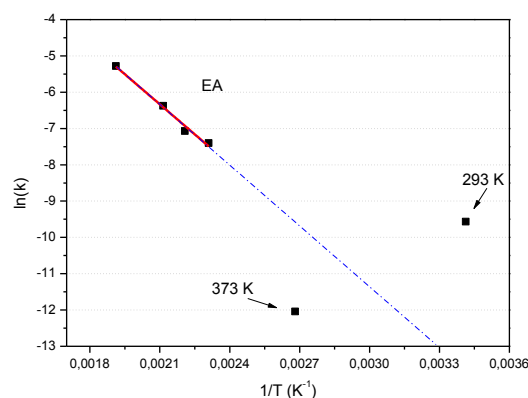


Figura 5. ln k vs 1/T. La línea corresponde al ajuste lineal sobre los valores obtenidos para EA.

Se observa que los valores obtenidos para las distintas temperaturas de EA presentan un comportamiento lineal, con factor de regresión R= 0,98 ± 0,01. Esto es un indicativo de que, para estas temperaturas, opera el mismo mecanismo difusivo correspondiente a la transformación a la fase β".

En cambio los valores obtenidos para 373 K y 293 K, no tienen un buen acuerdo con la recta de ajuste (marcada con líneas de puntos en la Figura 5), lo que indica que para los conglomerados opera un mecanismo de difusión diferente, a pesar de que tanto la fase β" como los conglomerados se forman a partir de los átomos de Mg y Si, y por ende dependen fuertemente del modo en que difunden estos átomos en la aleación.

Esto puede deberse a que, al formarse tanto la fase β" como los conglomerados por difusión termalmente activada, es posible que el mecanismo difusivo sea de largo alcance para la β" y de corto alcance para los conglomerados, debido a que la activación térmica es menor a bajas temperaturas.

4. Conclusiones

- Se pudo ver que una ecuación tipo JMAK permite comparar la cinética de formación de las distintas estructuras.
- Considerando el máximo de dureza durante EA, se obtuvo un valor para la energía de activación para la transformación a β", próximo a los valores reportados en la bibliografía.
- Se determinó que los mecanismos de difusión y la cinética de formación son diferentes para las distintas estructuras.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la SAM, y al Comité Organizador de la JIM, por la oportunidad de participar en un congreso de estas características.

Referencias

- [1] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop, M. J. Couper. *Acta Mater* **46** (1998), 3893-3904.
- [2] C. D. Marioara, S. J. Andersen, H. W. Zandbergen. *Met.Mat.Trans.A* **36** (2005), 691-702.
- [3] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata. *J. Mat. Sci.* **35** (2000), 179-189.
- [4] C. D. Marioara, H. Nordmark, S. J. Andersen. *J. Mat. Sci.* **41** (2006), 471-478.
- [5] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin. *Prog. Mater. Sci.* **49** (2004), 389-410.
- [6] K. Yamada, T. Sato, A. Kamio. *J. Jpn. Inst. Light Met.* **51** (2001), 215-230.
- [7] A. Serizawa, S. Hirose, T. Sato. *Metal. Y Mater. Trans. A* **39** (2008), 243-251.
- [8] C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen, H. W. Zandbergen. *Acta Mater.* **51** (2003), 789-796.
- [9] V. Nosedá Grau, Trabajo Final de Lic. en Física, Fac. de Cs. Exactas, UNICEN (2015).
- [10] H. W. Zandbergen, S. J. Andersen, J. Jansen. *Science* **277** (1997), 1221-1225.
- [11] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H. W. Zandbergen, C. D. Marioara, S. J. Andersen. *Acta Mater.* **55** (2007), 3815-3823.
- [12] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Segunda Edición, Chapman & Hall (1992) Cap. 5, 265.
- [13] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* parte I. Elsevier Science Ltd, 3ra. Edición (2002)
- [14] M. Stipcich, A. Cuniberti, V. Nosedá Grau. *Journal of Alloys and Compounds* **542** (2012), 248-252.
- [15] V. Nosedá Grau, M. Stipcich, A. Cuniberti Memorias del Segundo Taller sobre temas de Aluminio y Metales Afines, TALMA 2009, 1-5
- [16] L. C. Doan, Y. Ohmori, K. Nakai. *Mat. Trans. JIM* **41** (2000), 300-305.
- [17] A. Gaber, K. Matsuda, A. M. Ali, Y. Zou, S. Ikeno. *Mat. Sc. Tech.* **20** (2004), 1627-1631.



Influencia del crecimiento anormal del tamaño de grano en las propiedades mecánicas y microestructurales de juntas soldadas por FSW de aluminio 2219-T81

A. Hintze, R. Novas

Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato – UNSAM - Comisión Nacional de Energía Atómica.

hintze.ale@gmail.com novas.rodriigo@gmail.com

Directores: A. Pastor, L. de Barberis
Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador:
Departamento de Estructura y Comportamiento, Gerencia Materiales, CNEA.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

La soldadura por fricción-agitación (FSW) es un proceso de soldadura en fase sólida, especialmente útil para soldadura de aleaciones de aluminio termotratables de alta resistencia y baja soldabilidad por procesos de fusión. El proceso de FSW logra la unión de los materiales por medio de la aplicación de una intensa deformación plástica, producida por una herramienta rotante no consumible. En la zona en la cual se localiza dicha deformación se genera una importante reducción del tamaño de grano, llegando en ciertos casos a tamaños de grano de hasta $0,1 \mu\text{m}$. Uno de los aspectos a analizar de este proceso es la estabilidad del tamaño de grano en el nugget de la soldadura cuando la misma es sometida a los tratamientos térmicos post-soldadura, típicos de los procesos de fabricación de componentes soldados. En el presente trabajo fueron evaluadas las propiedades mecánicas y microestructurales de juntas soldadas a tope por FSW en chapa de aluminio 2219-T81 de 8 mm de espesor con diferentes tratamientos térmicos post-soldadura de solubilizado y envejecido artificial. Posteriormente se estudió la evolución microestructural del tamaño de grano del nugget con temperaturas de tratamiento térmico de solubilización crecientes. Los resultados mostraron que bajo las condiciones de soldadura empleadas en este trabajo, el crecimiento del tamaño de grano afecta negativamente las propiedades mecánicas y microestructurales de la junta, aún empleando el tratamiento térmico más recomendado en la literatura.

Palabras clave: soldadura por fricción agitación, crecimiento anormal de grano, aluminio.

Keywords: friction stir welding, abnormal grain growth, aluminum

1. Introducción

La soldadura por fricción-agitación (FSW) es un proceso de soldadura en estado sólido, el cual emplea una herramienta rotativa no consumible. En la ejecución de esta técnica de soldadura, inicialmente se introduce el pin de la herramienta rotante en la unión de las placas, hasta que el hombro entra en contacto con el material y se alcanza una determinada fuerza. El avance de la herramienta y la rotación de la misma producen una severa deformación plástica sobre el material de la junta de las placas, que da origen a la unión del material.

La zona de la junta afectada directamente por la acción del pin se conoce como zona agitada o nugget, cuya característica principal es la fuerte reducción del tamaño de grano debido a los procesos de recristalización dinámica que ocurren en la misma [1].

El proceso de soldadura por fricción-agitación ha sido ampliamente utilizado para lograr uniones de alta calidad en aleaciones de aluminio termotratables con baja soldabilidad por los métodos de fusión. Sin embargo la soldadura por FSW en aleaciones termotratables suele producir una disminución de la resistencia mecánica de la junta debido a procesos de sobre-envejecimiento y/o solubilización de las fases endurecedoras, tanto en el nugget como en la ZAC

(zona afectada por el calor). Es por esto que en algunos casos es conveniente realizar un tratamiento térmico post-soldadura que permita recuperar las propiedades mecánicas. En el caso particular del aluminio 2219 se ha demostrado que el principal efecto de los ciclos térmicos es el sobre-envejecimiento de las fases endurecedoras, y en menor medida la redisolución [1], motivo por el cual solo es posible mejorar las propiedades de la junta soldada aplicando tratamientos térmicos post-soldadura de solubilización y envejecimiento artificial. Sin embargo, varios autores [2-9] han observado que bajo ciertas condiciones el grano fino presente en la zona del nugget no es estable durante los tratamientos térmicos, lo cual resulta en crecimiento anormal de grano. Este fenómeno ha sido observado principalmente durante los tratamientos térmicos de solubilizado de aleaciones termotratables.

El crecimiento de grano es un fenómeno por el cual el tamaño de grano promedio crece con el tiempo impulsado por la reducción del área total de borde de grano, a través de procesos controlados por difusión en borde grano. En la mayoría de los casos, la distribución del tamaño de grano se mantiene constante durante las distintas etapas de crecimiento. Sin embargo, en ciertos casos excepcionales, una pequeña cantidad de granos

crecen significativamente más rápido que el resto. Estos granos crecen a expensas de los granos más finos de la matriz y se vuelven anormalmente grandes, siendo este fenómeno conocido como crecimiento anormal de grano (AGG), el cual tiene lugar cuando se ve impedido el crecimiento normal de grano [10].

Cabe destacar que la ocurrencia de AGG en juntas de aluminio soldadas por FSW es fuertemente dependiente de los parámetros del proceso de soldadura (tipo de herramienta, velocidad de rotación, velocidad de avance, etc.) y de la aleación utilizada. Esto se debe a que todos estos factores afectan directamente a la distribución de la deformación en el nugget, la cual se cree que determina que se produzca o no AGG [5,6]. Otro factor importante es la temperatura de solubilizado utilizada durante el tratamiento post-soldadura. Según lo reportado en bibliografía se comienza a observar crecimiento anormal de grano en el nugget por encima de los 450-470 °C aproximadamente [2,3,6].

Varios autores han investigado el efecto del AGG en las propiedades mecánicas de juntas de aluminio soldadas por fricción-agitación, sin embargo, no existe un consenso general acerca de cómo afecta este fenómeno a las propiedades mecánicas finales. Algunos autores reportan que el crecimiento anormal produciría una disminución de las propiedades mecánicas [4,9], mientras que otros afirman lo contrario [8].

De este modo, el propósito de este trabajo es investigar el efecto del AGG sobre la resistencia a la tracción y la dureza de juntas de aluminio 2219-T81 soldadas por FSW, para lo cual se estudiaron probetas con distintas temperaturas de solubilizado entre 450 y 530 °C.

2. Metodología

2.1. Ejecución de las uniones soldadas

En primer lugar, se realizaron juntas soldadas a tope empleando el proceso de soldadura por fricción agitación (FSW) doble pasada en chapa de aluminio 2219-T81 de 8 mm de espesor. Las dimensiones de las chapas utilizadas fueron de 75x150 mm, obteniendo así un cupón de 150x150 mm. Para obtener esta soldadura se empleó una herramienta tipo MX Triflute™, la cual cuenta con un pin cilindro-cónico roscado y un hombro cóncavo mecanizado con un patrón espiral. En cuanto a los parámetros de soldadura, se empleó una velocidad de avance de 22 cm/min, velocidad de rotación de 1070 RPM y un tiempo de calentamiento antes del avance de 30 segundos. Durante la realización de la soldadura se midió la potencia de trabajo registrándose valores entre 4 y 5,6 kW.

2.2. Tratamientos térmicos post-soldadura

Luego de realizada la soldadura del cupón, se dividió el mismo en diferentes probetas las cuales posteriormente fueron utilizadas para la caracterización mecánica y microestructural. Previo a la realización de los ensayos, las probetas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos post-soldadura los cuales consistieron en un tratamiento de solubilización y envejecido. La diferencia entre los diferentes tratamientos térmicos fue la temperatura de solubilización empleada, mientras que el tratamiento de envejecimiento fue el mismo para todas las probetas.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros de tratamiento térmico utilizados.

Tabla 1. Denominación de las probetas y parámetros de los tratamientos térmicos aplicados.

Denominación Probeta	Tratamiento de solubilizado		Tratamiento de envejecido	
	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Tiempo (hs)
P450	450	40		
P470	470	40		
P490	490	40	180	18
P510	510	40		
P530	530	40		
AW	Sin tratamiento térmico			

2.3. Caracterización mecánica y microestructural

De los cupones de soldadura se extrajeron seis probetas de tracción y seis probetas metalográficas. Una para cada condición de tratamiento térmico, y otra adicional para la condición como soldado (AW). Las probetas de tracción fueron ensayadas bajo la norma ASTM E08-11. Las dimensiones de las probetas fueron según el código estructural AWS D1.2.

Las probetas metalográficas fueron preparadas para su análisis micro y macrográfico según ASTM E3-11.

Una vez realizada la caracterización microestructural, se procedió a obtener los perfiles de microdureza Vickers de 50 g (HV_{0,05}). Los mismos se realizaron en el espesor medio de la probeta (a 4 mm del borde).

3. Resultados y Discusión

En las figuras 1a) a la 1e) se muestran las macrográficas de las probetas tratadas térmicamente según la Tabla 1. En estas se pudo observar, respecto a la condición sin tratamiento térmico (AW), la aparición de una zona en el nugget en donde se evidenciaban granos de tamaño excesivamente grandes, aun mayores a los del metal base, producto del crecimiento anormal del tamaño de grano (AGG).

A medida que la temperatura de solubilización es mayor, el tamaño de la zona de AGG aumenta. Para las probetas P450, P470 y P490 coexiste la zona de AGG y el grano fino del nugget original. Ya para la condición P510 todo el Nugget presentó AGG y en la probeta P530 se observó AGG incluso en el material base. Esto es consistente con lo reportado en la bibliografía [2,3], dado que a mayor temperatura de solubilización mayor es la energía para el movimiento de dislocaciones necesario para el desplazamiento del borde de grano durante el AGG y es menor la fracción de fases endurecedoras que pueden frenar el movimiento de las dislocaciones. Por otra parte, la ubicación de la zona en la cual se inicia el AGG coincide con lo informado en por Hassan y col. [3]. A pesar de que no existe un consenso respecto al motivo por el cual el AGG comienza en esta región, se cree que puede estar asociado a la menor homogeneidad de la deformación en esa zona del nugget [3].

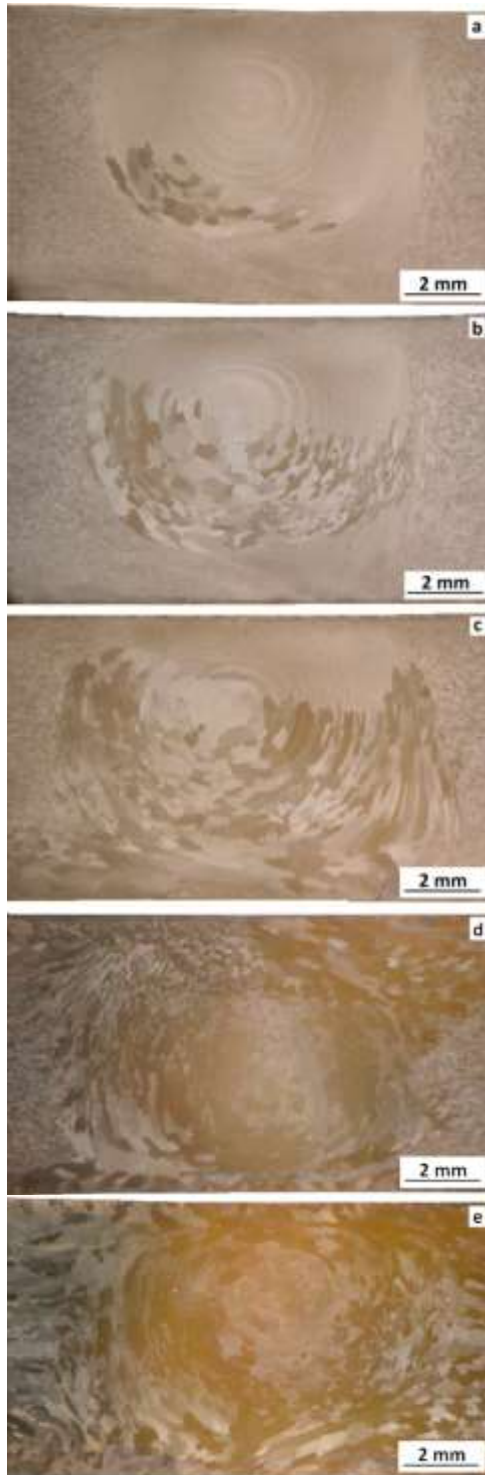


Figura 1. Macrografía del nugget para las condiciones a) P450, b) P470, c) P490, d) P510 y e) P530.

En la Figura 2 se observan las microfografías de la zona de grano fino del nugget (Figura 2a) y la intersección de esta última zona con la zona de AGG (Figura 2b), para la probeta P470. El tamaño de grano fino del nugget medido en la condición AW y en las probetas P450, P470 y P490 se encontraba entre 2 y 10 μm , mientras que el tamaño de grano de la zona de AGG presentó tamaños de grano entre 100 y 900 μm .

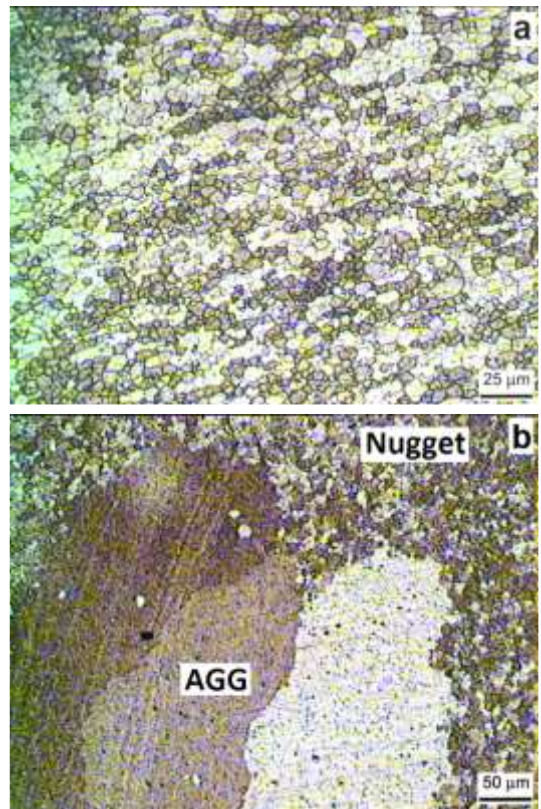


Figura 2. Micrografía de la Probeta P470 a) Nugget, b) Intersección nugget-AGG.

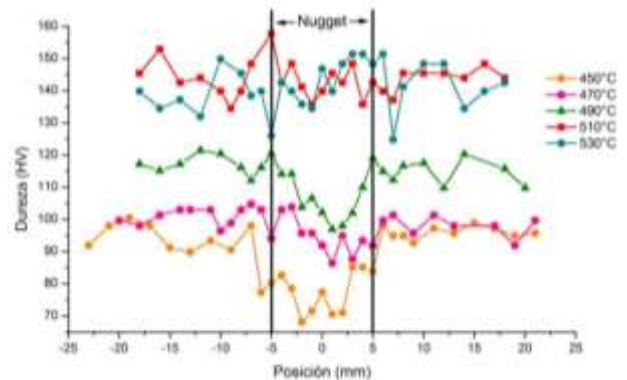


Figura 3. Perfiles de dureza para las diferentes condiciones de tratamiento térmico.

En la Figura 3 se muestran los perfiles de durezas para las probetas tratadas térmicamente. En la misma se puede observar que a medida que se incrementa la temperatura de solubilización, aumenta la dureza en las diferentes zonas de la junta soldada (Nugget y ZAC). Este comportamiento es debido a que la disolución de precipitados es un fenómeno térmicamente activado que requiere de mecanismos de difusión. Las mayores temperaturas de solubilización aumentan la fracción de aleantes en solución sólida y por lo tanto es mayor la potencialidad de recuperar propiedades mecánicas con el posterior tratamiento térmico de envejecimiento. Por otra parte se observa que a partir de temperaturas de solubilización de 510° C los perfiles de durezas son aproximadamente planos, y no existe diferencia de dureza entre el nugget y la ZAC. Es importante

mencionar que la temperatura de solubilización recomendada en la literatura para esta aleación es de 530° C [11].

Durante la ejecución de los perfiles de dureza de las muestras P450, P470 y P490 se compararon las durezas de las zonas con AGG respecto a las zonas de grano fino remanentes, sin observarse diferencias de durezas importantes entre dichas zonas. Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura [3,8] donde se ha observado que los precipitados endurecedores que inicialmente se encuentran en el borde grano fino del nugget quedan en el interior del grano grueso cuando se produce la migración del borde de grano durante el fenómeno de AGG.

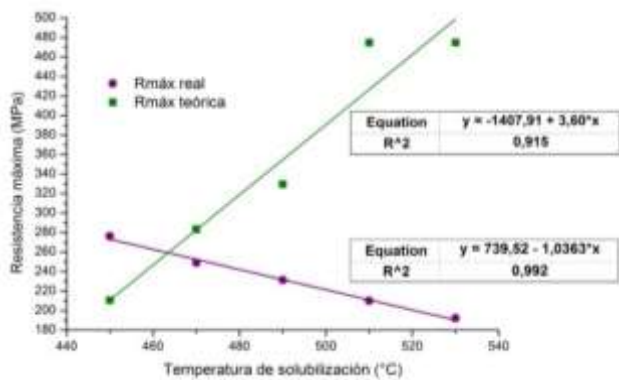


Figura 4. R_{máx}. real y teórico para las juntas soldadas por FSW con los diferentes temperaturas de solubilización.

En la Figura 4 se pueden observar los valores de resistencia a la tracción ($R_{máx}$) para las diferentes condiciones de tratamiento térmico. Es importante destacar que todas las probetas de tracción rompieron en el nugget. En el mismo gráfico se representa la resistencia a la tracción teórica de la junta, la cual se obtiene en base a la dureza promedio del nugget para cada condición de tratamiento térmico, aplicando la fórmula de conversión mostrada en la ecuación 1 [12].

$$R_{máx}^{teórico} (ksi) \approx 0,56 \times HB \quad (1)$$

Como se observa en la Figura 3, la resistencia teórica de la junta tiene una tendencia creciente al aumentar la temperatura de solubilización, debido a que la dureza del nugget crece, tal como se observó en los perfiles de dureza de la Figura 3. Sin embargo, la resistencia mecánica real de las juntas tiene una tendencia opuesta. Este comportamiento es atribuido a la influencia de la temperatura de solubilización sobre los dos mecanismos de endurecimiento que actúan en el nugget de la soldadura: endurecimiento por precipitación y endurecimiento por reducción del tamaño de grano. Al aumentar la temperatura de solubilización estos dos fenómenos contribuyen de forma opuesta a la resistencia mecánica de la junta. En primer lugar, el aumento de la temperatura de solubilización permite obtener mayor fracción de fases endurecedoras luego del tratamiento térmico final, lo cual contribuye a aumentar la dureza del nugget y por ende la resistencia

mecánica de dicha zona. Pero por otra parte, el aumento de la temperatura de solubilización incrementa la movilidad de las dislocaciones en el metal, favoreciendo el desplazamiento del borde de grano y el crecimiento del tamaño de grano, lo cual reduce la resistencia mecánica del nugget. Este fenómeno se acentúa cuando el crecimiento del tamaño de grano es desmedido, tal como ocurre en el fenómeno de AGG. Para las condiciones de soldadura y la aleación empleada en este trabajo, se puede observar que la caída de la resistencia mecánica producida por el AGG es mayor que la influencia del endurecimiento por precipitación del nugget. Es importante destacar este último resultado ya que existe literatura en la cual se recomienda el tratamiento de solubilización y envejecimiento como tratamiento post-soldadura de las juntas obtenidas por FSW en aluminio 2219.

4. Conclusiones

Se obtuvieron juntas soldadas por FSW de aluminio 2219-T81, las cuales fueron tratadas térmicamente (solubilizado y envejecido artificial).

Se evaluaron las propiedades microestructurales de las juntas, observándose que el aumento de la temperatura de solubilización aumenta la dureza del nugget y la tendencia al AGG.

Se evaluaron las propiedades mecánicas observándose para las condiciones empleadas en este trabajo (aleación y parámetros de soldadura) que el aumento de la temperatura de solubilización genera una disminución de la resistencia a la tracción de la junta debido al AGG, aún cuando la dureza del nugget sea mayor a causa del endurecimiento por precipitación.

Agradecimientos

Al Ing. Aníbal Rodríguez del grupo de Materiales Compuestos de la CNEA, y al Ing. Matías Szarko por su colaboración incondicional.

Referencias

- [1] R. S. Mishra, Z. Y. Ma. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **50** (2005), 1-78.
- [2] J. Dennis, P. S. Bate, F. J. Humphreys. *Acta Mater.* **57** (2009), 4539-4547.
- [3] K. A. Hassan, A. Norman, D. Price, P. Prangnell. *Acta Mater.* **51** (2003), 1923-1936.
- [4] M. M. Attallah, H. G. Salem. *Mater. Sci. Eng. A.* **391** (2005), 51-59.
- [5] I. Charit, R. S. Mishra. *Scr. Mater.* **58** (2008), 367-371.
- [6] S. Jana, R. S. Mishra, J. A. Baumann, G. Grant. *Mater. Sci. Eng. A.* **528** (2010) 189-199.
- [7] K.N. Krishnan, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 473-480.
- [8] M. A. Safarkhanian, M. Goodarzi, S. M. A. Boutorabi. *J. Mater. Sci.* **44** (2009), 5452-5458.
- [9] H. Aydin, A. Bayram, İ. Durgun. *Mater. Des.* **31** (2010), 2568-2577.
- [10] F. J. Humphreys. *Acta Mater.* **45** (1997), 5031-5039.
- [11] J. R. Davis, & ASM, *ASM Handbook 4*, ASM International, Ohio, 10ma. Ed. (2007).
- [12] J. R. Davis, & ASM, *ASM Handbook 2*, ASM International, Ohio, 10ma. Ed. (2000).



Efecto de la desestabilización de la cementita sobre el desarrollo de altos niveles de resistencia mecánica en aceros perlíticos

M. Romanyuk

Grupo Tecnología de Procesos, Departamento Metalurgia- DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Argentina.

mromanyuk@frsn.utn.edu.ar

Directora: E. Brandaleze

Grupo Tecnología de Procesos, Departamento Metalurgia – DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

En los aceros de ultra alta resistencia (aceros perlíticos) el fenómeno de disolución de la cementita es causado por elevada deformación plástica. Este es el mecanismo que justifica la combinación de las propiedades mecánicas logradas: alta resistencia y muy buena ductilidad, que permite utilizarlos en aplicaciones críticas como cables de grúas. Los fenómenos de disolución de la cementita, seguidos de sobresaturación en carbono de la ferrita y posible precipitación de carburos epsilon controlan el comportamiento de estos materiales. En este trabajo, se propone estudiar la estabilidad de carburos de hierro para comprender los mecanismos que impactan en el incremento de resistencia mecánica sobre dos productos de aceros de alto contenido de carbono (>0.8%C), sometidos a elevada deformación por trefilado. Se ensayan dos muestras de alambres trefilados, procesados bajo iguales condiciones a ensayo de torsión a rotura. Los alambres presentaron diferentes comportamientos: uno sufrió fractura plana (normal) y otro fractura delaminada. Se realizan estudios microestructurales mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Además se efectúan ensayos de análisis térmico diferencial (DTA/DSC). Finalmente, se evalúa la estabilidad de los carburos mediante la simulación termodinámica aplicando FactSage. Los resultados de microscopía hallan la presencia de heterogeneidad entre la zona central y la periférica de ambos alambres, así como la presencia del fenómeno de rizado (curling). Ambos fenómenos resultan más acentuados en alambre con fractura normal, por mayor plasticidad. Los resultados de los ensayos DTA/DSC corroboran la presencia de un fenómeno de precipitación progresiva, consecuencia de la posible migración de átomos de carbono desde la cementita hacia ferrita, identificada por mayor liberación de energía térmica. Esto justifica un incremento de resistencia mecánica en la ferrita. La simulación con FactSage permitió verificar que a bajas temperaturas la desestabilización de cementita generada por una perturbación (deformación) puede promover la precipitación de carburos epsilon.

Palabras clave: aceros perlíticos, trefilado, envejecimiento dinámico, carburos epsilon.

Keywords: pearlitic steel, cold drawing, dynamic strain aging, epsilon carbide.

1. Introducción

En la metalurgia ferrosa moderna existen grandes desarrollos orientados a alambres de ultra alta resistencia, en los cuales se busca lograr elevada formabilidad, manteniendo importantes valores de resistencia mecánica [1-2].

En artículos recientes sobre aceros de ultra alta resistencia [3], dentro de los que se contempla a los aceros perlíticos, se informa acerca del fenómeno de disolución de la cementita causada por altos porcentajes de deformación plástica. Se ha demostrado que en dichos aceros, a menor espaciado entre las láminas de cementita (Fe_3C) y ferrita, resulta menor la estabilidad de la Fe_3C si se halla bajo el efecto de una deformación plástica elevada [1, 2, 4]. Las propiedades mecánicas finales que se logran en los aceros perlíticos deformados en frío por trefilado, consisten en una combinación de alta ductilidad manteniendo muy elevados niveles de resistencia mecánica lo que les permite ser utilizados en aplicaciones críticas como cables de sostén de puentes colgantes, cables de grúas, entre otras [5].

A pesar de numerosos experimentos e investigaciones teóricas, el mecanismo que promueve la extraordinaria resistencia de este material todavía no se conoce completamente. En particular, la correlación entre las propiedades microestructurales del material y comportamiento mecánico, no se han esclarecido completamente [6]. En gran parte las respuestas mecánicas son controladas fundamentalmente por la precipitación de carburos como consecuencia de la sobresaturación de carbono en la ferrita.

Este trabajo se enfoca al estudio de aceros de muy alto contenido de carbono (ultra alta resistencia) sometidos a elevada deformación por trefilado. Se propone estudiar la estabilidad de diferentes carburos de hierro en relación a la influencia de las condiciones de deformación, su impacto en la estructura y las respuestas mecánicas del producto. A tal fin, se realizan ensayos de análisis térmico diferencial (DTA TG) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Además, se efectúan simulaciones mediante el uso de software de simulación termodinámica Fact Sage de los carburos de Fe contemplando las condiciones asociadas al proceso de conformado. Se desarrolla

además, una caracterización estructural mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), de los alambres para correlacionar con las respuestas mecánicas resultantes frente a altas deformaciones y así evaluar el impacto de la presencia de los diferentes carburos de hierro sobre las propiedades mecánicas del producto.

2. Metodología

2. 1. Preparación de muestras

Se seleccionaron para este trabajo alambres de acero de muy alto contenido de carbono (SAE 1080), trefilados a 3.25 mm de diámetro. Dichos alambres trefilados, si bien corresponden al mismo grado de acero y fueron procesados bajo las mismas condiciones, son de distinta procedencia. Posterior al proceso de trefilado, se someten a ensayo de torsión a rotura, para poder realizar el control de calidad del producto. Estos alambres presentan diferente comportamiento durante el ensayo de torsión: uno sufrió una fractura plana o normal (alambre A) y otro fractura delaminada (alambre B); estos se pueden observar en la figura 1 y 2, respectivamente.



Figura 1. Superficie de fractura del alambre A – plana normal.



Figura 2. Superficie de fractura del alambre B – delaminada anormal.

Para el estudio estructural, se efectuaron cortes transversales y longitudinales de cada alambre de acero con y sin problemas de delaminación. Posteriormente, las muestras se embutieron en resina epoxi y se pulieron hasta 1200 empleando agua como refrigerante. El pulido final se hace con pastas de diamante hasta $1\ \mu\text{m}$ y se completa con alúmina $0,3\ \mu\text{m}$ (en suspensión acuosa). Se finaliza con una etapa de limpieza con lavadora ultrasónica para remover restos de polvo, partículas en la superficie y grasa.

2. 2. Caracterización microestructural

El estudio microestructural efectuado sobre ambos tipos de alambres comprende las observaciones realizadas mediante microscopía óptica utilizando un microscopio Olympus GX51 que cuenta con analizador de imágenes Leco IA32. Además, se completa con la observación mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 200.

2. 3. Ensayos de comportamiento térmico diferencial

Se realizan ensayos de análisis térmico diferencial (DTA–TG) y DSC hasta 550°C empleando un equipo Shimadzu DTA60 sobre muestras de alambres con comportamiento normal y anormal. Los ensayos se realizaron con dos atmósferas: aire y nitrógeno.

2. 4. Simulación Fact Sage

En este trabajo la estabilidad de la cementita Fe_3C y de los carburos con otras relaciones $\text{Fe}:\text{C}$ se simularon sobre la base de la composición química de los aceros en estudio, contemplando condiciones aproximadas a las de procesos de trefilado a nivel industrial (temperaturas $\leq 300^\circ\text{C}$).

3. Resultados y Discusión

3. 1. Estudio estructural

En primer lugar, se observa la estructura de los alambres A y B pudiendo comprobar que ambos poseen estructura perlítica, con un porcentaje menor al 10 % de granos groseros de perlita, cumpliendo los requerimientos de calidad para este tipo de materiales. En los cortes longitudinales de las muestras A y B se pudo notar una estructura heterogénea en la zona central del alambre con respecto de la periferia del mismo. La orientación particular (manteniendo una inclinación visible) en los granos de la zona central de ambos alambres coincide con la formación de fibras [110], como consecuencia del tipo de deformación impuesta al material (figuras 3 y 4).

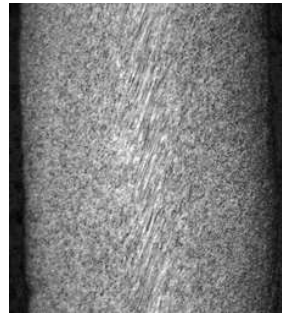


Figura 3. Heterogeneidad estructural del alambre A.

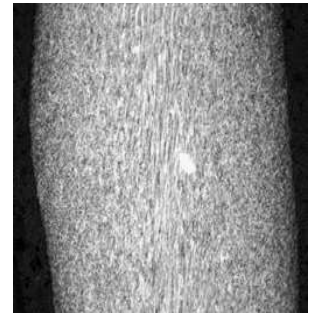


Figura 4. Heterogeneidad estructural del alambre B.

A pesar de diferentes comportamientos a la fractura generados frente al ensayo de torsión a rotura, a las magnificaciones de la microscopía óptica no se evidencian diferencias estructurales apreciables que justifiquen la diferencia de comportamiento del alambre B (delaminado) respecto al alambre A.

Se continúa el estudio con la observación microestructural mediante la microscopía SEM. Se trabaja tanto sobre los cortes transversales como longitudinales de ambos alambres. En las figuras 5 y 6 se presentan los cortes longitudinales. En los mismos se identifican láminas de la cementita alineadas en la dirección de la deformación. Se puede observar que la perlita ha desarrollado la formación de fibras, con una mayor cantidad de las mismas en el material con corte normal, demostrando ser más dúctil. En el material delaminado las láminas de Fe_3C se observan más

entrecortadas indicando mayor fragilidad en las mismas.

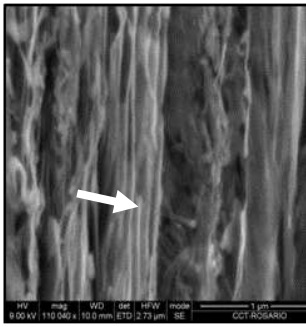


Figura 5. Láminas de Fe_3C con presencia de fibras (alambre A).

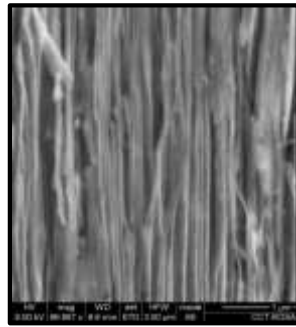


Figura 6. Láminas de Fe_3C con presencia de fibras (alambre B).

Observando los cortes transversales de las muestras, se pudo observar la presencia del fenómeno de rizado o "curling". Según [7] este efecto está relacionado con el mecanismo de deslizamiento de las dislocaciones, esfuerzos de corte y rotación de láminas de perlita en torno al eje del alambre. En la figura 7, se observa una imagen obtenida sobre el alambre A donde se aprecia el fenómeno en la zona central del alambre.

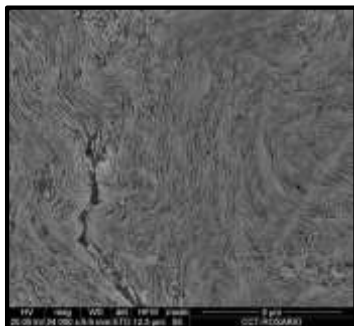


Figura 7. Fenómeno de rizado "curling" observado en la zona central del alambre A.

El fenómeno de rizado, identificado en ambas muestras, es más acentuado en la muestra de alambre A. En este caso se identificaron zonas localizadas en las que las láminas de cementita que se habían alterado considerablemente (incluso mostrando globulizado) indicando claramente la desestabilización y verificando junto a la presencia de fibras descrita previamente la mayor plasticidad del material A. El alambre B por su parte presenta menor afinamiento de las láminas de cementita y menor número de formación de fibras. Además, se nota una considerable fragmentación de las láminas de cementita mostrando esto una mayor resistencia a la deformación plástica. Los resultados de mediciones de espesor de láminas de Fe_3C realizados mediante SEM confirman lo mencionado, ver figura 8.

3. 2. Análisis térmico diferencial (DTA-TG)

Se efectúan los ensayos DTA y TG a bajas temperaturas, hasta 550°C en aire y N_2 , debido que durante el proceso de trefilado o "cold drawing" las temperaturas que se desarrollan no superan los 350°C. Por simplicidad se representa sólo la curva ensayada al aire para ambas muestras (figura 9).

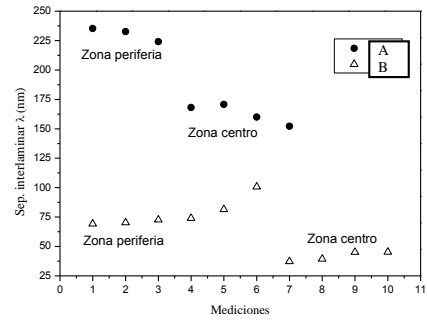


Figura 8. Separación interlaminar λ de las láminas de la perlita sobre las muestras transversales de ambos alambres A y B en la zona central y periférica del alambre.

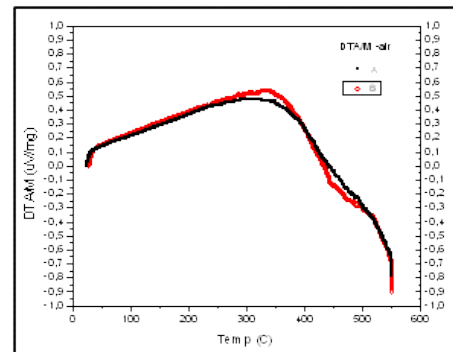


Figura 9. Curva DTA de ambos alambres ensayados hasta 550°C en aire.

Analizando las curvas obtenidas para ambos alambres se verifica un comportamiento similar, como es de esperar. Sin embargo, en el material B se evidencia a temperaturas $<400^\circ C$ una levemente mayor liberación de energía durante el calentamiento. Este comportamiento del material B (delaminado) se observa en ambas atmósferas. Las ligeras transformaciones exotérmicas, en coincidencia con lo expresado por Sha and Guo en [8] indican la presencia de un proceso de precipitación. Los pequeños picos identificados a partir de los $235^\circ C$ que se extienden hasta los $330^\circ C$ pueden ser justificados a través de los desplazamientos internos de las vacancias y otros procesos difusivos presentes en el material como consecuencia de las perturbaciones termomecánicas que se presentan durante el proceso de trefilado. Además, en coincidencia con lo expresado por los autores en [2, 9], en el rango de temperaturas cercanas a $150^\circ C - 175^\circ C$ puede ocurrir la posible precipitación de los carburos épsilon (ϵ) por sobresaturación de C en la ferrita. Este hecho se fundamenta en que por desestabilización de las láminas de cementita (hecho comprobado mediante la observación con SEM y la determinación de separación interlaminar λ (nm) determinada por microscopía electrónica) se puede generar el fenómeno de difusión de C hacia las interfaces cementita-ferrita. El carbono, difunde luego hacia sitios con defectos (vacancias o dislocaciones) en la ferrita. Cuando mayor es la fracción volumétrica de defectos, mayor proporción de C se acumulará promoviendo mayor posibilidad de formación de (ϵ).

Esto se traduce en un mayor envejecimiento dinámico en el material.

3. 3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el objetivo de corroborar la existencia del posible fenómeno de migración de átomos de carbono por desestabilización de la cementita, se realizan ensayos de DSC hasta los 600°C en atmósfera de aire para corroborar lo expresado por Zelin [2].

En la figura 10, se verifica que el material delaminado presenta mayor liberación de energía en forma de calor en el rango de temp. evaluado (125°C - 300°C).

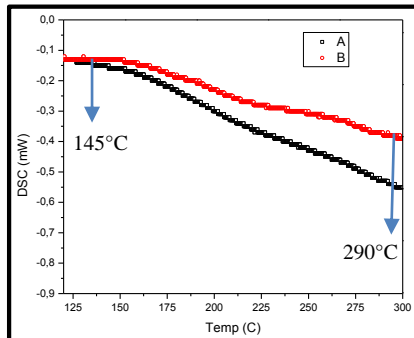


Figura 10. Curva DSC en el rango de temp 125°C a 300°C.

Los autores en [2, 10, 11, 12] coinciden en que este comportamiento térmico podría corresponder a la formación de carburos épsilon, generada por la migración de C hacia las dislocaciones presentes en la fase ferrítica y posterior precipitación del mencionado carburo. Este mecanismo se verifica que es más acentuado en el material B, posiblemente debido a una mayor fracción volumétrica de defectos y precipitados en la red ferrítica, promoviendo la disminución de ductilidad que justifica la delaminación durante el ensayo de torsión.

3. 4. Simulación con el software Fact Sage

Con el objetivo de corroborar la posible desestabilización de la cementita a bajas temperaturas (< 400°C), se realiza un análisis termodinámico de estabilidad de carburos de hierro contemplando ($\text{Fe}_{2,5}\text{C}$ (carburo épsilon) y Fe_3C). Una comparación de los resultados (ver figura 11) verifica leves diferencias entálpicas (ΔH , en J/mol) entre carburos a partir de 150 °C. Esto hace pensar que por una perturbación debida a una alta deformación a temperaturas >150°C se podría generar precipitación de carburo épsilon ($\text{Fe}_{2,5}\text{C}$). Este proceso se puede acentuar con el incremento de temperatura.

4. Conclusiones

En base al estudio realizado se puede inferir que:

* En los alambres estudiados, de estructura perlítica, tanto el material con comportamiento normal como anormal no relevan aspectos estructurales por microscopía óptica que justifiquen la diferencia de comportamiento. Presentan además la textura específica con fibra [110], habitual de los alambres trellados, levemente más acentuada en el alambre A.

* Los resultados obtenidos mediante SEM, permiten pensar que existe una mayor plasticidad en el alambre A, debido a que el fenómeno de rizado o *curling* se ha notado más acentuado y con indicios de globulización de la cementita. El alambre B manifiesta menor afinamiento y fragmentación de la de cementita, denotando mayor resistencia a la deformación.

* Mediante las técnicas de análisis térmico diferencial combinando DTA y DSC, se verifica la presencia de un fenómeno de precipitación progresivo y de posible difusión de C hacia los defectos presentes en la ferrita, levemente más intenso en el alambre B que en el A corroborando el mayor envejecimiento dinámico que ocasionó el comportamiento de delaminación.

* La integración de los resultados experimentales y de simulación mediante Fact Sage permitieron esclarecer los mecanismos que justifican las diferencias de los comportamientos entre los alambres y la combinación de alta resistencia y ductilidad en estos productos.

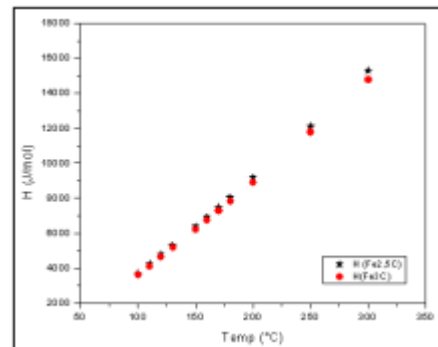


Figura 11. Comparación de las entalpías de formación de los carburos de Fe en estudio

Referencias

- [1] P. Kumar, N. P. Gurao, A. Haldar, S. Suwas. *ISIJ International* **51** (2011), 679-684.
- [2] M. Zelin. *Acta Materialia* **50** (2002), 4431-4447.
- [3] W. J. Nam, C. M. Bae, S. J. Oh, S. Kwon. *Scripta Materialia* **42** (2000), 457-463.
- [4] V. G. Gavriljuk. *Scripta Materialia* **45** (2001), 1469-1472.
- [5] G. Krauss, *Steels: processing, structure and performance*, ASM International, (2005).
- [6] G. A. Nematollahi, J. von Pezold, J. Neugebauer, D. Raabe. *Acta Materialia* **61** (2013), 1773-1784.
- [7] E. Brandaleze, J. Tormo, M. Cabanillas, Tercer Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica III CAIM 2012, (2012), área temática G.
- [8] W. Sha, Z. Guo, *Maraging Steels, Modeling, Microstructure, Properties and Applications*, WoodHead Publishing in materials (ed.), Limited and CRC Press LLC, UK, (2009).
- [9] ASM Handbook, Vol. 8., 8va edición (1973).
- [10] G. Krauss, *High - Carbon Steels: fully pearlitic microstructures and applications*, ASM International, (2005).
- [11] N. Min, W. Li, H. Li, X. Jin, *Journal of Materials Science and Technology* **26** (9) (2010), 776-782.
- [12] Yu. Ivanisenko, W. Lojkowski, R. Z. Valiev, H. J. Fecht, *Acta Materialia* **53** (2003), 5555-5570.



Desarrollo de curvas CCT de aceros de bajo carbono microaleados mediante dilatometrías a distintas velocidades de enfriamiento

M. Ramírez

Grupo Tecnología de procesos. Departamento de Metalurgia – DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás. San Nicolás. Argentina.

maramirez@frsn.utn.edu.ar

Directora: E. Brandaleze

Grupo Tecnología de procesos. Departamento de Metalurgia – DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás. San Nicolás. Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Los productos de aceros de bajo carbono microaleados y ultra bajo carbono presentan un gran interés para aplicaciones automotrices como paneles estructurales de alta resistencia y formas complejas, debido a su elevada ductilidad y al desarrollo de buenas propiedades mecánicas. En particular, los aceros ultra bajo carbono son aptos para procesos de conformado en frío. Una de las maneras de conferir buenas propiedades a los productos de acero, es trabajar sobre la microestructura a través de tratamientos térmicos. En la práctica, los tratamientos isotérmicos son difíciles de llevar a cabo porque una aleación debe enfriarse rápidamente desde una temperatura superior a la eutécticoide y mantenerse a elevada temperatura. La mayoría de los tratamientos térmicos implican enfriamiento continuo de la muestra hasta temperatura ambiente. La representación gráfica de las curvas de inicio y fin de la transformación, se denominan “diagramas de transformación por enfriamiento continuo” o CCT. Estas curvas son importantes a la hora de diseñar un tratamiento térmico o termomecánico. El propósito de este trabajo es presentar el desarrollo de una metodología de obtención de curvas CCT, a partir de ensayos de dilatometría contemplando diferentes velocidades de enfriamiento y estudios estructurales de las muestras. Se informan los resultados obtenidos sobre ocho muestras de acero que corresponden a dos coladas diferentes. Las muestras cortadas con la dimensión adecuada, se sometieron a diferentes perfiles térmicos que contemplaban distintas velocidades de enfriamiento. Posteriormente se construyeron en base a los datos obtenidos de las curvas de dilatometría, los gráficos con las correspondientes velocidades de enfriamiento, indicando las temperaturas de transformación identificadas. Se prepararon las probetas de cada muestra para realizar el estudio estructural contemplando microscopía óptica y electrónica para la identificación y cuantificación de la fracción volumétrica de microconstituyentes presentes en cada caso. También se realizaron mediciones de microdureza, para correlacionar con los aspectos estructurales visualizados.

Palabras clave: aceros ultra bajo carbono, dilatometrías, curvas CCT.

Keywords: ultra low carbon steel, dilatometry, CCT curves.

1. Introducción

Las chapas de acero microaleado laminadas en frío se utilizan principalmente como piezas de carrocería y requieren una excelente combinación de propiedades mecánicas, tales como: resistencia, ductilidad y maleabilidad. El refinamiento del grano mejora la resistencia y dureza sin disminuir la ductilidad y conformabilidad del acero. El aumento de la resistencia, por una parte, permite la reducción en el peso del coche y la mejora en la eficiencia del combustible y, por otro lado proporciona una mejor resistencia al choque contribuyendo a la seguridad de los pasajeros. En los desarrollos de aceros de grano ultrafino y alta resistencia existen diferentes alternativas de procesamiento empleando laminación en frío y tratamientos de recocido, parte de ellas se describen en [1].

Sin embargo, debemos tener presente que para conferir estas propiedades a los productos de acero es necesario trabajar sobre la microestructura del mismo. Además, se sabe que los medios principales para el control de las propiedades mecánicas de estas

aleaciones son las transformaciones de fase [2], ya que éstas modifican la microestructura del material. Los tratamientos térmicos constituyen procesos a través de los cuales se puede trabajar sobre la microestructura de los aceros.

La representación gráfica de las curvas de inicio y fin de la transformación, se denominan **diagramas de transformación por enfriamiento continuo** o **CCT**. Para llevar a cabo los tratamientos térmicos o diseñar los procesos termomecánicos industriales, es necesario disponer de cierta información que se obtiene a partir de las **curvas CCT**.

El propósito de este trabajo es presentar el desarrollo de la metodología de obtención de curvas CCT, aplicando ensayos de dilatometría sobre aceros de bajo carbono microaleados contemplando diferentes velocidades de enfriamiento y estudios estructurales de las muestras ensayadas. Se informan los resultados obtenidos sobre muestras de aceros que corresponden a dos coladas diferentes.

El estudio comprende una caracterización microestructural de las muestras que incluye

microscopía óptica y electrónica de barrido SEM y mediciones de microdureza.

2. Metodología

2. 1. Material de estudio

Se seleccionaron para este trabajo 8 muestras de acero de ultra bajo carbono microaleados que corresponden a dos coladas diferentes. Estos aceros se identifican como aceros A y B. En la tabla 1, se muestra la composición química de ambos materiales.

Tabla 1. Composición química de los aceros (%wt).

Composición	Acero A	Acero B
C	0,11	0.06
Mn	1,18	1.21
Al	0,08	0.06
Si	0,19	0.20
Nb	0,05	0.10
Ti	0,01	0.04
V	0,09	vestigios

2. 2. Experimental

Las muestras se dimensionaron para el ensayo de dilatometría en forma de prismas de sección cuadrada de 5 mm x 5 mm x 25 mm y luego se sometieron a diferentes perfiles térmicos empleando un dilatómetro THETA DILATRONICS II en atmósfera de Ar. Se contemplaron velocidades de enfriamiento entre 0,034 °C/s a 8,21 °C/s. Para cada uno de estos especímenes, se obtiene una curva $\Delta L/L_0$ (%) en función de la temperatura (°C). Sobre cada una de ellas se determinan las temperaturas de transformación para cada acero y posteriormente se construyen gráficos con las correspondientes velocidades de enfriamiento (V_e) en función del tiempo, las cuales constituyen curvas T(°C) - t(s).

En las curvas de velocidad de enfriamiento se ubican las temperaturas de transformación de fases identificadas a partir de los resultados de dilatometría, construyendo finalmente tramos de la curva CCT.

Se realiza un estudio estructural para identificar los microconstituyentes presentes en cada caso, medir el tamaño de grano y determinar la fracción volumétrica de las fases presentes. La observación se realiza mediante microscopía óptica empleando un microscopio OLYMPUS GX 51 con analizador de imágenes Leco IA32. Debido a que en cada caso existe una velocidad de enfriamiento diferente, se empleó un reactivo que permite colorear los diferentes microconstituyentes del acero en forma selectiva, verificando la presencia de fases tales como martensitas o bainitas. Este reactivo recibe el nombre de Le Pera. Se prepara 100 ml de esta solución que está formada por:

- ✓ Picral 4: 4 g de ácido pícrico en 50 ml de etanol.
- ✓ Metabisulfito de sodio: 1 g de metabisulfito de sodio (Na₂S₂O₅) en 50 ml de agua destilada.

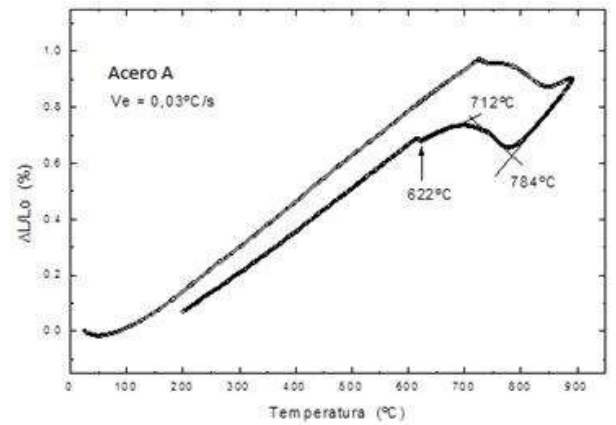
Con el objetivo de corroborar los datos obtenidos en los ensayos de dilatometría y la información correspondiente al estudio microestructural, se realizaron mediciones de microdureza Vickers (Hv) empleando un microdurómetro LECO LMT300.

3. Resultados y Discusión

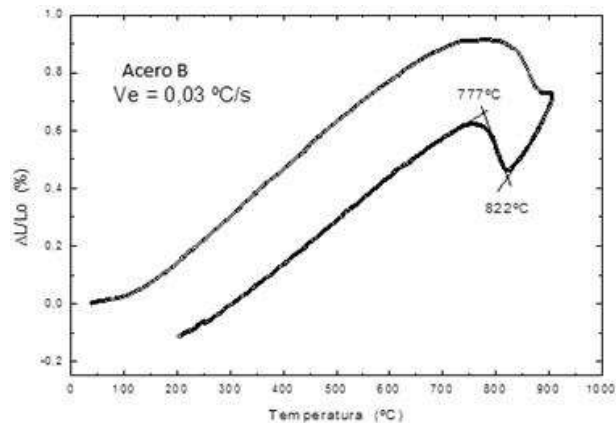
3. 1 Ensayos de dilatometría

En base a los resultados obtenidos en los ensayos de dilatometría de cada muestra a cada velocidad de enfriamiento planteada, se grafican las curvas $\Delta L/L_0$ (%) en función de la temperatura en (°C). Luego, sobre las mismas, se determinan las temperaturas de transformación de fase.

En las figuras 1(a) y 1(b) a modo de ejemplo, se presentan las curvas particulares de los aceros A y B correspondientes a la velocidad de enfriamiento V_e de 0,03°C/s, que constituyen la velocidad de enfriamiento más baja empleada en el estudio.



(a) Acero A



(b) Acero B

Figura 1. Curva $\Delta L/L_0$ (%) en función de la temperatura (°C) correspondientes a los aceros A y B.

En la tabla 2, se detallan las distintas velocidades de enfriamiento realizadas sobre las 8 muestras y las temperaturas de transformación de fases identificadas en cada caso.

Tabla 2. Velocidades de enfriamiento contempladas y las temperaturas iniciales y finales de transformación de fases determinadas para ambos aceros.

Velocidades de enfriamiento (°C/s)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)
Acero A		
0.034	784	712
0.228	774	706
3.36	695	605
7.75	645	545
Acero B		
0.034	822	777
0.223	806	768
3.28	759	657
8.21	693	624

Se construyen las curvas de velocidad de enfriamiento, ver figuras 2(a) y 2(b). Sobre ambas curvas se ubican las temperaturas de transformación.

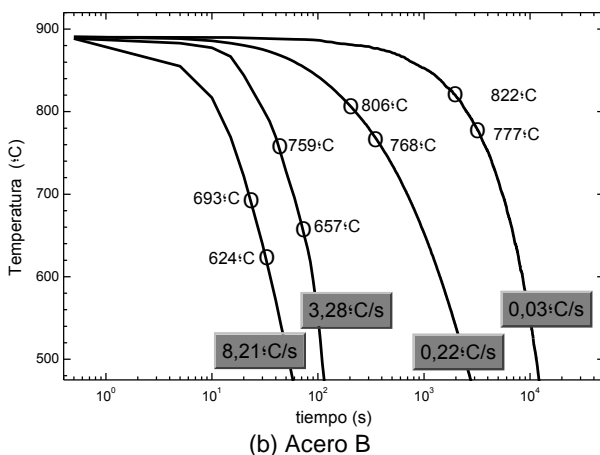
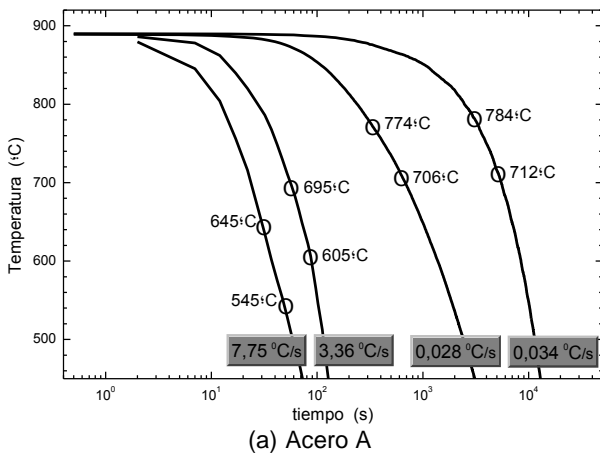


Figura 2. Tramos de curvas CCT obtenidas: (a) acero A y (b) acero B.

A partir de las curvas obtenidas se puede notar que el acero B presenta temperaturas de inicio y fin de transformación ligeramente superiores respecto a las del acero A. Este hecho se justifica en que el acero B posee un contenido de carbono considerablemente menor y los microaleantes Nb y Ti son más elevados que en el acero A. Se sabe que el contenido de C y de los elementos microaleantes modifican las

posiciones de las curvas CCT de los aceros. Los resultados resultan consistentes con los expresados en [3].

3.2 Estudio Estructural

Se observa el aspecto estructural de cada una de las muestras. Mediante reactivo de Le Pera, la fase ferrita se identifica de color gris oscuro y la bainita de color blanco.

Se verifica que en ambos aceros las muestras correspondientes a V_e lentas (0,03 y 0,02 °C/s) presentan estructura ferrítica. Sin embargo, a velocidades de enfriamiento más acentuadas de 3,3 y 8 (°C/s) se evidencia la presencia de fase bainita.

La fracción volumétrica determinada mediante microscopía óptica empleando la técnica colorimetría (disponible en el sistema de análisis de imágenes) permite comprobar que el contenido de bainita en el acero A alcanza un 12% (ver figura 3) con un tamaño de grano muy fino (N° ASTM 8) de ligeramente mayor tamaño que el del acero B, en este caso la fracción volumétrica de bainita es de 3,6% (Figura 4).

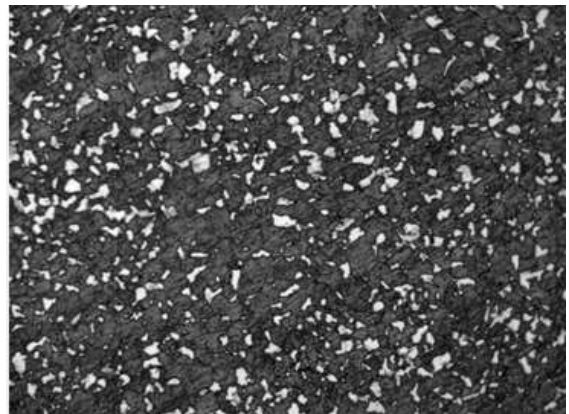


Figura 3. Fase blanca bainítica observada en el acero A sometido a una $V_e = 7,7^\circ\text{C/s}$.

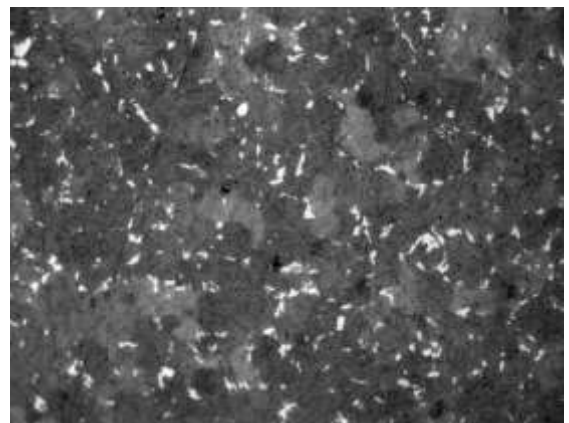


Figura 4. Fase blanca bainítica observada en el acero B sometido a una $V_e = 8,2^\circ\text{C/s}$.

En base a estas figuras se puede deducir que las diferentes composiciones químicas entre ambos aceros y principalmente el mayor contenido de carbono en el acero A (0,11%C) han promovido para una V_e de ~ 8

(°C/s) una diferencia considerable en la fracción volumétrica de bainita.

3. 3 Microdureza

Los resultados de microdureza son consistentes con el estudio estructural. En la figura 5, se visualizan las mediciones de microdureza para los dos aceros en estudio. Se verifica que el acero A sobre todo a las mayores V_e presenta elevados valores de microdureza respecto del acero B.

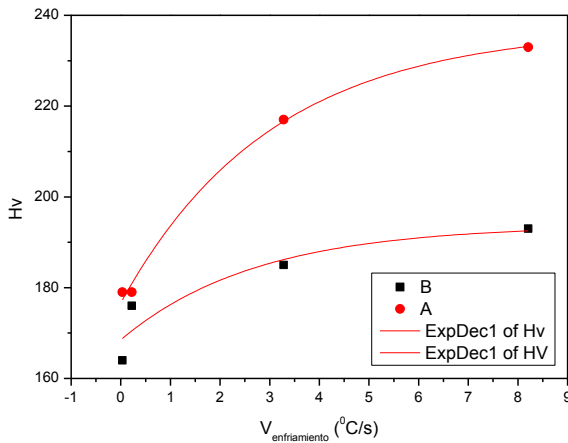


Figura 5. Comparación de valores de microdureza para los aceros A y B sometidos a diferentes velocidades de enfriamiento.

Tal como expresa Krauss and Thompson en [4 - 6], las adiciones de Nb y Ti, fomentan la remoción del carbono en la solución sólida intersticial de la ferrita promoviendo una mayor formabilidad en el material. El Nb y Ti fomentan la formación de partículas en borde de grano austenítico previo y controlan la nucleación de ferrita posterior tanto como el crecimiento de grano. Esta afirmación junto a las diferencias en contenido de carbono del acero B permiten explicar la menor proporción de fase bainítica desarrollada en la microestructura del acero B tanto como los menores valores de microdureza que indican una mayor ductilidad en el material.

4. Conclusiones

*El estudio realizado permitió desarrollar una metodología para obtener curvas CCT sobre aceros de ultra bajo carbono microaleados, a partir de ensayos de dilatometrías.

*Los estudios de microscopía óptica y mediciones de microdureza resultan fundamentales para corroborar las fases presentes en el material a cada velocidad de enfriamiento, determinar la fracción volumétrica de las mismas y comprender la cinética de transformación de fases a las diferentes condiciones planteadas.

*Estos primeros resultados alientan a continuar desarrollando y profundizando la metodología que pueda proporcionar apoyo a la siderurgia en el desarrollo de procesos termomecánicos sobre estos aceros de desarrollo actual en el país.

Referencias

- [1] S. M. Hasan, A. Haldar, D. Chakrabarti. *Materials Science and Technology* **28(7)** (2012), 823-833.
- [2] J. D. Verhoeven, *Fundamentos de Metalurgia Física*, Primera edición, Editorial Limusa, (1987).
- [3] A. Mangal, P. Biswas, S. Lenka, V. Singh, S.B. Singh, S. Kundu, *Materials Science and Technology* **30(9)** (2014), 1116-1124.
- [4] G. Krauss, S. W. Thompson. *ISIJ International* **35(8)** (1995), 937-945.
- [5] E. A. Wilson. *ISIJ International* **34(8)** (1994), 615-630.
- [6] X. Yuan, Z. Liu, X. Liu, G. Wang. *ISIJ International* **47(11)** (2007), 1658-1665.



Estudio cinético de la cloración del RuO₂ con Cl₂

C. Guibaldo

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar

Directora: G. De Micco

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

El Rutenio, como el resto de los metales del grupo del platino, es de crucial importancia para la industria debido a su extraordinaria actividad catalítica y a sus aplicaciones en alta tecnología. Debido a su escasez y alto valor, existe un creciente interés en su recuperación a partir de desechos. La metalurgia de cloración surge como un posible método de recuperación. La cinética intrínseca de cloración del óxido de rutenio fue estudiada con el objetivo de aplicar este proceso en tecnología de recuperación.

La cloración del óxido de rutenio fue investigada en un rango de temperaturas entre 973 y 1073 K y una presión parcial de 50 a 90 kPa. La velocidad de reacción fue medida por gravimetría y se obtuvo la ecuación de velocidad. Se determinó una energía de activación de 259 ± 6 kJ/mol y un orden de reacción de 0,5 respecto a la presión parcial de cloro. El producto de reacción es inestable en condiciones atmosféricas. Nosotros proponemos la formación del oxiclورو RuO₂Cl₂, sin embargo, este producto no ha sido confirmado aún.

Palabras clave: cinética, oxiclورو, rutenio, cloración, recuperación

Keywords: kinetic, oxychloride, ruthenium, chlorination, recovery.

1. Introducción

Los metales del grupo del platino forman parte de nuestra vida diaria, se usan en autos, computadoras, teléfonos celulares, medicina y son requeridos en muchas industrias [1].

La recuperación del rutenio a partir de materiales en desuso y de residuos es de gran importancia por razones económicas y medioambientales. En este sentido, numerosos trabajos y patentes recientes proponen procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, y la combinación de ambos. El proceso es elegido de acuerdo al tipo de matriz donde se encuentra el elemento, la forma química del metal, y el producto que se desea obtener [2-7].

La recuperación de rutenio metálico a partir de aleaciones de metales del grupo del platino por cloración en seco ha sido estudiada y se ha reportado la formación de un cloruro de rutenio insoluble [8]. Sin embargo, la cloración de óxidos de rutenio no ha sido ampliamente estudiada, aunque se han reportado algunos aspectos de la interacción físico-química del RuO₂ con cloro a altas temperaturas [9, 10]. En este trabajo, encontramos las condiciones del régimen de velocidad de reacción correspondiente al control químico. Lo cual nos permitió determinar los parámetros cinéticos intrínsecos de la reacción y la ecuación de velocidad.

2. Materiales y métodos

Los gases empleados fueron Ar 99,99 % de pureza (Linde, Neuquen, Argentina) y Cl₂ 99,8 % de pureza (INDUPA, Buenos Aires, Argentina). Como reactivo

sólido se usó RuO₂ 99,9 % de pureza (Sigma-Aldrich, Co., USA). El reactivo sólido fue caracterizado en un trabajo previo [11].

Las muestras de RuO₂ usadas en los experimentos se colocaron en un crisol plano de cuarzo formando un lecho uniforme. El crisol se ubicó dentro de un reactor tubular horizontal. Antes de iniciar la reacción, la muestra se mantuvo en flujo de Ar de 1L/h y se calentó hasta la temperatura correspondiente. La reacción se inicia cuando se inyecta el flujo de Cl₂, y se interrumpe cuando se desvía el flujo de Cl₂ y se aumenta el flujo de Ar a 10L/h por el reactor, al mismo tiempo que se apaga el horno.

La dependencia de la temperatura y de la presión parcial del reactivo gaseoso sobre la velocidad de reacción se estudiaron gravimétricamente. Los efectos de la temperatura se evaluaron entre 973 y 1073 K, con una presión parcial de Cl₂ de 90 kPa. La influencia de la presión parcial de Cl₂ se estudió en un rango de 50 a 90kPa, a 1073 K. En todos los experimentos se empleó un caudal de 6 L/h y una masa inicial de 2,1 mg.

El grado de avance de la reacción se definió como la relación entre el cambio de masa y la masa inicial: $\alpha = (m_o - m)/m_o$, donde m_o es la masa inicial y m es la masa final. La precisión de pesada fue $\pm 0,05$ mg (balanza analítica Radwag AS220/C/2).

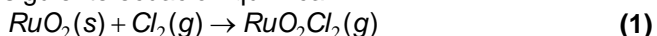
Para verificar la reproducibilidad de los experimentos se realizaron medidas repetidas. Se observó que la desviación estándar de las medidas repetidas es del mismo orden que la propagación del error debido a la precisión de pesada. Ello indica que el error

experimental se debe principalmente a la precisión de pesada y que otras contribuciones son despreciables. El producto de reacción fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX, Bruker D8 Advance) y espectroscopía de dispersión en energía (EDE, EDAX Genesis 2000). También se estudió su comportamiento en atmósfera de Ar a 723 K.

3. Resultados y Discusión

El producto de reacción contiene β -RuCl₃ y una fase amorfa, estos resultados fueron discutidos en un trabajo previo [11]. El análisis por EDE reveló que la relación atómica en la fase amorfa es de 1Ru:2Cl. El producto de reacción tratado térmicamente en atmósfera de Ar se transformó completamente a Ru y RuO₂. La presencia de RuO₂ confirma la formación de oxiclورو (o una mezcla de ellos) como producto de cloración, ya que el mismo en ningún momento se expuso a oxígeno. En este experimento, el gas de arrastre se hizo burbujear en una solución de NaOH, en la cual se identificaron cloruros; la pérdida de masa durante el tratado térmicamente en Ar correspondería a Cl₂ generado por la descomposición térmica de la muestra en atmósfera reductora. Por otro lado, se confirmó que el β -RuCl₃ es reducido a Ru en las condiciones de este ensayo; por lo tanto, asumimos que el RuO₂ se formó por la transformación del oxiclورو. Las cantidades relativas de Ru y RuO₂ obtenidas después del tratamiento térmico en Ar fueron calculadas por análisis Rietveld sobre el patrón de DRX.

Con las consideraciones antes expuestas y el balance de masa se calculó la relación atómica del oxiclورو RuCl_xO₂ en producto de la cloración del RuO₂. Se obtuvo un valor de $x=2$, el cual concuerda con los resultados de EDE. Entonces, para el estudio de la reacción de cloración del RuO₂ proponemos la siguiente ecuación química:



Si bien el producto de reacción no ha sido confirmado aún, su identidad no es condición necesaria para el estudio cinético de la reacción. Diferentes autores han propuesto la formación de los siguientes oxiclورuros anhidros: RuO_{2-x}Cl₂, Ru₂OCl₄, Ru₂OCl₅ y Ru₂OCl₆, RuOCl₂ [10,12-18]. Sin embargo, ninguno de estos compuestos ha sido identificado directamente debido a su inestabilidad.

La velocidad de reacción ($d\alpha/dt$) para reacciones heterogéneas gas-sólido puede ser descripta matemáticamente asumiendo la hipótesis de variables separables:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_o \cdot G(\alpha) \cdot K(T) \cdot F(P_{Cl_2}) \quad (2)$$

Donde k_o es la constante de la velocidad de reacción, $G(\alpha)$ es una función que describe la evolución geométrica del reactivo sólido, $K(T)$ es la dependencia de la temperatura de acuerdo a la teoría de Arrhenius, y $F(P_{Cl_2})$ es la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la presión parcial de cloro.

Se determinaron las condiciones experimentales donde la velocidad de la reacción es controlada por la reacción química y se trabajó dentro de tales condiciones.

Los datos experimentales del grado de avance fueron graficados con una función de conversión que describe la evolución del sólido durante la reacción de acuerdo a una geometría contráctil topoquímica [19]:

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/n} = k_{ap}t \quad (3)$$

Donde k_{ap} es una constante aparente de reacción que depende de la temperatura y la presión parcial de reactivo gaseoso, t es el tiempo y n es un factor de forma que depende de la geometría del sólido. Nuestros resultados experimentales fueron bien correlacionados con $n=3$, el cual se muestra en la Figura 1. Esto es consistente con una geometría esférica del reactivo sólido.

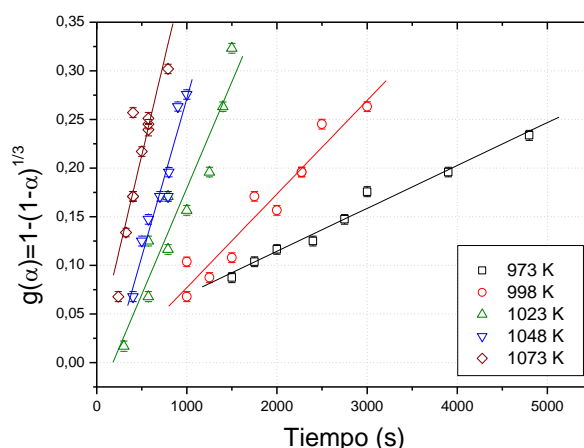


Figura 1. Gráfica de la función de conversión $g(\alpha)$ vs. tiempo para cloraciones a diferentes temperaturas (símbolos abiertos), también se muestra el ajuste lineal.

Integrando la Ec. (2), considerando la dependencia de la temperatura como una dependencia tipo Arrhenius, la energía de activación E puede obtenerse de la siguiente expresión:

$$\ln k_{ap} = -\frac{E}{RT} + \ln[k_o \cdot F(P_{Cl_2})] \quad (4)$$

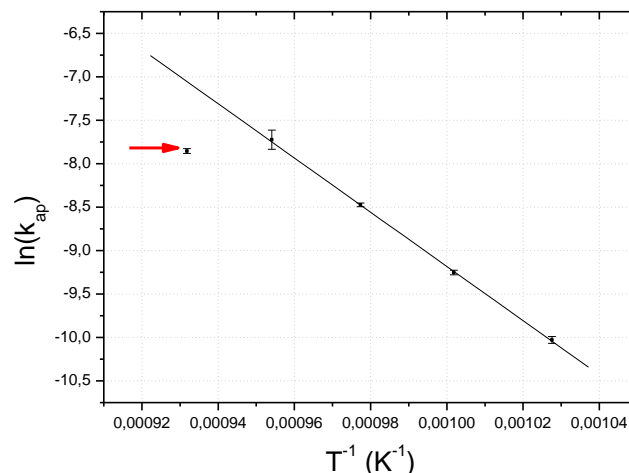


Figura 2. Dependencia de la temperatura en la cloración del RuO₂.

La representación gráfica se muestra en la Figura 2. Se calculó una energía de activación de 259 ± 6 kJ/mol, lo cual indica una fuerte dependencia de la temperatura. El dato correspondiente a la temperatura de 1073 K (indicado en la Figura 2 con una flecha) fue rechazado porque este punto no tiene correlación con los demás resultados. Para determinar parámetros intrínsecos de la reacción planteada, la velocidad debe ser controlada por la reacción misma (control químico). El bajo valor de la k_{ap} para esta temperatura indica que la velocidad está siendo influenciada por la transferencia de masa (control mixto de la reacción) [19].

Para el efecto de la presión parcial de cloro se propuso una dependencia del tipo $p_{Cl_2}^m$; donde m es el orden de reacción respecto a la presión parcial de cloro y puede ser calculado de la pendiente del $\ln k_{ap}$ vs $\ln p_{Cl_2}$. El gráfico se muestra en la Figura 3, los resultados muestran un buen ajuste lineal para un valor de $m=0,5$. El ajuste lineal también se muestra en la Figura 3.

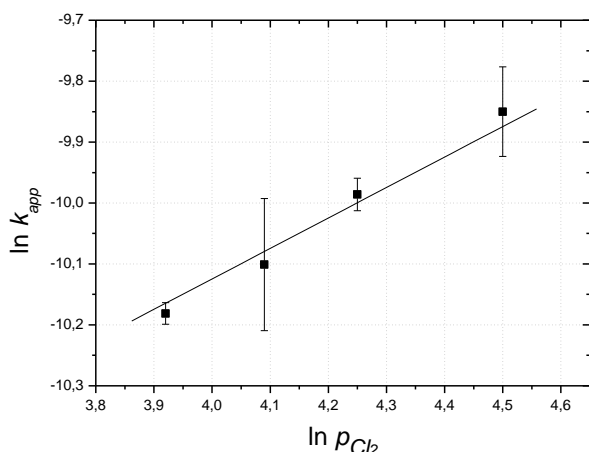


Figura 3. Determinación del orden de reacción respecto a la presión parcial de cloro a 975 K.

Sustituyendo $F(p_{Cl_2})$ por $p_{Cl_2}^{0,5}$, el valor de k_o puede ser obtenido de la ordenada al origen, en la representación gráfica de $\ln k_{ap}$ vs T^{-1} (Figura 2) de acuerdo a la Ec. (4). Se estableció la siguiente relación entre el grado de avance y el tiempo, donde t es el tiempo en segundos y p es la presión parcial del reactivo gaseoso en kPa:

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 3,92 \times 10^8 (kPa^{-0,5} \cdot s^{-1}) e^{\frac{259 kJ \cdot mol^{-1}}{RT}} p_{Cl_2}^{0,5} t \quad (5)$$

La Figura 4 muestra la representación gráfica del grado de avance en función del tiempo: los símbolos abiertos son los resultados experimentales, y las líneas continuas corresponden al ajuste de la Ec. (5). Puede verse una buena correlación entre los resultados experimentales y el modelo calculado para temperaturas entre 973 y 1048 K.

Finalmente, diferenciando la Ec. (5) respecto del tiempo y reordenando, la expresión de la velocidad de reacción puede ser expresada como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1,18 \times 10^9 (kPa^{-0,5} \cdot s^{-1}) e^{\left(\frac{259 kJ \cdot mol^{-1}}{RT}\right)} p_{Cl_2}^{0,5} (1 - \alpha)^{1/2} \quad (6)$$

Debe destacarse que el valor del factor pre-exponencial en la Eq. (6) no es un parámetro intrínseco de la reacción, sino que corresponde a la morfología y al tamaño de partícula estudiados en este trabajo.

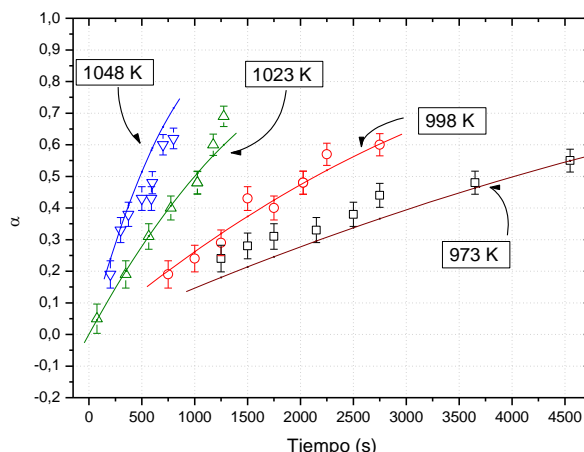


Figura 4. Curvas experimentales del grado de avance de la reacción vs. tiempo para diferentes temperaturas (símbolos abiertos), junto con la representación de las curvas correspondientes a la Ec. (5) (ajustes lineales).

4. Conclusiones

La cinética de cloración del óxido de rutenio ha sido estudiada a temperaturas entre 973 y 1073 K y en un rango de presiones parciales de cloro entre 50 y 90 kPa. La velocidad es controlada por la cinética intrínseca de la reacción entre 973 y 1048 K. En estas condiciones se determinaron la dependencia de la velocidad con la presión parcial del reactivo gaseoso, la conversión del sólido y la temperatura. Dos parámetros intrínsecos fueron obtenidos: la energía de activación de 259 ± 6 kJ/mol y el orden de reacción con respecto a la presión parcial de cloro de 0,5; también se estimó el factor pre-exponencial. Finalmente, una ecuación completa de la velocidad fue formulada para la reacción.

Agradecimientos

Los investigadores desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por la financiación de este trabajo.

Referencias

- [1] M. Pagliaro, S. Campestri, R. Ciriminna. *Chemical Society Reviews* **34** (2005), 837-845.
- [2] E. Abd, H. Mahmoud, Y.M. Mikhail, R.H. Blunk. *United States Patent 8323415* (2012).
- [3] S. D. Barnicki, J. S. Kanel, K. W. Hampton Jr., E. G. Cervo. *United States Patent 8829248* (2014).
- [4] D. Ikuta, O. Satoshi, H. Takazawa. *Japanese Patent JP2013155391* (2013).
- [5] Y. Hirai, T. Maruko, K. Seki. *United States Patent 8454914* (2013).
- [6] L. Bo, X. Li, H. Yiming, L. Quianquian, S. Dechen. *Patent Application WO/2013/131453* (2013)
- [7] H. Henze, H. Urtel, M. Sesing, M. Karches. *European Patent EP2391740* (2014).

- [8] A. D. Westland, F. E. Beamish. *Analytical Chemistry* **30** (1958), 414-418.
- [9] H. Over. *Chemical Reviews* **112** (2012), 3356-3426.
- [10] M. Hevia, A. Amrute, T. Schmidt. *Journal of Catalysis* **276** (2010), 141-151.
- [11] C. N. Guibaldo, G. De Micco, A. E. Bohé. *Procedia Materials Science* **8** (2015), 841-850.
- [12] D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidinger, E. Lundgren, C. J. Weststrate, J. N. Andersen, A. P. Seitsonen, H. Over. *Angew. Chem.* **47** (2008), 2131-2134.
- [13] S. Zweidinger, D. Crihan, M. Knapp, J. P. Hofmann, A. P. Seitsonen, C. J. Weststrate, E. Lundgren, J. N. Andersen, H. Over. *J. Phys. Chem. C* **112 (27)** (2008), 9966-9969.
- [14] H. Hillebrecht; P. J. Schmidt; H. W. Rotter; G. Thiele; P. Zoenchen; H. Bengel; H. -J. Cantow; S. N. Magonov; M. -H. Whangbo. *Journal of Alloys Compounds* **246** (1997), 70-79.
- [15] I. A. Ivanter, V. L. Kubasov, G. A. Vorob'ev, G. P. Pechnikova. *Zh. Prikl. Khim.* **50 (4)** (1977), 917-918.
- [16] S. A. Cotton. *Chemistry of precious metals*. Chapman & Hall (ed), 1ra Edición (1997).
- [17] J. M. Fletcher, W. E. Gardner, E. W. Hooper, K. R. Hyder, and J. L. Woodhead. *Nature* **199** (1963), 1089.
- [18] K. Seki, J. N. *United States Patent* 7858065B2 (2010).
- [19] J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn. *Gas-solid reaction*. Academic Press (ed), 1ra Edición (1976), Chapter 1.

Análisis de falla de cigüeñal

S. Assef, S. Piñeiro

Grupo de Estudio de Materiales (GEMAT), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

sdassef@hotmail.com sebastianp@outlook.com.ar

Directores: R. Molina, G. Pender,
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador: Grupo de Estudios de Materiales (GEMAT).
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

En este trabajo realizamos el estudio de la causa de rotura de un cigüeñal de un motor de combustión interna MTU perteneciente a una embarcación de gran porte.

El análisis de fallas de un componente industrial constituye un gran ejemplo de la utilización de distintas técnicas de análisis de materiales y el estudio de las condiciones de trabajo y las características del medio en el cual el mismo presta servicio. Por tal motivo nos resulta de mucha utilidad a los estudiantes de ingeniería debido a que aplicamos en la práctica los conocimientos teóricos adquiridos.

En este estudio evaluamos primero las condiciones de trabajo y antecedentes de la pieza en cuestión.

Posteriormente realizamos ensayos mecánicos con el objeto de determinar el mecanismo de fractura. Esto comprende el análisis macrográfico de las caras de fractura, en el cual se aprecian con claridad las marcas de playa que nos indican como progresa la fractura. El análisis micrográfico en zonas cercana y alejada de la misma, mediante extracción de muestras y realización de probetas metalográficas observadas luego con microscopía óptica, las cuales revelan el tipo de microestructura y el ciclo térmico a las cuales han sido sometidas. Finalmente ensayos de microdureza en las probetas mencionadas y dureza por rebote en el resto del componente, dadas las grandes dimensiones del mismo.

El análisis de los resultados permite determinar que la avería se ha producido en un proceso de fractura gradual (fatiga) debido a una deficiencia en las tareas de mantenimiento del componente en cuestión, al no realizarse el re-tratamiento térmico superficial luego de una rectificación de la pieza.

Este hecho revela que muchas de las roturas producidas en componentes industriales se originan en deficiencias de las operaciones de mantenimiento.

Palabras clave: cigüeñal, fatiga, ensayos mecánicos.

Keywords: crankshaft, fatigue, mechanical test.

1. Introducción

El cigüeñal es el eje principal de un motor de combustión interna, un elemento de máquina cuya función principal es la de convertir un movimiento alternativo rectilíneo en un movimiento giratorio.

El cigüeñal está sometido a esfuerzos alternantes de flexión por la presión máxima del émbolo y a un esfuerzo de torsión y flexión por el peso propio del volante.

El brazo de la manivela más próximo al volante es el que está sometido a mayores esfuerzos, ya que tiene que transmitir el momento de giro máximo.

Las posibles causas de falla pueden deberse a desequilibrios estáticos, desequilibrios dinámicos, a ensamblajes inadecuados, pequeños radios de los filetes provocadores de concentraciones de tensiones, fatiga dinámica o incorrecto maquinado.

El cigüeñal en estudio posee 3 apoyos y 6 cilindros con disposición en V, con bancada de bielas opuestas compartida.

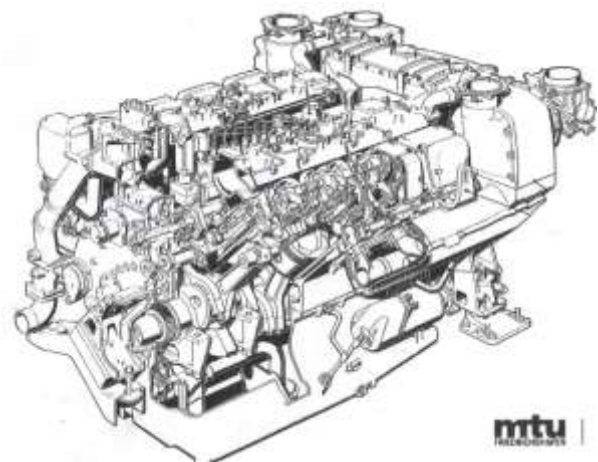


Figura 1. Esquema del motor MTU

2. Metodología

2.1. Descripción

Se trata de un (1) cigüeñal del Motor MTU 6V 396 TC 52 (Fig.1), que se encuentran fracturado con separación de partes en el radio de acuerdo del brazo del cigüeñal y el último muñón de cojinete de biela (lado Volante) (Fig. 2 y 3).



Figura 2. Indicación de la zona de fractura

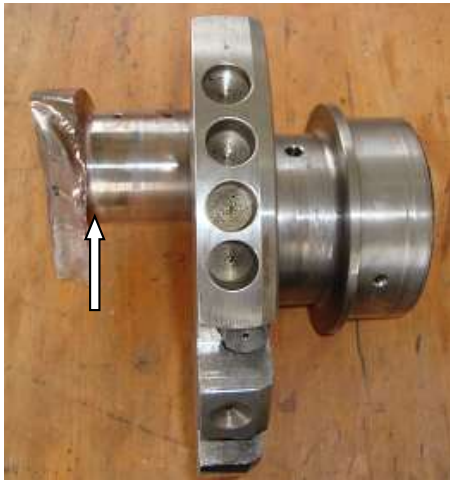


Figura 3. Parte complementaria de la fractura.

2.2. Análisis Macrográfico

La observación macroscópica realizada sobre las caras de fractura del cigüeñal revela que la misma es en un 85 % de carácter progresivo y un 15 % instantánea, con zonas deterioradas por rozamiento entre partes en ambas regiones (Fig. 4 y 5).

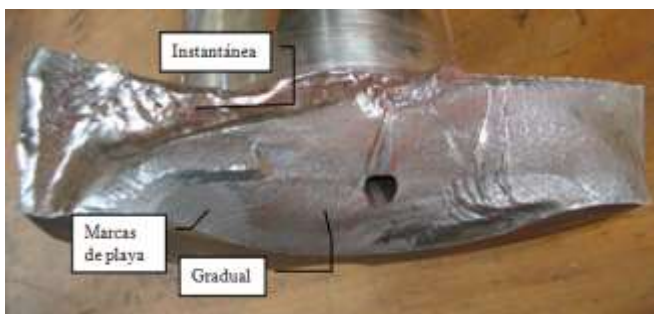


Figura 4. Cara de fractura de cigüeñal.

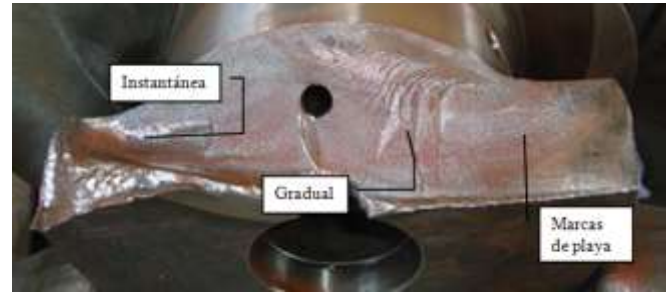


Figura 5. Cara opuesta de la fractura.

La presencia de estas zonas con golpes y deformaciones dificulta la ubicación del origen de la rotura progresiva. Se especulan dos ubicaciones, la de mayor probabilidad es la del origen en el orificio de lubricación, la cual presenta un labio aplastado adyacente al mismo, propio de este fenómeno y la presencia de marcas de playa (Características de la fatiga) que parten de la mencionada abertura (Fig. 6).

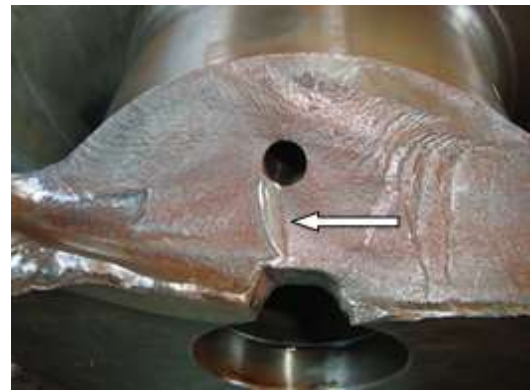


Figura 6. Origen probable de falla.

La segunda posibilidad está dada por la presencia de marcas de playa que sugieren su inicio en una discontinuidad superficial, pero las deformaciones que existen en esa zona no permiten corroborar esta situación.

En el caso de la rotura instantánea también presenta golpes y deformaciones apreciables dadas la magnitud de las piezas en cuestión, pero, en la misma se aprecian dos semiplanos en ángulos similares a 45° típicos de esfuerzo de corte originados por la solicitud de torsión a la cual está sometido el cigüeñal.

No se observan en la totalidad de la superficie del cigüeñal evidencias de sobretemperatura, picado o desprendimiento de material, excepto en el muñón principal en el cual se observa desgaste y rozamientos originados probablemente una vez que se produjo la rotura.

2.3. Ensayos de Dureza

Dadas las dimensiones de la pieza se realizaron ensayos de dureza por rebote utilizando un durómetro Digimes Model DP 300 tanto en la zona de los muñones como en los contrapesos. Los resultados fueron los siguientes:

Dureza de los muñones lejos de la rotura: 52 HRC

Dureza de los muñones en la zona de fractura: 33 HRC.

Dureza de los contrapesos: 52 HRC.

2.4. Ensayos de Microdureza

El ensayo se realizó sobre una probeta metalográfica extraída de la sección de fractura, empleando un durómetro Vickers Future Tech FM 300e y el resultado fue el siguiente:

Dureza sobre la zona de fractura: $346\text{ HV}_1 = 35\text{ HRC}$

2.5. Análisis Metalográfico

La observación microscópica se realizó sobre probetas metalográficas extraídas de la zona de fractura, las cuales fueron pulidas mecánicamente y atacadas con reactivo Nital al 2% (2 ml de ácido nítrico en 100 ml de alcohol isopropílico). En ellas se observa una estructura martensítica de revenido, sin anomalías con algunas inclusiones de óxidos (Figs. 7 y 8).

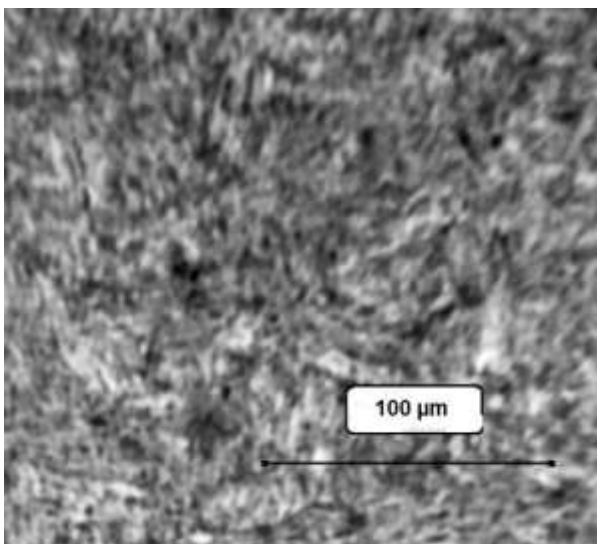


Figura 7. 300 X

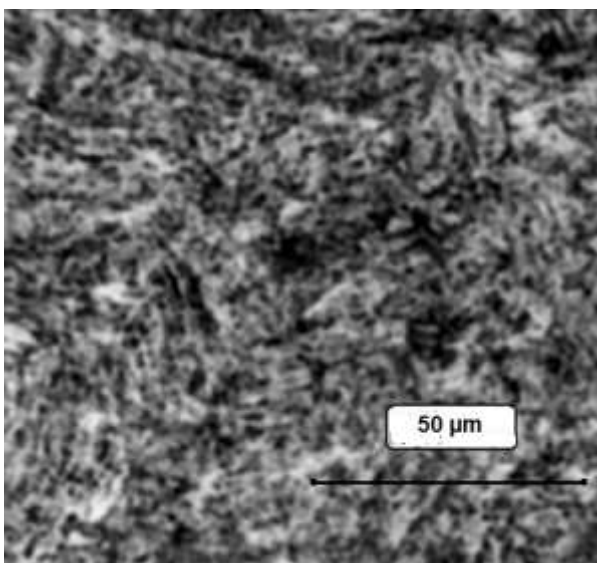


Figura 8. 600 X

3. Discusión de los Resultados

3.1: La morfología de las caras de fractura evidencia que la misma es de carácter progresivo en un 85 % e

instantánea en un 15 %, debido a un esfuerzo de flexión rotante, con moderada tensión nominal y bajo efecto concentrador de tensiones (Fig. 4, 5, 6 y 9).

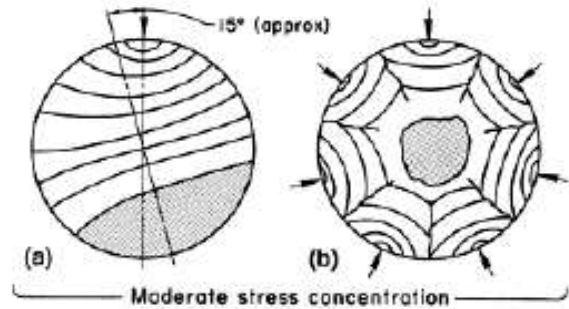


Figura 9. Esquema de la rotura por fatiga por flexión rotante, en este caso la morfología de la cara de fractura es la indicada en (a).

3.2: La falla tuvo lugar en el último muñón de biela, del lado del volante, extremo en el cual se manifiesta la entrega del total del torque hacia el resto de la transmisión de potencia. La región de la falla está en el radio de acuerdo del brazo de cigüeñal y el primer muñón de biela el cual es una zona crítica ya que se caracteriza por desarrollar los mayores esfuerzos a causa de las fuerzas cortantes originadas por el esfuerzo de torsión y el torque transmitido en combinación con los esfuerzos alternados de flexión.

3.3: Del estudio de la documentación relativa al mantenimiento del cigüeñal se verifica que no existió huelgo excesivo en los cojinetes, problemas de sincronización en la actuación de los pistones ni desalineación del cigüeñal por desbalanceo. Se informa que el cigüeñal ha sido rectificado, pero no existe constancia que se haya verificado la dureza del material luego del mecanizado para determinar si era necesario un retratamiento térmico.

3.4: En la observación microscópica no se han encontrado defectos en el material que pudiesen ser causa de la avería.

3.5: Del ensayo de dureza se verifican diferencias entre la sección de rotura y el resto del cigüeñal. Para incrementar la resistencia a la fatiga de los elementos que están sometidos a la misma se realizan tratamientos de endurecimiento superficial (cementación, nitruración, temple superficial, etc) ya que estos suministran elevada dureza superficial para obtener mayor resistencia al desgaste con un núcleo tenaz, y tensiones residuales de compresión en la superficie elevando la resistencia a la fatiga.

4. Conclusiones

La rotura del cigüeñal en estudio se ha producido por un proceso de fractura gradual (fatiga) por disminución de la resistencia mecánica al no realizarse un nuevo temple superficial luego del rectificado del mismo.

Agradecimientos

Agradecemos la colaboración y predisposición tanto del Mg. Ing. Pender Gerardo, como la del Ing. Molina René, por brindarnos su tiempo y sus conocimientos en el área. Así como también al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad Regional y a todos los integrantes del Grupo de Estudio sobre Materiales por darnos un lugar donde poder aplicar y desarrollar nuestro potencial y brindarnos las herramientas para la realización de este proyecto.

Referencias

- [1] J. Serrat y Bonastre, H. Schulz, *Termodinámica, Motores de combustión interna*. Editorial Labor. (1955).
- [2] *ASM Metals Handbook Volume 11. "Failure, Analysis and Prevention"*, ASM International (2004).
- [3] *ASM Metals Handbook Volume 12. "Fractography"*, ASM International (2004).
- [4] *ASM Metals Handbook Volume 9. "Metallography and Microstructure"*, ASM International (2004).
- [5] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Ed. Reverté (2005).
- [6] J. Apraiz-Barreiro, *Tratamientos térmicos de los aceros*, Ed. Dossat, Madrid, España (1974).

Dispositivo didáctico de medición de tensiones mediante transductores resistivos de deformación mecánica

F. J. Antinao Fuentealba

Grupo Mecánica de Fractura, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. Neuquén, Argentina.

antinao.f.j@gmail.com

Director: J. E. Pérez Ipiña

Grupo Mecánica de Fractura, Universidad Nacional del Comahue- CONICET. Neuquén, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

Con el propósito de aportar asistencia didáctica en la formación básica de los estudiantes en el campo del comportamiento de los materiales y su relación con los esfuerzos mecánicos, se diseñó, construyó e instrumentó, mediante transductores resistivos de deformación mecánica, un dispositivo que está constituido básicamente por una viga de aleación de aluminio, de sección circular hueca, con una variedad de transductores pegados en sitios específicos. Esto permite evaluar, analizar y comparar experimentalmente algunos estados de tensiones simples. Para alcanzar dichos estados, el sistema de carga consiste en la aplicación de distintas sollicitaciones: flexión en voladizo en dos direcciones perpendiculares, torsión pura y tracción pura. De esta forma, el estudiante puede extraer conclusiones acerca de las relaciones teóricas entre las distintas variables involucradas, tales como la deflexión de la viga, momento de flexión y torsión, geometría, tipo de material, y deformaciones, tanto de corte como normales.

Posteriormente se efectuaron mediciones experimentales que verifican las anteriores relaciones. A pesar de las discrepancias cuantitativas existentes entre magnitudes teóricas y experimentales, el dispositivo logra mostrar didácticamente ciertos estados tensionales simples.

Palabras clave: medición de tensiones mecánicas, análisis de estados de tensiones, galgas extensométricas, equipo didáctico.

Keywords: stresses measurements, analysis of stress states, strain gages, didactical equipment.

1. Introducción

Comercialmente se ofrecen diferentes tipos de equipos que permiten estudiar didáctica y experimentalmente algunos estados de tensiones, empleando mayormente técnicas de medición resistivas y fotoelásticas. En general, éstos contemplan la aplicación de esfuerzos simples de tracción, flexión, y torsión, sobre distintos esquemas de carga [1,2].

En primera instancia, se realizó un análisis de estos modelos. Posteriormente, intentando cubrir los aspectos técnicos más relevantes de los mismos, sin dejar de lado la simplicidad y el objeto didáctico del proyecto, se realizó un diseño conceptual. Por cuestiones de practicidad y disponibilidad, se decidió emplear para la instrumentación transductores resistivos de deformación mecánica (*strain gages*).

2. Desarrollo

2.1. Diseño y proyección.

El marco de carga del dispositivo consiste en las siguientes sollicitaciones [3-4]:

- Flexión simple: en los sentidos vertical y horizontal, la deflexión se basa en el control del desplazamiento, realizado mediante de dos tornillos de paso conocido. La figura 1 muestra este mecanismo.

- Torsión: un brazo de palanca y una carga, ambas de magnitudes conocidas, causan un momento de torsión (fig. 2 y 3).
- Tracción uniaxial: lograda a partir de un tornillo (fig. 2)



Figura 1. Mecanismo de control de la flecha de la viga.



Figura 2. Mecanismo de tracción y torsión.

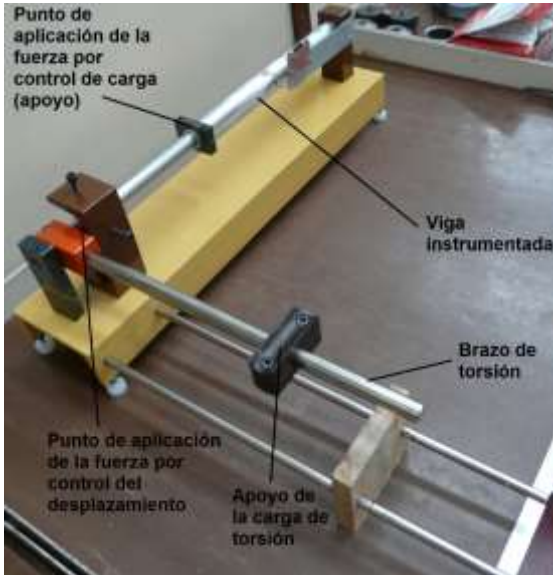


Figura 3. Vista global del dispositivo.

2. 2. Selección de geometría y material

Se comparó el comportamiento de diferentes geometrías disponibles a las solicitaciones de flexión simple y torsión pura, basándose en los siguientes criterios:

- Alcanzar valores de tensiones y, por lo tanto, de deformaciones relativamente altos.
- Minimizar la carga requerida para alcanzar valores relativamente grandes de tensiones de corte por flexión y por lo tanto, de deformaciones de corte.
- Maximizar las tensiones de corte originadas en torsión.

El estudio anterior justifica entonces la selección de la sección circular hueca de pared delgada. La elección del material de la viga se fundamentó en el análisis de la rigidez a la flexión y torsión del sistema, siendo las mismas menores para un material con bajo módulo elástico, considerando un determinado desplazamiento lineal o angular según corresponda. El dispositivo cuenta con un tubo de pared delgada de aluminio, de un módulo elástico $E \approx 70 \text{ GPa}$ y $\sigma_{fl} \approx 100 \text{ MPa}$, longitud $L = 430 \text{ mm}$, diámetro exterior $D = 25 \text{ mm}$, espesor de pared $t = 1 \text{ mm}$ y brazo de torsión $L_b = 300 \text{ mm}$.

2.3. Análisis de los estados de tensiones [5]

Los esfuerzos originados por las solicitaciones realizadas sobre la viga generan distintos campos de tensiones y deformaciones. La instrumentación de la anterior precisa entonces el estudio de los mismos.

- Tensiones por flexión simple.

Este esfuerzo genera tensiones normales y de corte. Para la geometría en estudio y respetando el esquema de carga, la distribución de las tensiones normales de flexión toma valores máximos, en compresión y tracción, en los bordes más alejados del eje neutro y en posiciones diametralmente opuestas. En forma perpendicular a estas, las tensiones normales son nulas. Para la medición de las mismas se requieren cuatro transductores en total, dos para tensiones normales originadas por flexión vertical (dirección "y"), y otros dos para flexión horizontal (dirección "z"), ambos indicados en el esquema de la figura 4, sobre la sección A.

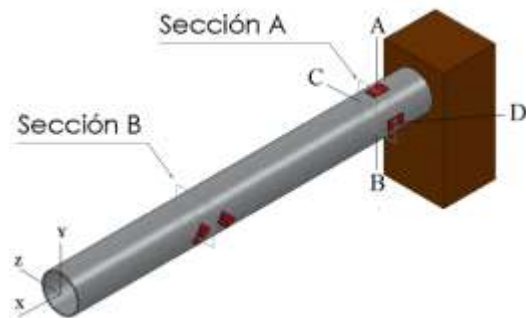


Figura 4. Esquema de las posiciones de instrumentación de la viga. En las proximidades de la sección A se miden tensiones normales, y cerca de la sección B, se miden tensiones de corte.

Respecto a las deformaciones de corte, el análisis de un estado de corte puro permite concluir que a 45 grados físicos del eje neutro se encuentran las direcciones principales, tanto de tracción, sobre la dirección 1, como de compresión, en la dirección principal 2, ambas indicadas en la fig. 5.

- Tensiones de corte por torsión pura

El análisis de distribución de tensiones de corte refleja que éstas toman valores máximos en la superficie, por ejemplo en el punto A' de la fig.5. Se aplica sobre la viga un momento torsor tal que éstas son idénticas en dirección y sentido a las del anterior caso. En la fig.6 se pueden observar todos aquellos puntos y direcciones en donde se miden las tensiones principales, tanto de tracción en los puntos A' y B, como de compresión, en A y B', requiriéndose para esto cuatro transductores de deformación.

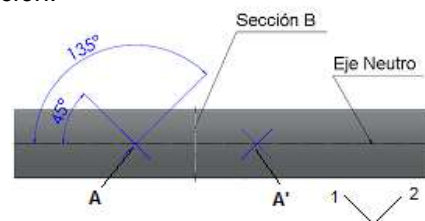


Figura 5. Descripción de las direcciones principales.

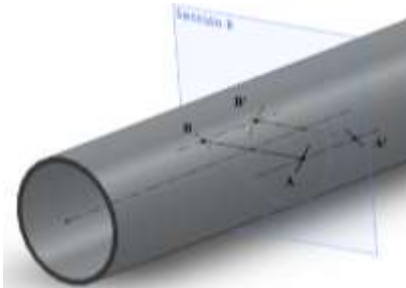


Figura 6. Detalle de la zona de medición de las tensiones de corte.

2.4. Instrumentación [6]

Para la medición de tensiones se establecieron distintas secuencias de funcionamiento, cada una de las cuales permite analizar tensiones de diferentes orígenes: tensiones normales y de corte por flexión vertical (secuencia A), tensiones normales por flexión horizontal (secuencia B), tensiones de corte por torsión (secuencia C), y tensiones normales por tracción (secuencia D), entre otras combinaciones de interés.

Una vez establecidas éstas, se seleccionaron y pegaron los transductores en los sitios mencionados en la sección 2.3. El intercambio entre secuencias se logra mediante un cable de instrumentación y un conector macho, mostrado en la fig.7, y las deformaciones pertinentes se miden con un equipo de medición de deformaciones ("P3 Strain Indicator". Micro-Measurements.)



Figura 7. Conector macho implementado en una placa electrónica.

3. Resultados teóricos y experimentales

En las figuras 8, 9 y 10 se observan los resultados de las mediciones realizadas para cada una de las secuencias a partir del control del desplazamiento. Debido a que la carga se estima a través de la relación teórica entre esta última y la deflexión del extremo de la viga, la existencia de desplazamientos espurios introduce errores en esta estimación. Para contrastar estos valores, se realizaron mediciones a través del control de carga mediante pesas de magnitudes conocidas, colocadas sobre el apoyo mostrado en la fig.3 (punto de aplicación de la fuerza). Los resultados de las deformaciones normales se muestran en la fig.11. Si bien las deformaciones principales de corte no se observan, éstas presentan tendencias similares. Los parámetros de operación del dispositivo tienen los siguientes límites teóricos:

- Deflexión máxima: 8 mm, en ambas direcciones.
- Carga máxima en torsión: 160 N.

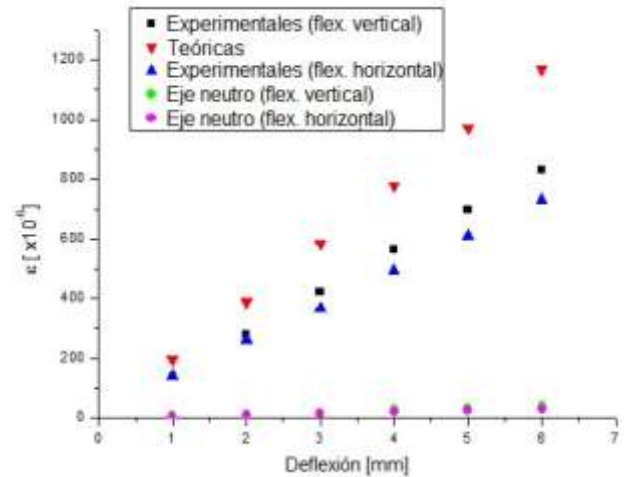


Figura 8. Deformaciones normales teóricas y experimentales de flexión vertical y horizontal. Se muestran también las deformaciones en el eje neutro.

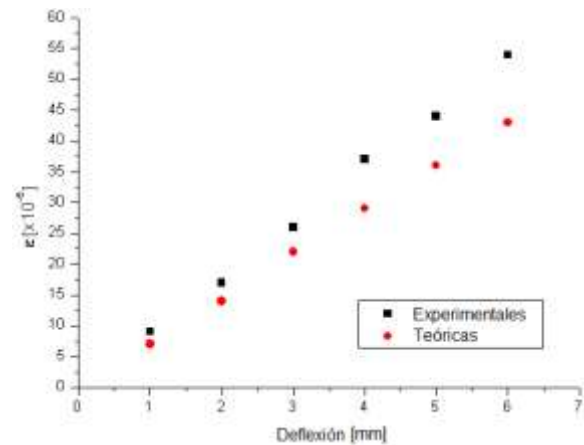


Figura 9. Deformaciones principales debidas a corte por flexión, dadas para distintos valores de deflexión.

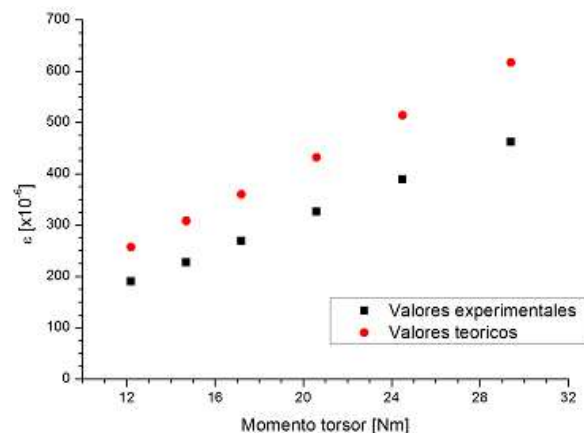


Figura 10. Deformaciones principales promedio originadas por tensiones de corte de torsión, para diferentes valores de momentos.

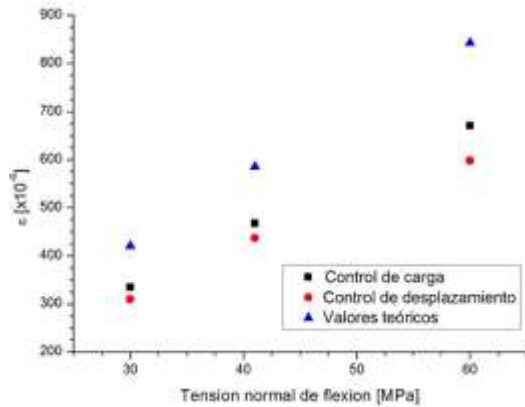


Figura 11. Deformaciones normales por flexión, obtenidas por control de carga y desplazamiento.

4. Discusiones

Según los resultados obtenidos anteriormente, se hacen las siguientes observaciones.

1. Las deformaciones normales y de corte por flexión muestran comportamientos relativamente lineales respecto a la deflexión, tanto por control de carga como por desplazamiento. El análisis teórico de estas variables muestra esa dependencia.
2. Las deformaciones de corte por torsión varían linealmente con el momento de torsión, lo cual refleja los resultados del análisis teórico.
3. Las mediciones de deformaciones normales en flexión, representadas en la fig. 8, verifican la ausencia de deformaciones del mismo tipo en el eje neutro.
4. La rigidez a la flexión en los sentidos vertical y horizontal resulta una constante para la geometría de la viga. A pesar de ello, en la fig. 8 se observan desviaciones de hasta un 15 % en las deformaciones normales obtenidas por flexión en ambos sentidos, las cuales pueden explicarse analizando el sistema de carga. En el mecanismo de control de la deflexión, indicado en la fig. 1, la deformación en los apoyos de los tornillos tiene influencia en la magnitud de la flecha de la viga. Cuando se opera el sistema en flexión, el desplazamiento total está compuesto por la deflexión propia de la viga y por la producida en el apoyo, siendo esta última dependiente de su rigidez.
5. Hipotéticamente, la carga aplicada y la deflexión son magnitudes directamente proporcionales a las tensiones y deformaciones, tanto de corte como normales, sin interesar el tipo de control ejercido sobre el sistema. Las deformaciones de flexión, normales y de corte, obtenidas por control de carga y desplazamiento muestran diferencias menores al 30%, y a pesar de la relativamente gran discrepancia en estos resultados, las tendencias sugeridas por el análisis teórico no son contradichas. Se señala, sin embargo, que tal comportamiento se atribuye al efecto de la deflexión en los apoyos al probar el dispositivo en control de desplazamiento.
6. Para el cálculo de la deflexión se consideró un sistema de viga en voladizo, de material y propiedades geométricas únicas. No obstante, como se ve en la fig. 3, cuando se opera en control del desplazamiento, la viga se compone de dos materiales y secciones diferentes. Esto sugiere que el modelo de cálculo

podría mejorarse. Por otro lado, cuando se controla la carga, la misma es aplicada sobre el extremo de la viga instrumentada, en donde no influye la otra sección. Como los resultados de deformaciones normales bajo control de carga y desplazamiento muestran tendencias similares, se comprueba así la validez del modelo de cálculo empleado.

Las diferencias de los valores teóricos con los resultados obtenidos presentan desviaciones de hasta el 30% en deformaciones normales y de corte. Los ítems siguientes resumen las causas de tales diferencias.

- Ligera desalineación de los componentes.
- El sistema no es completamente rígido.
- La posición de los transductores, y en particular las direcciones de deformación de éstos pueden no coincidir con las direcciones de deformación teóricas.
- La aplicación de esfuerzos de flexión es a partir de desplazamientos y no de cargas. A bajos valores de tensiones, el tipo de control no afecta en forma notable los resultados. Sin embargo, a tensiones mayores, el control de desplazamiento origina magnitudes de tensiones con mayores desviaciones respecto a los teóricos, debido a la deflexión de los apoyos explicada en el punto 4. Esto no permite un control de precisión en la deflexión.

Conclusiones

A pesar de las mencionadas desviaciones respecto del comportamiento teórico, que producen errores cuantitativos, el dispositivo cumple el objetivo didáctico de mostrar los distintos estados de tensiones.

Agradecimientos

Agradezco la colaboración en este trabajo a E. Benotti, quien ha sido de vital ayuda en las tareas técnicas, a los restantes integrantes del Grupo Mecánica de Fractura quienes han cooperado incondicionalmente, y a mi director J. Pérez Ipiña, por brindarme la oportunidad de trabajar, aprender y formarme académicamente en este grupo.

Referencias

- [1] *Strain Gage Demonstration Units FL100*, G.U.N.T Hamburg [online]. Disponible en: <http://www.gunt.de/networks/gunt/sites/s1/mmcontent/produktbilder/02110000/Datenblatt/02110000%202.pdf>
- [2] *Study of Strain Gauges: Traction, Torsion and Bending Tests*, SKJ100 [online]. Disponible en: http://devdidatec.ntic.fr/var/plain_site/storage/original/application/0e904f1194f861fc60f830a9b14e0271.pdf.
- [3] J. M. Gere, B. J. Goodno. *Mechanics of Materials*, Cengage Learning, 7ma. Edición (2009).
- [4] R. G. Budynas y J. K. Nisbett. *Diseño en ingeniería mecánica, de Shigley*. Mc Graw Hill, 8va. Edición (2008).
- [5] T. G. Beckwith, R. D. Marangoni, J. H. Lienhard. *Mechanical Measurements*, 6ta. edición Pearson Prentice Hall (2007).
- [6] *Shunt Calibration of Strain Gages Instrumentation*, Vishay Micro-Measurements, TN-514 (1982).



Influencia del calor aportado y del metal de aporte en soldadura de aceros microaleados mediante proceso GMAW

P. Arrien

Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Argentina

patricioarrien@hotmail.com

Director: M. J. Castillo

Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Argentina
DEYTEMA. Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional San Nicolás, Argentina

Grupo Colaborador: A. Mateos, R. Meloni

Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Durante las últimas décadas se han desarrollado aceros HSLA para reemplazar los aceros convencionales. A través de ellos es posible mejorar la resistencia mecánica con una reducción considerable de peso, lo que resulta de gran interés para el sector de manufactura agrícola, automovilístico e industrial en general. Estos aceros contienen pequeñas cantidades de microaleantes que mejoran la resistencia del acero a través de la formación de precipitados (carburos, nitruros y carbonitruros). Al soldar estos aceros, el ciclo térmico implicado genera cambios en la composición, distribución, tamaño y fracción volumétrica de dichos precipitados, siendo beneficioso para la microestructura, resistencia mecánica y tenacidad a la fractura de las uniones soldadas. El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia del calor aportado y del metal de aporte sobre las propiedades mecánicas y microestructura de uniones soldadas a tope mediante el proceso GMAW en aceros HSLA. Para ello, se adoptó como metal base un acero HSLA de 6 mm de espesor, un alambre sólido como metal de aporte con dos grados de resistencia (ER70S-6 y ER80S-D2) y como gas protector se utilizó la mezcla Ar-20%CO₂. Se generaron dos condiciones de HI mediante la modificación de los parámetros de soldadura (Alto y Bajo). Se realizaron cortes transversales al cordón soldado y se definieron las diferentes zonas. Se analizó la macro y microestructura, se midió el tamaño de grano, microdureza y tracción. Al analizar el metal de soldadura pudo apreciarse un incremento en la microdureza al utilizar el consumible de mayor resistencia, además, pudo observarse el efecto del calor aportado y del metal de aporte en las diferentes regiones de la unión soldada. También pudo observarse el efecto de las distintas condiciones de calor aportado y del gas protector sobre la respuesta a tracción.

Palabras clave: acero microaleados, microestructura, calor aportado

Keywords: microalloyed steel, microstructure, heat input.

1. Introducción

Los aceros HSLA (High Strength Low Alloy) han reemplazado a los aceros al carbono tradicionales en aplicaciones de la industria automotriz y de la construcción por sus ventajas en propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y soldabilidad. Los altos niveles de resistencia, se logran mediante procesos termomecánicamente controlados, los que permiten la recristalización de la austenita, el crecimiento de grano y la transformación de austenita a ferrita y, por otro lado, por la adición de pequeñas cantidades de microaleantes, como Ti, Nb y V. De este modo se logra incrementar la resistencia por efecto del refinamiento de grano y el endurecimiento por precipitación [1]. Cuando estos aceros son soldados, el ciclo térmico de la soldadura causa alteraciones en la composición, distribución, tamaño y fracción volumétrica de los precipitados. Estas transformaciones dan lugar a cambios microestructurales, tensiones residuales y modificaciones de resistencia y tenacidad a la fractura siendo la variable de mayor peso el calor aportado (HI) [2].

Varios estudios de simulación han mostrado la influencia del HI sobre el tamaño y las propiedades de la zona afectada por el calor (ZAC), y el ablandamiento producido a medida que aumenta la distancia a la línea de fusión (LF) [3,4].

Es, por lo tanto, necesario entender la influencia del proceso de soldadura y de la química de la aleación sobre el ablandamiento de la ZAC, en procura de encontrar una forma de minimizar este efecto.

En la selección del consumible para realizar la junta soldada existen diferentes opciones que el especialista en soldadura debe analizar. Una teoría muy difundida es la que propone que el metal de soldadura debe tener una resistencia igual o mayor al metal base, de manera que al ensayarse, la fractura ocurra fuera de la soldadura.

En este trabajo se evalúa la influencia del HI y metal de aporte sobre las propiedades mecánicas y microestructura de juntas soldadas a tope mediante el proceso GMAW (Gas Metal Arc Welding).

2. Metodología

En este trabajo se utilizó un acero HSLA de 6 mm de espesor como metal base. Este material, de origen nacional y donado por su fabricante, fue caracterizado mediante análisis químico, medición de tamaño de grano, ensayos de dureza y de tracción.

En la Tabla 1 se muestran los valores de composición química como así también el de carbono equivalente resultante (Ceq IIW), los cuales fueron determinados por propia medición, mientras que en la Tabla 2 se detallan las propiedades mecánicas del acero base utilizado, las cuales fueron determinadas en el Laboratorio de la Escuela de Educación Secundaria Técnica N° 1 Antonio Bermejo (EEST N° 1). En la Figura 1 se muestra la microestructura del acero base obtenida mediante microscopía óptica (a) y electrónica de barrido (b) (SEM). Se observa una estructura ferrítica con algo de perlita (P) y tamaño de grano uniforme de 5,4 µm de diámetro en todo el espesor de la chapa. El tamaño de grano fue medido mediante la norma ASTM E 112 [5].

Tabla 1. Composición química del acero base utilizado.

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
0,082	1,223	0,132	0,006	0,019	0,029	0,028	0,010
V	Nb	Al	Ti	Cu	N*	B*	Ceq
0,003	0,043	0,058	0,037	0,04	40	2	0,32

* Ppm

Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero base utilizado.

R [MPa]	Rf [Mpa]	A [%]	HV1
631,41	555,50	24,65	197

R: resistencia a la tracción. Rf: tensión de fluencia. A: alargamiento. HV1: microdureza (1000 g)

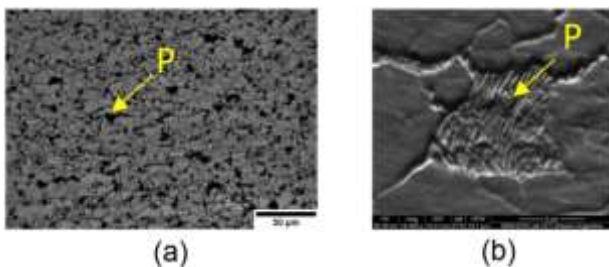


Figura 1. Microestructura del acero base, (a) microscopía óptica y (b) electrónica de barrido.

Para la soldadura de las probetas se realizaron cupones de junta soldada a tope biselados en V a 30°, según el código AWS D1.1/D1.1M: 2010 [6]. El proceso de soldadura empleado fue GMAW y el aporte utilizado fue del tipo sólido con dos grados de resistencia, clasificados según norma como ER70S-6 (7) y ER80S-D2 (8) [7,8], correspondientes a los sistemas C-Mn y C-Mn-Mo, respectivamente.

Como protección gaseosa se empleó el gas Ar - 20% CO₂ y se obtuvieron dos condiciones de HI mediante la modificación de los parámetros de soldadura: alto (A) y bajo (B). La identificación de cada cupón de prueba, los

parámetros de soldadura utilizados y el HI resultante se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Identificación de cupones.

Probeta	V [V]	I [I]	Vs [mm/s]	HI [kJ/mm]
B7	125	19,9	2,6	0,97
B8	117	19,9	2,8	0,85
A7	133	20,1	1,9	1,5
A8	125	20,1	1,5	1,8

Se realizaron cortes transversales al cordón soldado y se analizó la macro y microestructura. Las muestras se desbastaron con papeles abrasivos de carburo de silicio hasta grado 600, el pulido final se realizó utilizando pasta diamantada de 6 y 1 µm. La microestructura de soldadura se reveló con Nital 2 % y se evaluó por microscopía óptica.

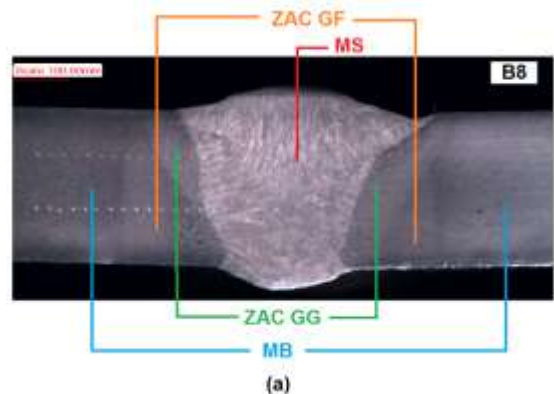
Se definieron las diferentes zonas de la junta soldada: metal de soldadura (MS), zona afectada por el calor de grano grueso (ZAC GG), zona afectada por el calor de grano fino (ZAC GF) y metal base (MB).

Se realizaron mediciones de microdureza mediante barridos desde el MS hasta el MB con 1000 gf de carga, las improntas fueron realizadas cada 0,5 mm. Se efectuaron dos barridos por muestra, el primero en la región superior del cordón de soldadura y el segundo en la raíz del mismo. Los resultados obtenidos fueron promediados para cada zona de la junta soldada. Además, en algunas de las probetas estudiadas se realizaron mapeos de microdureza con 500 gf con el objetivo de detectar regiones particulares de ablandamiento.

Para el ensayo de tracción se maquinó una probeta transversal de cada cupón de prueba. Las mismas fueron ensayadas siguiendo la norma ASTM E8-04 [9].

3. Resultados y discusión

La Figura 2 muestra una macrografía de las probetas soldadas con bajo HI (a) y alto HI (b). En las mismas se aprecian las distintas zonas de una junta soldada.



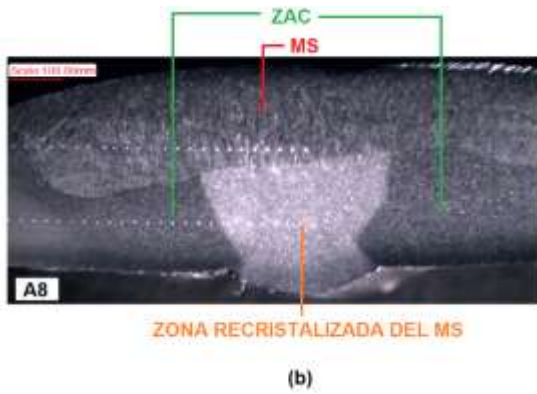


Figura 2. Macrografías de las probetas soldadas, (a) Alto HI y (b) Bajo HI.

La Figura 3 muestra micrografías del MS para bajo HI. En las probetas soldadas con el consumible 7 se observa una estructura de ferrita primaria en borde de grano (PF (G)) y ferrita con segundas fases alineadas (FS(A)). Además, debido al uso de gas mezcla se pudieron observar algunos constituyentes aciculares. El máximo porcentaje de este constituyente se observa en la probeta B8. Un comportamiento similar fue encontrado en las probetas soldadas con alto HI.

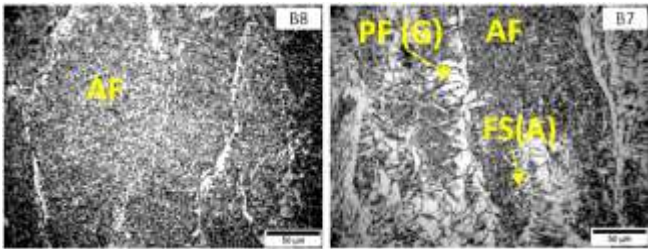


Figura 3. Microestructura del metal de soldadura.

En las Figuras 4 y 5 se observan microfotografías obtenidas por microscopía óptica correspondientes a la ZAC GG y GF de las probetas soldadas. En ambas zonas se observa un refinamiento de grano en las probetas soldadas con alto HI.

En cuanto a la microestructura de la ZAC GG se observa para las probetas con alto HI una estructura de bloques de ferrita con listones de bainita gruesa (CLB: coarse lath bainite). Para las probetas de bajo HI se destaca un aumento de ferrita acicular (AF) a expensas de un menor porcentaje de bloques de ferrita y finos listones de bainita (FLB: fine lath bainite). En la ZAC GF se observa una estructura de ferrita poligonal recristalizada (F) [4,10].

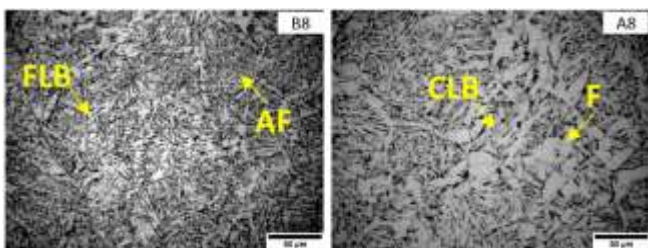


Figura 4. Microestructura de la ZAC GG.

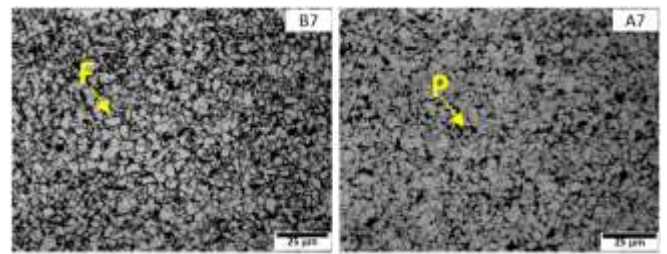


Figura 5. Microestructura de la ZAC GF.

En la Figura 6 se muestran los resultados de microdureza obtenidos para el MS.

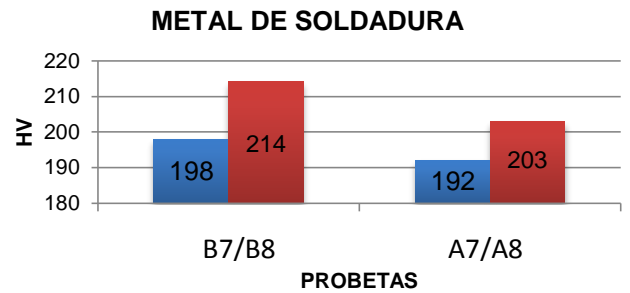


Figura 6. Microdureza del MS.

Al analizar los perfiles de microdureza sobre el MS, pudo observarse que los valores de microdureza aumentan al utilizar el consumible de mayor resistencia "8". Sin embargo, al comparar los valores de microdureza obtenidos para las probetas B7 y A8, se encuentra que estos son similares; por lo que el bajo HI permitiría obtener para el consumible 7 una resistencia similar a la del aporte 8. Esto implica que para bajo HI, podría utilizarse el metal de aporte tradicionalmente empleado para los aceros al C de uso común.

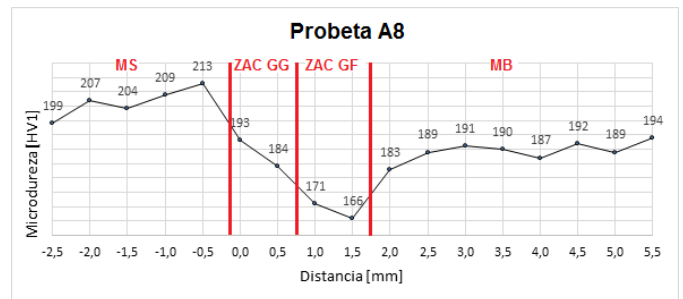


Figura 7. Mapeo de microdureza para la probeta A8

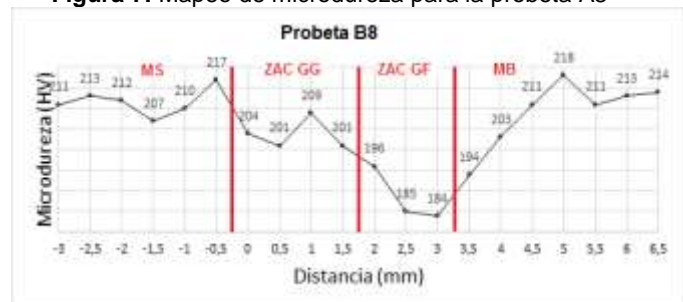


Figura 8. Mapeo de microdureza para la probeta B8

Tal como se puede observar en las figuras 7 y 8, la microdureza desciende de manera brusca en la ZAC GF lo que implica una pérdida de resistencia localizada de la union soldada en dicha zona.

En la Tabla 4 se presentan los resultados del ensayo de tracción y en la última columna de la misma puede observarse la zona de fractura de cada una de las probetas ensayadas.

Tabla 4. Resultados de los ensayos de tracción.

Probeta	R _f (MPa)	R (MPa)	A (%)	Zona de fractura
B8	517,1	621,15	18	ZAC GF
B7	452,77	588,69	18,12	MS
A8	492,2	577,22	14,7	ZAC GF
A7	395,4	567,71	18	MS

La resistencia a la tracción en todos los casos resulta menor a la obtenida para el MB. El mejor comportamiento fue obtenido para la probeta B8.

Al vincular estos resultados con los mapeos de microdureza puede observarse que ambas probetas rompieron en la ZAC GF, lo cual se condice con la región de máximo ablandamiento representada en los mapeos de microdureza.

4. Conclusiones

Las probetas soldadas con el consumible de menor resistencia presentaron estructuras de ferrita primaria en borde de grano y ferrita con segundas fases alineadas.

El empleo de gas mezcla podría favorecer la presencia de constituyentes aciculares, especialmente en las probetas soldadas con el metal de aporte de mayor resistencia.

No se observaron cambios microestructurales en el MS al variar el HI.

Tanto en la ZAC GG como en la ZAC GF, se observó un refinamiento de grano respecto al MB.

El HI influyó en la microestructura de la ZAC GG, presentando una estructura de bloques de ferrita con listones de bainita gruesa para alto HI, mientras que para las probetas de bajo HI aumentó el contenido de ferrita acicular.

Los valores de microdureza aumentaron al utilizar el consumible de mayor resistencia.

Las probetas B7 y A8 presentaron valores de microdureza similares.

En ambos mapeos se observó un descenso de microdureza en la ZAC GF.

La resistencia a la tracción en todos los casos resultó menor a la obtenida para el MB.

Agradecimientos

Área Soldadura, DEYTEMA, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional

Referencias

- [1] S. Illescas, J. Fernández, J.M. Guilemany. *Revista de Metalurgia* **44(1)** (2008), 39 – 51.
 [2] R.E. González Palma, *Estudio de la tenacidad a la fractura relacionada con la microestructura en la zona*

afectada por el calor (ZAC) de los aceros microaleados para plataformas Off-Shore. Universidad de Cádiz. Servicio de Publicaciones, 1era ed., (1996).

[3] M. Shome. *Materials Science and Engineering A* **445-446** (2007), 454-460.

[4] R. Shukla, S. K. Das, B. Ravi Kumar, S. K. Ghosh, S. Kundu, S. Chatterjee. *Metallurgical and Materials Transactions A* **43(12)** (2012), 4835-4845.

[5] ASTM E 112-96, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size* (2004).

[6] ANSI/AWS D1.1/D1.1M:2010, *Structural Welding Code – Steel*, American Welding Society, (2010).

[7] AWS A5.18-93, *Specification for Carbon Steel Electrodes and rods for gas shielded arc welding.*

[8] AWS A5.28/A5.28M:2005, *Specification for Low-Alloy Steel Electrodes and Rods for Gas Shielded Arc Welding*, (2005).

[9] ASTM E 8 – 04, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, (2004).

[10] Y-q. Zhang, H-q. Zhang, J-f. Li, W-m. Liu. *Journal of Iron and Steel Research, International* **16(5)** (2009), 73-80.



Estructura de la aleación ZA27 sometida al proceso SIMA en estado semi-sólido

W. Desrosin

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). CONICET-UNaM. Posadas-Mnes, Argentina.
CEDIT: Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica. Posadas-Mnes, Argentina.
Instituto Sabato - CNEA-UNSAM. San Martín, Buenos Aires, Argentina.

desrosin.wilky@gmail.com

Directores: C. E. Schvezov¹, G. Rubiolo²

¹ Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). CONICET-UNaM. Posadas-Mnes, Argentina.

² Instituto Sabato - CNEA-UNSAM. San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador: M. Rosenberger

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). CONICET-UNaM. Posadas-Mnes, Argentina.
CEDIT: Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica. Posadas-Mnes, Argentina.

Tópico sugerido: Metales y aleaciones

Resumen

El método SIMA (Strain-Induced Melt Activation), consiste en la deformación de una aleación colada, que incorpora tensiones en la estructura dendrítica, la cual mediante un tratamiento térmico que lleva al estado semi-sólido produce la refusión parcial de las dendritas y transformación en una estructura globular. Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la estructura de la aleación ZA27 con una deformación de 20% y analizar la interrelación entre estructuras iniciales no deformada, deformada y tratada térmicamente a 445°C. Se utilizaron moldes cerámico y de acero para las coladas y se observó que las aleaciones coladas en moldes cerámicos poseen una estructura dendrítica mucho más desarrollada, mayor porcentaje de poros y una estructura más heterogénea que aquellas coladas hechas en moldes de acero. Debido a la uniformidad de las aleaciones coladas en moldes de acero respecto a su estructura, los brazos dendríticos secundarios (DAS) se rompen más fácilmente, formando estructuras globulares de menor tamaño. Las observaciones de la estructura se realizan en las tres caras de las probetas, en ellas se observaron que los granos y los DAS de las coladas en cerámicos resultan dos veces más grandes que aquellos colados en moldes de aceros. El uso de una estructura lo más fina posible, facilita el procesamiento en estado semisólido por lo que en el presente método se opta el método de coladas en molde de acero debido al tamaño de la estructura. El tiempo del tratamiento tiene influencia sobre el tamaño de los granos y las fases cuando se mantiene constante la temperatura.

Palabras clave: microestructura de ZA27, tratamientos térmicos, estado semi-sólido, método SIMA

Keywords: ZA27 microstructure, heat treatments, semi-solid state, SIMA method

1. Introducción

Las aleaciones de Zinc y Aluminio, llamadas ZA, son aleaciones de gran interés industriales debido a las propiedades mecánicas y físicas que poseen, logran sustituir varias aleaciones como bronce y ciertos tipos de aceros. De toda la serie ZA8, ZA12 y ZA27, la más utilizada es la ZA27 tanto en industria aeronáutica como automotores produciendo de esta manera piezas de buena calidad utilizando proceso semi-sólido. Uno de los procesos Semi-Sólido propuesto es el método SIMA (Stress Introduced Melt Activation) [1], que consiste en la deformación de una aleación colada, que incorpora tensiones en la estructura dendrítica, la cual mediante un tratamiento térmico que lleva al estado semi-sólido produce la refusión parcial de las dendrita y transformación en una estructura globular. Si bien el método SIMA está en uso desde los años 80, se considera como un proceso innovador debido a que la colada SSM es de gran potencial para el ahorro de costo, energía, materiales y la reducción del impacto ambiental de la fundición. Los beneficios son:

- Bajo costos de producción.
- Control de la viscosidad de la colada.
- Microestructura uniforme.
- Mejora la utilización del material en formación de pequeñas piezas.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la microestructura de ZA27, coladas y tratadas térmicamente.

2. Metodología

La composición de la aleación ZA27 está formada por 73% en peso de Zn y 27% en peso de Al. Las aleaciones se obtuvieron por fundición de los metales Zinc y Aluminio de pureza comercial. Los mismos fueron cortados, pesados y limpiados. Luego, se fundieron en un crisol cerámico dentro de una mufla eléctrica (SIMCIC-HORNO) hasta alcanzar 700 °C, la aleación fue agitada y colada en moldes de cerámica y moldes de acero, luego enfriadas a temperatura ambiente dentro de una caja con arena.

2.1. Experimental

Las aleaciones fueron preparadas en moldes diferentes y de diferentes tamaños, debido a que el molde de cerámico fue preparado y tratado en nuestro laboratorio y las dimensiones son las especificadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Dimensiones de las probetas en cm.

	Molde de Acero	Molde de Cerámico
Longitud	22	25
Ancho	1.90	2.00
Espesor	1.10	1.25

Pequeñas muestras de diferentes tamaños fueron cortadas para ser procesados de la siguiente manera:

- Estudios metalográficos del material no deformado.
- Compresión y estudios metalográficos del material deformado.
- Tratamientos térmicos y estudios metalográficos del material tratado.

La compresión de las muestras fue realizada mediante el uso de una prensa hidráulica a temperatura ambiente, en el laboratorio de ensayos de la Dirección de la Vialidad Provincial (DVP) de Misiones. Para este trabajo todas de las deformaciones son de 20% en espesor.

2.2. Estudios metalográficos

Para realizar los estudios metalográficos las probetas fueron pulidas mediante el uso de papel abrasivo de granulometría de #80 a #2500, luego con pasta de diamante de 1 μm . Dicho desbaste se realiza en las tres caras de las muestras: cara plana, cara lateral y cara frontal, finalmente con un ataque químico de ácido nítrico diluido se revela la microestructura de las aleaciones. La observación metalográfica fue realizada mediante el uso de un microscopio óptico (OM) y con la ayuda de programas específicos como TSview, Magnisci y Gwyddion, se realizaron los siguientes estudios:

1. Medición de dendritas primarias y brazos dendríticos secundarios no deformados y deformados.
2. Medición de granos no deformados, deformados y tratados térmicamente.
3. Estimación de las fases α y β presentes, debido a que no se utilizó un difractómetro de Rayos-X.

2.2. Tratamiento térmico

Después de los análisis metalográficos nombrados anteriormente, se realizó un tratamiento térmico mediante el uso de la mufla. Durante los tratamientos se mantuvo la temperatura fija a 445 $^{\circ}\text{C}$ y una secuencia de 20 min. Una vez cumplido el tiempo de tratamiento se realizó un temple de la muestra inactivando el crecimiento de las estructuras, usando un recipiente con agua. Los cambios de temperatura durante el tratamiento térmico fueron registrados con una termocupla tipo-K sujeta a la superficie de la muestra.

3. Resultados y Discusión

3.1. Microestructuras de probetas coladas

El desarrollo de la microestructura de la aleación ZA27 depende del molde en el cual fue colada la aleación. Las dendritas primarias de la aleación colada en molde cerámico presentan tamaños máximos de 605 μm y un promedio de 290 μm , ver Fig. 1. Mientras que la colada en molde de acero posee un tamaño máximo de 239 μm y un promedio de 135 μm . Esos se debe a que la colada en molde de acero posee una velocidad de enfriamiento más rápida que el molde de cerámica, ver Fig. 2.

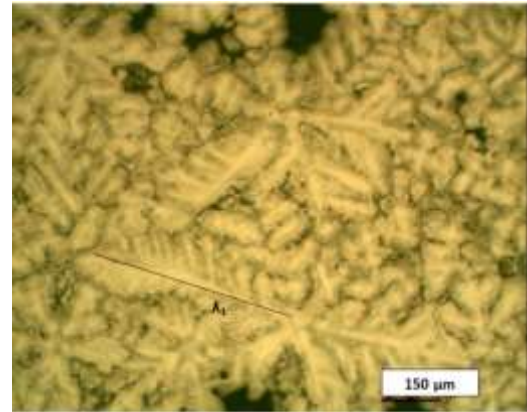


Figura 1. Dendritas primarias en molde de cerámico.

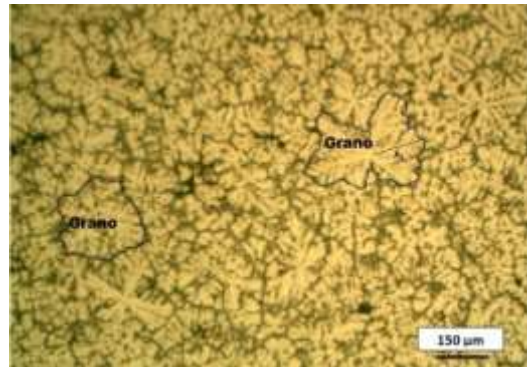


Figura 2. Dendritas primarias en molde de acero.

Comparando las estructuras no deformadas con las estructuras deformadas a un 20%, se pudo observar como las dendritas primarias van desapareciendo, rompiéndose en varias dendritas y que los brazos dendríticos secundarios se asemejan aún más a granos equiaxiales. La Tabla 2 muestra el tamaño de las dendritas de las aleaciones ZA27 en moldes diferentes y se puede ver que las dendritas en moldes de cerámicas poseen una estructura dos veces mayor que las de molde de acero, y que en la cara frontal de las dos probetas después de haber sido deformadas, poseen una deformación porcentual casi iguales, lo que comprueba que las dendritas están ubicadas de forma aleatorias y en esta zona la velocidad de enfriamiento es diferente que la velocidad de enfriamiento en la cara plana expuesta al aire y la cara lateral con contacto con la pared del molde.

En este trabajo se considera como grano a la ramificación entera de una dendrita, Fig. 2.

Comparando la Fig. 1 con la Fig. 2, se puede observar que las ramificaciones dendríticas son de distintos tamaños, la estructura de la Fig. 1 tuvo más tiempo de desarrollarse, por lo tanto las dendritas primarias, los brazos dendríticos secundarios y los granos son de tamaño mayor que aquella estructura colada en molde de acero (Fig. 2) y los espacios interdendríticos del molde de cerámica son mucho más notables también. Las Tablas 1 y 2 presentan los tamaños de las dendritas y de los granos de las dos coladas, tanto no deformada (ND) como deformada (D) en diferentes planos de las probetas y se ve que la relación entre la colada en molde cerámico es siempre dos veces mayor que la colada en molde de acero y que en las caras frontales consideradas como espesor de las probetas las deformaciones son casi nulas. Ver apéndice A, Fig. 7 - a.

Tabla 2. Espaciamientos dendríticos secundarios (µm).

Deformación	Molde cerámico		
	Plana	Lateral	Frontal
No	36,09 ± 6,83	33,36 ± 7,46	34,79 ± 5,47
Si	39,55 ± 8,67	35,11 ± 6,26	34,23 ± 5,74
% $\Delta\lambda_2/\lambda_2$	10%	5%	-2%
Deformación	Molde de acero		
	Plana	Lateral	Frontal
No	12,74 ± 2,32	12,62 ± 1,44	13,48 ± 2,16
Si	13,98 ± 2,14	13,26 ± 2	13,32 ± 2,27
% $\Delta\lambda_2/\lambda_2$	10%	5%	-1%

Tabla 3. Tamaño de granos de las coladas (µm).

Granos	Molde Acero		Molde Cerámico	
	ND	D	ND	D
Plana	179,43	200,6	475,76	513,58
Lateral	170,87	190,4	449,22	459,01
Frontal	193,04	204,1	413,89	417,99

3.2. Evolución de la estructura con el tratamiento térmico

La Fig. 3 muestra la estructura deformada de ZA27 en molde cerámico, en la cual se puede observar el aplastamiento de la estructura y rompimiento de las dendritas primarias. Con el tratamiento térmico de la misma a 445 °C durante 20 min, las dendritas primarias y los brazos dendríticos secundarios se transforman en granos esféricos (Fig. 4) de tamaños pequeños aproximadamente 85 µm. Algunos granos están unidos debido a que las dendritas no llegaron a disolverse en su totalidad, se puede observar la aparición de la fase α rica en aluminio y presencia de poros. Ver Fig. 7 - b para las fases.

La evolución de la microestructura de la colada en molde de acero se muestra en la Fig. 5, partiendo de una estructura inicial Fig. 2, después de haber deformado con el tratamiento térmico se produce una recristalización mediante la cual aparecen los primeros granos pequeños que van formando granos más grandes llamados granos primarios, mientras se incrementa la temperatura de la aleación, dichos

granos primarios se agrandan debido a la disolución de la fase interdendrítica, produciendo así la desintegración de la estructura interconectada [1].

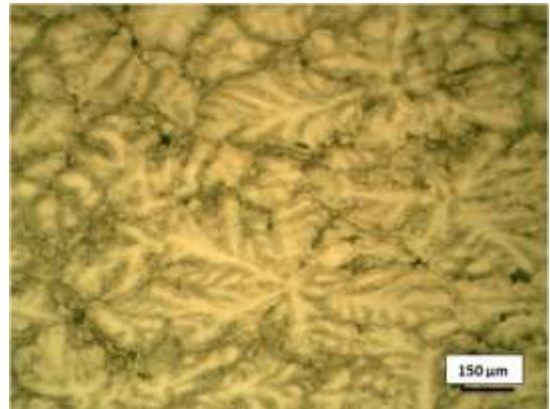


Figura 3. Colada deformada de molde cerámico.

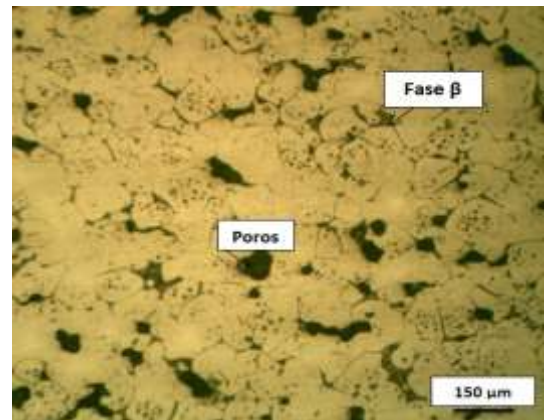


Figura 4. Microestructura de ZA27 deformada y tratada a 445°C durante 20 min.

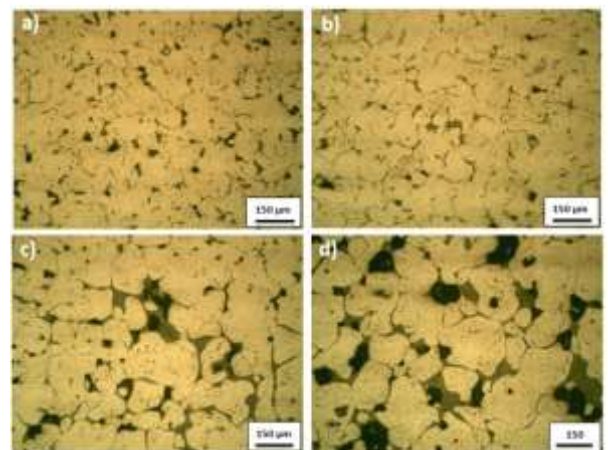


Figura 5. Microestructura de ZA27 deformada y tratada térmicamente con una secuencia de 20 min a) Desintegración de los granos primarios – b) 20 min - c) 2x20 min – d) 3x20 min.

Manteniendo constante la temperatura, la Fig. 5-a muestra la desintegración de la estructura, la Fig. 5-b muestra como los granos van creciendo de forma equiaxiales con la aparición de una pobre fase liquida, mientras va incrementando el tiempo de tratamiento en

secuencias de 20 min a la misma temperatura, se produce el efecto de coarsening o agrandamiento de granos con un incremento de la fase líquida, Fig. 5-c y Fig. 5-d. Este efecto coarsening está acompañado de coalescencia debido a que el tratamiento no tuvo suficiente tiempo y algunos granos siguen interconectados [2]. La fase líquida aumenta a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento y el tamaño de los granos siempre incrementa. H. Aashuri [3] mencionó que la secuencia de tiempo en un tratamiento térmico muestra siempre la diferencia entre los factores de formas de los granos y de la cantidad de líquido atrapado en los granos; y cuanto más equiaxiales son las dendritas de la colada, más esferoidales serán las partículas sólidas de la microestructura semisólida. La Tabla 4 muestra el crecimiento de los granos con el incremento del tiempo de exposición del tratamiento. Se observa que los granos en la cara plana siempre se mantienen en una proporción menor a lo demás caras.

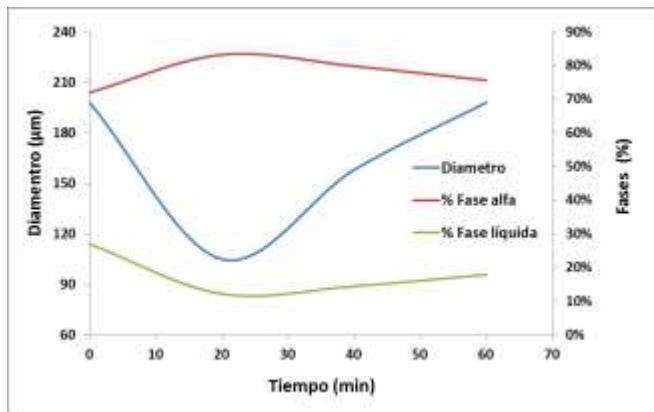


Figura 6. Fases α y líquida de ZA27 Deformada y Tratada.

Tabla 4. Tamaño de los granos (μm) de molde de acero tratados a 445 °C.

Tamaño de granos	Secuencia de 20 min		
	I	II	III
Plana	102,24	149,5	175,16
Lateral	103,26	166,2	220,14
Frontal	108,98	159	200,13

4. Conclusiones

Los moldes poseen una influencia importante sobre la microestructura de las coladas.

La fase líquida, presentó una disminución a medida que los granos iniciales antes del primer tratamiento refunden, después de los 20 min los granos y la misma fase presentan un crecimiento. Después de la segunda secuencia de tiempo del tratamiento, los granos empiezan a agrandar mucho más y se produce una disminución de la fase α debido al crecimiento de la fase líquida, engrosamiento de granos y aparición de poros. Se recomienda una temperatura mayor que 445°C para poder obtener estructura mucho más finas con el mismo tiempo de tratamiento térmico.

Agradecimientos

Al Dr. Néstor Siviero y al personal técnico del laboratorio de ensayo de la Dirección de Vialidad Nacional por la ayuda prestada en el proceso de compresión de las probetas.

Apéndice A

Gráficos extras

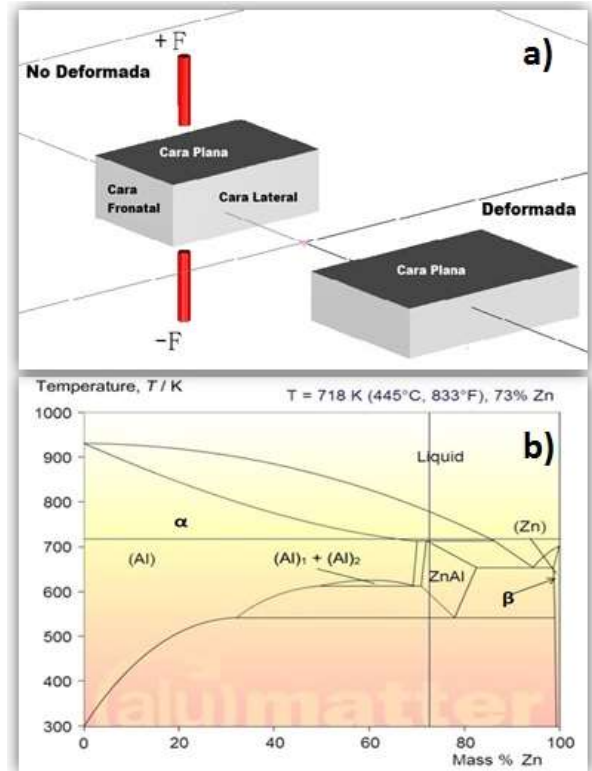


Figura 7. a) Probeta no deformada y probeta deformada b) Diagrama de fase de Zn-Al

Referencias

- [1] T. J. Chen, Y. Hao, J. Sun. *Materials Science and Engineering A* **337** (2002), 73-81.
- [2] C. Tijun, F. Mingfeng, H. Yuan. *China Foundry* **7(4)** (2010), 331-336.
- [3] H. Aashuri. *Material Science and Engineering A* **391** (2005), 77-85.



Efectos de la deformación media en la vida a fatiga de alambres de NiTi

S. Jaureguizar

División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina.

jaureguizar@cab.cnea.gov.ar

Director: A. Yawny

División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, S.C. de Bariloche, Argentina.

Grupo Colaborador: M. Chapetti

LABMEX, División Mecánica de Materiales, INTEMA, CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

En el presente trabajo se estudió la vida a fatiga bajo condiciones de carga uniaxial de alambres superelásticos comerciales de NiTi (50.9 at.% Ni) de grano ultrafino (40-50 nm). Los ensayos fueron realizados usando control por desplazamiento en tres estados del material: en fase austenita, en fase parcial con presencia de austenita y de martensita inducida bajo carga y en fase martensita inducida bajo carga. Si bien se aplican rangos de tensión similares, este análisis comparativo involucra un incremento de la deformación media aplicada relacionada con el ciclo pseudoelástico. Los límites de tensión se determinaron mediante los plateaus de transformación y retransformación para evitar involucrar la transformación por tensión de martensita B19' durante el ciclado. Con estas condiciones de carga no se llegó a la rotura por fatiga en fase austenita. En los demás casos la falla se produjo en la zona de contacto con mordazas identificándose marcas superficiales compatibles con un proceso de fretting wear. Si bien este resultado invalida los ensayos en cuanto al estudio intrínseco de la configuración de sollicitación en la resistencia del material es posible analizarlos y compararlos con ensayos similares de la bibliografía. Se ha reportado en la literatura un comportamiento del tipo de bañera (menor vida en la fase parcial) mientras que los resultados obtenidos en este trabajo muestran que decrece en función de la deformación media aplicada. Además en este trabajo se obtuvieron vidas a la fatiga de al menos un orden de magnitud mayores a las informadas previamente.

Palabras clave: aleaciones de NiTi con memoria de forma, pseudoelasticidad, fatiga, efecto de la deformación media.

Keywords: NiTi shape memory alloys, pseudoelasticity, fatigue, mean strain effect.

1. Introducción

Los materiales con memoria de forma (MMF) exhiben propiedades mecánicas particulares que los hacen muy atractivos tanto desde el punto de vista del entendimiento de los fenómenos físicos involucrados como de sus potenciales aplicaciones. El efecto de memoria de forma es generado por una transformación martensítica que cambia de una fase de alta temperatura (estructura B2 en el NiTi) a una fase de baja temperatura (estructura B19' en el NiTi) en un proceso reversible sin difusión y cuyo efecto macroscópico equivale a una deformación de corte [1]. La fase martensítica puede formar diferentes variantes de planos de hábito que se acomodan unas con otras para reducir las deformaciones elásticas asociadas con la transformación. La transformación martensítica puede ser iniciada por un cambio de temperatura o bien por una tensión aplicada [2]. Una transformación inducida por tensión puede ser fácilmente caracterizada por las tensiones críticas de transformación/retransformación que ocurren durante la carga y la descarga. El ciclo completo de transformación presenta una histéresis debido a que la tensión de transformación es mayor que la de

retransformación. En las aleaciones de NiTi las tensiones de transformación presentan una importante dependencia con la temperatura que se encuentran en el rango de los 7 MPa/K [3]. El ciclado mecánico de aleaciones de NiTi produce una disminución de las tensiones críticas de transformación. La misma resulta más pronunciada en la tensión de transformación, y menos pronunciada en la tensión de retransformación con la consecuente disminución de la histéresis y además se produce una acumulación de deformación remanente (Fatiga funcional [4]). Asimismo, luego de un número de ciclos realizados, ocurre la fractura debido a la iniciación y propagación de fisuras (Fatiga estructural [5]).

La mayoría de la información disponible en la literatura corresponde a experimentos del tipo de flexión rotativa a altas frecuencias [6-8]. Bajo estas condiciones de ensayo, se introducen estados de tensiones complejos y efectos térmicos y se dificulta entender el rol de la transformación inducida bajo carga en la vida a fatiga. Aunque algunos autores han realizado experimentos bajo condiciones de carga uniaxial [9,10] aspectos importantes no han sido tenidos en cuenta como la naturaleza localizada de la transformación, el número

de frentes de transformación, la temperatura máxima localizada debido a los efectos térmicos por ser una transformación de primer orden, las tensiones máximas resultantes y sus efectos en la vida a fatiga. Por lo tanto, es necesario contar con información experimental derivada de ensayos realizados bajo condiciones mejor definidas.

Con el propósito de esclarecer el rol de la transformación martensítica inducida bajo carga en la vida a fatiga de alambres de NiTi de grano ultrafino se realizaron ensayos de ciclado hasta la rotura con distintas deformaciones medias aplicadas. Los límites de tensión de los ensayos realizados se determinaron mediante los plateaus de transformación y retransformación para evitar involucrar la transformación por tensión de martensita B19' durante el ciclado. Por lo tanto, se configuraron deformaciones medias de forma de ciclar las muestras en tres estados del material: en fase austenita, en fase parcial con presencia de austenita y de martensita inducida bajo carga y en fase martensita inducida bajo carga. De esta manera se buscó analizar el efecto de la deformación media y su relación con la transformación martensítica en la vida a fatiga. Las vidas a fatiga fueron comparadas con la bibliografía disponible y con vidas obtenidas de ensayos de ciclado pseudoelástico realizados con anterioridad. Además se analizó la superficie de contacto de los alambres con las mordazas para poder describir el proceso de iniciación de fisuras en esta zona de las muestras.

2. Metodología

En este trabajo se estudiaron alambres comerciales de 0,5 mm de diámetro (SAES Getters) de NiTi (Ti-50,9 at.% Ni) de grano ultrafino. Los alambres se encuentran en la condición termomecánica denominada 'straight annealed' y presentan una capa de óxido superficial negro denominado 'hard black oxide'. La fase austenítica es estable a temperatura ambiente con una temperatura A_f de $-15\text{ }^\circ\text{C}$ para un estado 'fully annealed' de acuerdo a especificaciones del fabricante. Se diseñó una mordaza especial para evitar fallas inducidas por las mismas. Se utilizaron muestras de una longitud total de 140 mm y la longitud libre de ensayo entre las mordazas L_0 fue de 60 mm.

Los ensayos fueron realizados a una temperatura constante de $37\text{ }^\circ\text{C}$ y se utilizó una máquina de ensayos universal servohidráulica MTS 810 equipada con una cámara de temperatura. La deformación de la muestra es informada en términos de una deformación aparente denominada ϵ_{CH} (CH-crosshead) que se obtiene de dividir el desplazamiento del pistón actuador de la máquina de ensayo servohidráulica por la longitud libre de ensayo L_0 . La medición de fuerza fue realizada mediante una celda de carga MTS de 5 kN de capacidad y los ensayos fueron efectuados por control de desplazamiento a una frecuencia de 5 Hz. Los parámetros del ciclado se muestran en la Tabla 1. La amplitud de deformación aplicada fue definida de forma tal que las amplitudes de tensiones aplicadas se mantuvieran confinadas entre los plateaus de transformación y retransformación correspondientes a

una temperatura de $37\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se puede observar en la Fig. 1 donde se incluyeron ciclos representativos para las condiciones de fase austenita (ciclo A), fase martensita inducida por tensión (ciclo H) y fase parcial con presencia de austenita y martensita inducida bajo carga (ciclo E). Un ciclo pseudoelástico completo a una velocidad de desplazamiento de $0,1\text{ mm/min}$ y a la misma temperatura de $37\text{ }^\circ\text{C}$ fue incluido en la Fig. 1 como referencia.

3. Resultados y Discusión

La Fig. 1 muestra los resultados de carga-deformación del primer ciclo de tres de los ensayos realizados, superpuestos a una curva de tensión-deformación de un ciclo cuasiestático pseudoelástico completo de referencia. Se llevaron a cabo nueve ensayos y los efectos de la deformación media son mostrados en la Tabla 1. En todos los casos la deformación media fue configurada en el primer ciclo de carga y no se observó una histéresis significativa.

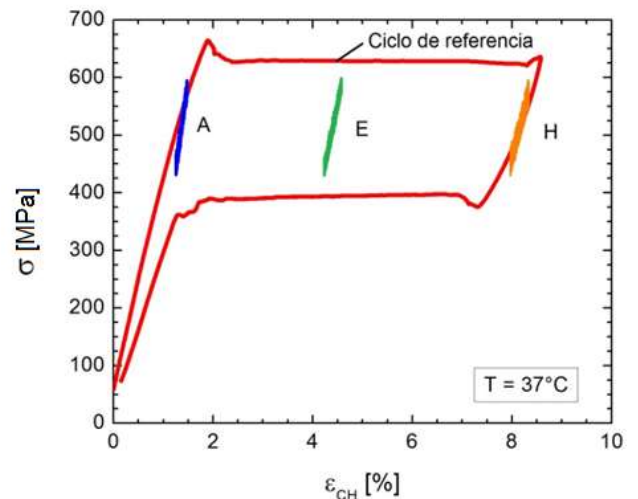


Figura 1. Ensayos superpuestos a un ciclo pseudoelástico de referencia realizado a la misma temperatura.

Tabla 1. Efecto de la deformación media en la vida a fatiga

Muestra	ϵ_{med} (%)	ϵ_a (%)	Número de ciclos
A	1,38	0,1	> 10.000.000
B	1,37	0,11	> 7.000.000
C	1,46	0,09	> 10.000.000
D	4,905	0,175	2.513.480
E	4,405	0,175	4.247.129
F	4,48	0,14	967.558
G	7,87	0,24	895.015
H	8,145	0,185	932.956
I	8,12	0,26	566.954

En todos los ensayos la tensión máxima se mantuvo por debajo de los 600 MPa y la amplitud de tensión por dentro de los 89 MPa de forma de asegurar que no sucedan cambios de fase durante el ciclado. Las muestras A, B y C fueron ensayadas en fase austenita.

Las muestras D, E y F fueron ensayadas con presencia parcial de austenita y martensita inducida bajo carga y las muestras G,H, I en fase martensita inducida bajo carga. Como se puede observar en la Tabla 1, las muestras cicladas en fase austenita vivieron por sobre los 7×10^6 ciclos sin que se produzca la fractura. Mientras tanto, en los otros dos casos las muestras fallaron en la zona de contacto con las mordazas.

Comparando con resultados reportados en la literatura para experimentos similares pero realizados en tubos de NiTi superelástico, las vidas a fatiga obtenidas en este trabajo son para todos los casos de por lo menos un orden de magnitud mayor [11]. Por ejemplo, en los ensayos realizados en la fase austenita informa una vida de 185.000 ciclos [11] mientras que en el presente trabajo los resultados experimentales A, B y C indican una vida a fatiga superior a los 7×10^6 ciclos. Sin embargo es importante remarcar que los resultados reportados en la bibliografía corresponden a principalmente roturas producidas en el área de contacto entre la muestra y las mordazas. Esto también ha ocurrido en los ensayos aquí informados aunque se tomaron especiales recaudos diseñando un método de agarre para evitar este tipo de fallas.

Por lo tanto se decidió analizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la región cercana a la superficie de fractura para poder detectar la causa de la falla. Esta región siempre se encuentra en la zona donde comienza el contacto entre el alambre y la mordaza. Allí se identificaron marcas superficiales compatibles con un proceso de fretting wear en las tres condiciones de ensayo, como se puede observar en la Fig. 2. Además, queda claro que están directamente relacionadas con la iniciación de la fisura que luego terminará en la rotura de la muestra como se puede observar en la Fig. 2b y Fig. 2c. Esto concuerda con observaciones reportadas en la literatura [12].

Analizando los resultados presentados en la Tabla 1 se puede interpretar que la vida a fatiga está relacionada con la deformación media. De hecho, la vida va disminuyendo desde los ensayos A,B,C hacia D,E,F y resultando los ensayos G,H,I con la menor vida a fatiga. Los cuales, respectivamente han sido ensayados a una deformación media del 1,4 %, 4,7 % y 8,0 %. Estos resultados contradicen lo informado por la literatura donde la vida a fatiga presentó un comportamiento del tipo bañera con una disminución del número de ciclos en un orden de magnitud para la fase parcial (austenita con presencia de martensita) con respecto a las fases simples (austenita y martensita) [11].

Por lo tanto, para realizar un correcto análisis de lo que está sucediendo se deben tener en cuenta otros importantes aspectos. El aspecto más importante es el carácter localizado de la transformación martensítica inducida bajo carga exhibida por alambres de NiTi de grano ultrafino sujetos a condiciones de carga uniaxial [4, 13]. Debido a esta característica, las tres condiciones de ensayo incluidas en la Tabla 1 solo difieren en la proporción de austenita B2 y martensita B19'. En los ensayos A, B y C las muestras se encuentran en fase austenita, en D,E y F se encuentran en una fase parcial con alrededor del 50 % de austenita y el 50 % de martensita y en los ensayos G,H y I solo en fase

martensita. En cada caso las fases individuales están sujetas a la misma variación de tensiones y las amplitudes de deformaciones asociadas son determinadas por el correspondiente módulo elástico como se puede observar en la Fig. 1. Por lo tanto, sería más apropiado racionalizar la caída de la vida a fatiga en función de la proporción de martensita presente, siendo la fase martensítica la de menor resistencia a la vida a fatiga y esta resistencia dependiente del volumen absoluto sujeto a las cargas variables. Para probar esta hipótesis se deberían llevar a cabo mayor cantidad de ensayos.

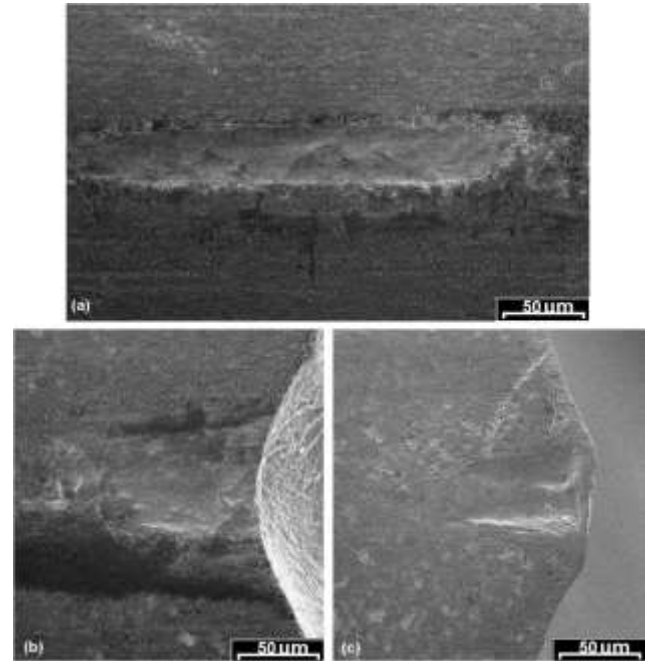


Figura 2. Superficie de contacto del alambre. (a) Austenita (sin fractura); (b) fase parcial; (c) martensita inducida bajo carga. La dirección de la carga es horizontal y la superficie de fractura en (b) y (c) es aproximadamente normal a la página.

Con la intención de analizar el efecto del ciclado pseudoelástico en la vida a fatiga se pueden comparar los resultados obtenidos en este trabajo con vidas resultantes de ensayos de ciclado con transformación. De ensayos propios se obtuvo una vida a fatiga de 8067 ciclos hasta la rotura en un ensayo de ciclado pseudoelástico con condiciones de ensayo parecidas a las aquí informadas [14]. Esto representa una vida a fatiga del orden del 2% del mínimo valor reportado en la Tabla 1 correspondiente a los ensayos realizados en fase martensita lo que permitiría concluir que la transformación inducida bajo carga cumple un rol importantísimo determinando la vida a fatiga.

4. Conclusiones

Los resultados de los ensayos realizados mostraron que para las condiciones de ensayo utilizadas, la fase austenita presenta la mayor vida a fatiga seguida por la fase parcial y finalmente por las muestras en fase martensita. Estos resultados contradicen lo informado en la bibliografía por lo tanto se deben realizar más ensayos para confirmar los resultados obtenidos y tratar de explicar las diferencias encontradas.

Se encontró un proceso de iniciación de fisuras por fretting fatigue que no se encuentra muy estudiado en la bibliografía.

La comparación de los presentes resultados con los obtenidos con otros autores indica que el método experimental para fijar las muestras juegan un rol significativo al momento de analizar la vida a fatiga de alambres.

Finalmente en comparación con ensayos de ciclado pseudoelástico se obtuvieron para todos los casos vidas mayores en al menos dos órdenes de magnitud. Estos resultados muestran que la presencia de la transformación martensítica constituye un factor crítico en la reducción de la vida a fatiga.

Agradecimientos

El autor quiere agradecer el apoyo económico del CONICET, ANPCyT y SeCTyP-UNCuyo y la asistencia técnica de los Srs. P. Riquelme (CAB-CNEA), A. C. Gómez Bastidas (CAB-CNEA) y M. Kalafatovich (INTEMA-CONICET)

Referencias

- [1] T. Saburi, en *Shape Memory Materials*, K. Otsuka, C.M. Wayman (eds.), Cambridge University Press (ed.), Cambridge, UK. (1998).
- [2] K. N. Melton, O. Mercier. *Acta Metall.* **27** (1979), 137-144.
- [3] A. Yawny, M. Sade, G. Eggeler. *International Journal of Materials Research (Zeitschrift für Metallkunde)* **06** (2005), 608-618.
- [4] J. Olbricht, A. Yawny, A. M. Condó, F. C. Lovey, G. Eggeler. *Materials Science and Engineering A* **481-482** (2008), 142-145.
- [5] G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A Heckmann, M. Wagner. *Materials Science and Engineering A* **378** (2004), 24-33.
- [6] S. Miyazaki, K. Mizukoshi, T. Ueki, T. Sakuma, Y Liu. *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** (1999), 658-663
- [7] M. Rahim, J. Frenzel, M. Frotschera, J. Pftzing-Mickllich, R. Steegmüller, M. Wohlschlögel, H. Mughrabi, G. Eggeler. *Acta Materiala* **61**, (10) (2013), 3667-3686.
- [8] A. R. Pelton, J. Fino-Decker, L. Vien, C. Bonsignor, P. Saffari, M. Launey, M.R. Mitchell. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **27** (2013), 19-32.
- [9] N. Nayan, V. Buravalla, U. Ramamurty. *Materials Science and Engineering A*, **525** (2009), 60-67.
- [10] G. Kang, Q. Kan, C. Yu, Di Song, Y Liu. *Materials Science and Engineering A* **535** (2012), 228-234.
- [11] R. M. Tabanli, N. K. Simha, B. T. Berg. *Metall. Mater. Trans. A* **32A**, (7) (2001), 1866-1869.
- [12] L. Qian, Z. Zhou, Q. Sun. Proceedings 15th International Conference on Wear of Materials, (2000), San Diego, USA,
- [13] H. Soul, A. Yawny. *Smart Materials and Structures* **22** (2013), published on-line, doi:10.1088/0964-1726/22/3/035017.
- [14] S. Jaureguizar, H. Soul, A. Yawny. Anales del 3er. Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica, (2012).



Vida a fatiga de uniones soldadas por GMAW y PAW de aceros Dual-Phase (DP900)

H. C. Nadale

GTSyCM3, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

horaciocnadle@hotmail.com

Director: H. G. Svoboda

GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
CONICET, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Los mayores requerimientos de seguridad automotriz y el menor nivel de emisiones han fomentado el diseño y construcción de estructuras más livianas y seguras. Los Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS) surgen como una solución a estas restricciones, empleándose actualmente en diferentes partes estructurales de automóviles. Entre estos materiales se destacan los aceros de fase dual (DP), los que presentan elevada resistencia, apreciable ductilidad y buena conformabilidad, soldabilidad y absorción de energía. Las estructuras mencionadas son principalmente de construcción soldada y la vida a fatiga de las uniones soldadas constituye un aspecto de primordial importancia. El proceso GMAW es uno de los más utilizados en esta industria. No obstante, diversas ventajas hacen al proceso PAW atractivo para estas aplicaciones. El objeto del presente trabajo fue evaluar comparativamente la vida a fatiga de uniones soldadas mediante los procesos GMAW y PAW en un acero DP900 obtenido a partir de un acero microaleado al boro. Se soldaron probetas mediante ambos procesos, a partir de las cuales se determinó las características geométricas y microestructurales en cada una, así como las propiedades en tracción. A su vez, se efectuaron ensayos de fatiga por flexión, obteniéndose las curvas σ -N para los dos tipos de uniones. Las uniones PAW presentaron una vida a fatiga significativamente superior, así como diferentes ubicaciones de la iniciación de fisuras por fatiga, de acuerdo al nivel de tensión aplicado. En las uniones GMAW, la nucleación se dio en el talón en todos los ensayos. Este comportamiento se atribuyó al concentrador geométrico de tensiones que constituye el talón del cordón de soldadura en GMAW.

Palabras clave: soldadura, fatiga, aceros Dual-Phase, concentrador de tensiones, microestructura.

Keywords: welding, fatigue, Dual-Phase steels, stress raiser, microstructure.

1. Introducción

Las nuevas regulaciones a nivel global en cuanto a seguridad y emisiones contaminantes han fomentado en la industria automotriz el diseño y construcción de estructuras más livianas y seguras [1]. En este contexto surgen los Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS) como una solución a las restricciones impuestas. Entre estos materiales se destacan los aceros de fase dual (Dual Phase) que presentan elevada resistencia, apreciable ductilidad y buena conformabilidad, soldabilidad y absorción de energía, como consecuencia de la compleja interacción entre sus fases microestructurales: islas de martensita embebidas en una matriz ferrítica [2], pudiendo obtenerse a partir de distintos materiales base, entre ellos aceros microaleados al boro [3]. Estos aceros también forman parte de los AHSS y en el último tiempo se han presentado como una solución ingenieril para partes estructurales, empleándose en condición de temple y revenido, con resistencias a la tracción de entre 800 y 1300 MPa [4,5]. La soldadura de estos materiales es un aspecto de relevancia dado que la estructura del automóvil es fundamentalmente de construcción soldada. El proceso de soldadura GMAW es uno de los más ampliamente utilizados en la industria automotriz, junto con la soldadura de punto por resistencia (RSW) y la soldadura láser (LW).

Diferentes aspectos del proceso PAW, como ausencia de refuerzo y material de aporte y menor costo que el LW lo presentan como opción interesante para estas aplicaciones [5]. La formación de zonas blandas en la Zona Afectada por el Calor (ZAC) en uniones soldadas de aceros AHSS tiende a disminuir la eficiencia de la junta, siendo ésta disminución mayor conforme aumenta la resistencia del material a unir [4,7]. La vida a la fatiga de estas uniones soldadas es un aspecto de fundamental importancia en este tipo de aplicaciones [4]. Concentradores geométricos de tensión debidos a la presencia del cordón y/o defectos de soldadura, junto con las tensiones residuales de soldadura y aspectos de índole metalúrgico, definirán la vida a fatiga de las uniones soldadas [8]. Sin embargo, es escasa la información disponible sobre la vida a la fatiga de uniones soldadas de aceros DP, obtenidos a partir de distintos materiales así como soldados por distintos procesos. El objetivo de este trabajo es evaluar comparativamente la vida a fatiga de uniones soldadas mediante los procesos GMAW y PAW de un acero DP900 obtenidos a partir de un acero microaleado al boro.

2. Metodología

Para la obtención del acero DP900 se empleó como material de partida una chapa producida

comercialmente de acero microaleado al boro (MAB) de 1 mm de espesor. Se determinó la composición química del material empleado mediante Espectrometría de Emisión Óptica (OES). Sobre muestras de 50x100 mm se realizó un tratamiento térmico intercrítico a 750°C durante 10 min de permanencia y luego un temple en agua a temperatura ambiente [3]. El material obtenido (Dual-Phase (DP)), se caracterizó microestructural y mecánicamente mediante microscopía óptica (LM) y electrónica de barrido (SEM), microdureza Vickers (HV1) y ensayo de tracción.

Utilizando los procesos de soldadura GMAW (Gas Metal Arc Welding) y PAW (Plasma Arc Welding) en forma mecanizada se unieron a tope los cupones de acero DP, lográndose probetas de 100x100mm. En la Fig. 1 se muestra el montaje experimental empleado.



Figura 1. Montaje experimental: a) GMAW; b) PAW.

Para el proceso GMAW, se empleó como material de aporte un alambre macizo ER70S-6 de 0,8 mm de diámetro, el ángulo de la torcha fue de 15° empujando, la distancia pico de contacto-pieza fue de 13 mm y se utilizó un respaldo de aluminio de 5 mm. Para el proceso PAW, el ángulo de inclinación de la torcha fue de 10° empujando, el retroceso del electrodo fue de 1 mm y la distancia tobera-pieza fue de 2 mm y no se utilizó respaldo. La Tabla 1 muestra los parámetros de soldadura empleados en cada proceso. Puede apreciarse que en el proceso GMAW hay cerca de un 75% más energía térmica que ingresa a las chapas respecto del proceso PAW.

Tabla 1. Parámetros de soldadura. * $HI = \eta_a \cdot (V \cdot I) / S$

Proc.	I [A]	V [V]	S [mm/s]	Gas	Q [L/min]	η_a	HI* [J/mm]
GMAW	85	19	15,6	Ar-20CO ₂	20	0,85	92
PAW	50	13,5	7,7	Ar/Ar-5H ₂	0,8/20	0,60	53

Las probetas soldadas mediante ambos procesos fueron caracterizadas microestructural y mecánicamente mediante microscopía óptica y SEM, perfiles de microdureza Vickers y ensayos de tracción transversales.

En las probetas GMAW se midieron aspectos geométricos (ángulo de mojado: θ y radio de acuerdo: ρ) del talón del cordón sobre un corte transversal. A partir de estos valores medidos se calculó el factor elástico teórico de concentración de tensiones k_t [9]. En cada probeta se analizaron los cuatro talones, obteniéndose un valor promedio de k_t .

Finalmente, se realizaron ensayos de fatiga mediante flexión pulsante en cuatro puntos (R=0,1 – 20Hz) a fin de construir curvas de fatiga σ_a-N_f . La longitud entre apoyos superiores e inferiores fue de 70 y 40mm, respectivamente. Las probetas ensayadas fueron

caracterizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

3. Resultados y Discusión

La Tabla 2 presenta la composición química medida sobre el material en estudio.

Tabla 2. Composición química (wt%).

C	Mn	Si	P	S	B	Fe.
0,28	1,17	0,16	0,016	0,012	0,0031	Bal.

Como puede verse, se trata de un acero de medio carbono (0,3%), aleado al Mn (1,2%) con 30 ppm de B. La Fig. 2 muestra la microestructura del DP resultante tras el tratamiento térmico intercrítico, en imágenes de LM y SEM.

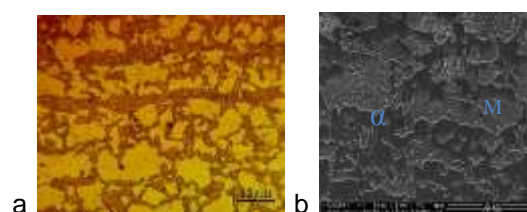


Figura 2. Microestructura: a) microscopía óptica; b) SEM. (α : ferrita; M: martensita).

En la Fig. 2a la fase clara corresponde a la ferrita mientras que, la fase marrón corresponde a la martensita. En la imagen SEM se han indicado dichas fases con las letras α y M, respectivamente. Asimismo, puede observarse la presencia de precipitados que estarían asociados a carboboruros de hierro, dentro de los granos ferríticos. La fracción en volumen de la martensita resultó ser un $36 \pm 3\%$. Alcanzando una dureza de $296 \pm 8HV$. El límite convencional al 0,2% de 520MPa, presentando una fluencia continua, una resistencia a la tracción de 945MPa, con un alargamiento específico a la rotura de 8,75%.

En la Fig. 3 se muestran fotografías de cara de las muestras soldadas por ambos procesos. Se aprecia ausencia de defectos y un buen aspecto superficial de los cordones.

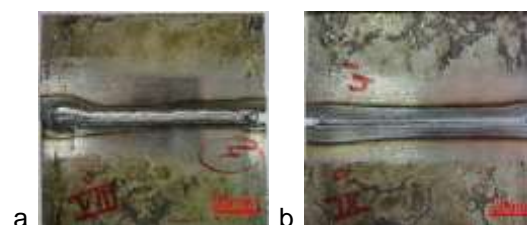


Figura 3. Cordones de soldadura a) GMAW; b) PAW.

En la Fig. 4 se presentan macrografías de cortes transversales de las uniones soldadas. Sobre éstas se han superpuesto sus respectivos perfiles de microdureza Vickers tomados a lo largo de la línea media de los espesores.

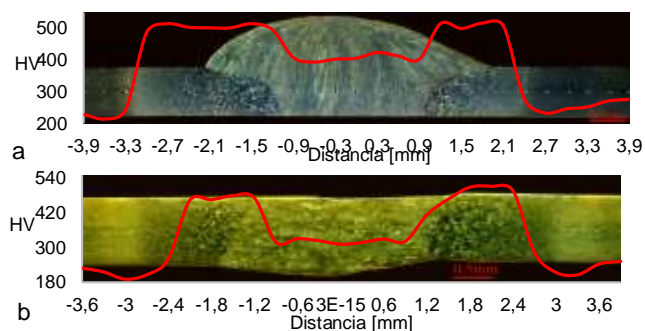


Figura 4. Macrografías y perfiles de microdureza: a) GMAW; b) PAW.

En ambos casos, puede verse la ausencia de defectos internos como porosidad, socavados, fisuración, así como una penetración completa en la raíz. Asimismo, pueden reconocerse las diferentes zonas que resultan de la ejecución de la soldadura: Metal de Soldadura (MS), Zona Afectada por el Calor (ZAC) y Metal Base (MB). La Fig. 4.a corresponde a la unión GMAW, observándose en la zona del talón del cordón la existencia de un concentrador geométrico de tensiones, como consecuencia del aporte de material a la junta. Dicho concentrador influye sobre la vida a fatiga de la unión soldada [8]. A diferencia de ésta, la Fig. 4.b corresponde a la unión PAW, debido a que no emplea material de aporte, no presenta refuerzo y por lo tanto no introduce el concentrador de tensiones asociado al talón del cordón en GMAW. Asimismo, puede verse que no presenta socavado lateral, lo que también podría constituir un concentrador y que es un defecto típico de este proceso. En cuanto a los perfiles de microdureza, puede verse en ambos casos que resultan simétricos respecto al MS. Desde el MB la dureza disminuye monótonamente desde unos 300 HV (MB) hasta alcanzar un mínimo (Zona de Mínima Dureza: ZMD). Para el caso de GMAW el valor del mismo es de 216 HV, mientras que para PAW es de 196 HV. A su vez, la extensión de esta zona es de 3 mm para GMAW y alrededor de 4,3 mm para PAW. Esta disminución está asociada con el revenido de la martensita, correspondiendo el mínimo a la máxima temperatura subcrítica alcanzada. Luego, la dureza aumenta marcadamente hasta superar levemente los 500 HV para ambos casos, relacionándose dicho aumento con regiones que se austenizaron parcial o totalmente, dentro de la zona recristalizada, y durante el enfriamiento dicha austenita se transformó en martensita fresca. Finalmente, en el MS la dureza disminuye oscilando cerca de los 400 HV para el caso de GMAW, asociándose dicha disminución con la dilución del MB con el metal de aporte (acero de bajo carbono). Para la probeta PAW la dureza en el metal MS algo menor alcanzando los 350 HV. En este caso no se tiene dilución, ya que no se emplea material de aporte. Sin embargo esta soldadura se realizó sin respaldo de aluminio por lo que la velocidad de enfriamiento sería significativamente menor, generando una estructura de menor dureza. Si bien el calor aportado (HI) indica que en el proceso PAW ingresa menos energía a la junta que en el GMAW, a partir de lo observado en la macrografía en cuanto a la

dimensión de la junta y en los perfiles de microdureza, el resultado sería el inverso. Esto estaría asociado, como se mencionó anteriormente, al efecto del uso del respaldo en la soldadura GMAW. Este hecho impone una mayor capacidad de extracción del calor ingresado, produciendo un menor calentamiento y una mayor velocidad de enfriamiento, cuyo resultado es que el proceso PAW haya sido más caliente que el GMAW. En la Fig. 5 puede verse la evolución microestructural de la muestra soldada por GMAW.

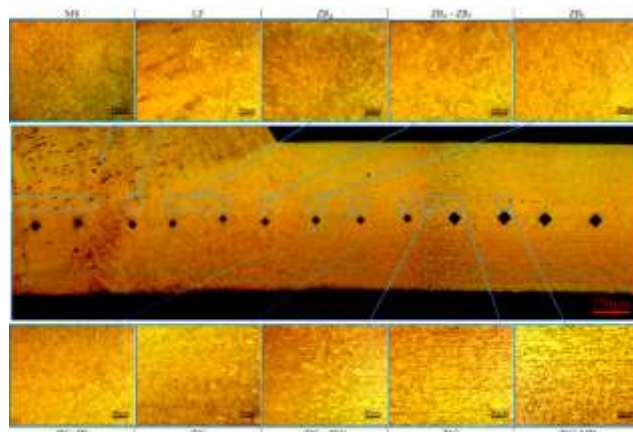


Figura 5. Evolución microestructural en la soldadura.

Desde el MB hacia el MS, se observa la zona del Metal Base Revenido (MBR), dentro de la que se reconoce la Zona Subcrítica (ZSC) como aquella donde la martensita se reviene a temperaturas inferiores pero cercanas a A_{c1} . En dicha zona se tiene una estructura de ferrita y carburos, alcanzándose el mínimo de dureza. Luego se tiene la Zona Intercrítica (ZIC) donde se da una austenización parcial y la martensita preexistente se reviene completamente, presentando una estructura de ferrita, carburos y alguna fracción de martensita fresca. Contiguamente se divisa la Zona Recristalizada Fina y más cercana al MS la Zona Recristalizada Gruesa (ZR_f y ZR_g , respectivamente). En ellas la austenización es total y en el enfriamiento, la austenita transformará por completo en martensita. Estas zonas se distinguen por el tamaño de grano, consecuencia de las temperaturas pico alcanzadas. Finalmente, en el MS se identificó una estructura de granos columnares, asociados a la solidificación, identificándose en distintas proporciones de ferrita acicular, poligonal y Widmanstätten, y martensita. En el caso de la muestra soldada por PAW, las zonas descritas anteriormente fueron similares, aunque el tamaño de la junta fue mayor. En el MS se observó una mayor fracción de fases ferríticas, consistentemente con lo determinado en la microdureza y con lo mencionado respecto de la mayor energía efectiva ingresada. En la Fig. 6 se muestran imágenes SEM de la ZSC de ambas probetas soldadas. En el caso de la muestra PAW se aprecia una mayor degradación y nivel de precipitados que en GMAW, indicando que la energía térmica disponible en el caso de las uniones PAW fue mayor que en las uniones GMAW.

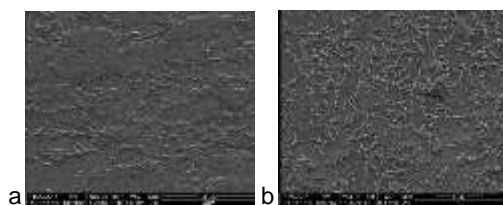


Figura 6. Imágenes SEM de la ZSC: a- GMAW; b- PAW.

La resistencia a la tracción de las uniones soldadas fue de 839MPa para la probeta GMAW y de 792 MPA para la condición PAW. Se define como índice de dureza, I_H , la razón entre la dureza mínima del perfil de dureza y la dureza del MB, e índice de resistencia, I_σ , al cociente entre la resistencia a la tracción de la unión soldada y aquella del MB, siendo los valores obtenidos de $I_H=0,72$ y $I_\sigma=0,89$ para GMAW y de $I_H=0,65$ y $I_\sigma=0,84$ para PAW. Estos valores son elevados, consistiendo en un resultado destacable para este tipo de uniones, donde las eficiencias suelen ser menores. En los dos casos la fractura se localizó en la zona de mínima dureza, presentando un aspecto dúctil. En cuanto al análisis geométrico de los talones de las probetas GMAW se obtuvieron los valores promedios del radio, ρ , ángulo, θ , y factor de concentración de tensiones $K_{t\text{prom}}$. Además, el $K_{t\text{máx}}$, como el promedio de los valores máximos de cada una de las diez probetas ensayadas. Dichos valores fueron $\rho=0,60$ mm, $\theta=42,5^\circ$, $K_{t\text{prom}}=1,17$ y $K_{t\text{máx}}=1,20$. Puede apreciarse que en torno al talón las tensiones cerca de un 20% mayores a las remotas debido a su efecto geométrico como concentrador de tensión.

La Fig. 7 presenta los datos de los ensayos de fatiga para ambos procesos de soldadura.

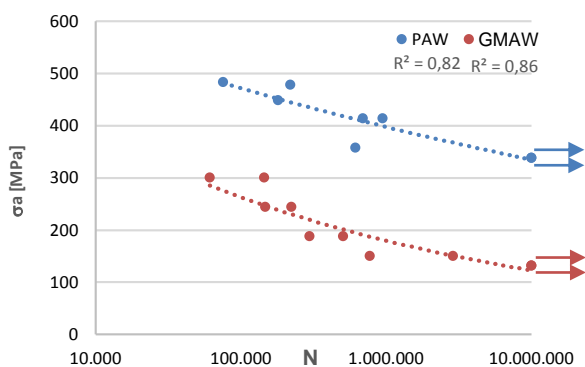


Figura 7. Curvas de Fatiga de las uniones soldadas.

Las uniones PAW presentan un comportamiento a la fatiga sensiblemente superior, en todo el rango de número de ciclos analizado. Se obtuvieron las constantes de la ecuación de Basquin para cada caso (GMAW: $\sigma'_{if}=1976$, $b=-0,17$; PAW: $\sigma'_{if}=1167$, $b=-0,07$). El límite de fatiga determinado para 10^7 ciclos de las uniones PAW (339MPa) resultó ser 1,5 veces mayor al de las GMAW (132 MPa). Dicho aumento estaría asociado con el concentrador geométrico de tensión que introduce el talón del cordón de soldadura GMAW. Para las probetas GMAW se alcanzó un índice de fatiga (I_f) determinado como la razón entre el límite de fatiga y la resistencia a la tracción de la unión, de

0,16 mientras que para las probetas PAW el índice fue de 0,43.

En las probetas GMAW las fisuras de fatiga en todos los casos nuclearon en el talón del cordón de soldadura. Para las probetas PAW iniciaron en diferentes zonas según el nivel de tensión aplicada. Para alto nivel de tensión, la fisura nucleó en el MS, para valores intermedios, en la ZMD y para valores bajos, en la ZR_g. Este comportamiento ha sido reportado anteriormente [10], siendo habitual en uniones soldadas sin concentradores geométricos de tensión severos. El mismo estaría asociado con las capacidades de los diferentes materiales que componen la junta (MS, ZAC y MB) de resistir esfuerzos cíclicos.

4. Conclusiones

Se obtuvieron aceros DP de 945 MPa de resistencia a la tracción a partir de aceros microaleados al boro en chapa de 1 mm de espesor, los cuales fueron soldados mediante los procesos GMAW y PAW. Las uniones soldadas obtenidas se encontraron libres de defectos observando una evolución microestructural asociada al ciclo térmico de la soldadura. El proceso PAW presentó una degradación levemente superior al proceso GMAW, alcanzando una microdureza mínima en la ZSC-ZIC, algo inferior (196HV). Las eficiencias de junta fueron de 0,84 y 0,89, respectivamente. La vida a la fatiga para el proceso PAW fue significativamente mayor que para GMAW, esto estaría asociado al concentrador geométrico de tensiones que constituye el talón del cordón, que magnificó localmente la tensión en el ensayo de fatiga.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a Air Liquide Argentina y a INTI-Mecánica (SEM). A Ternium-Siderar y a la Universidad de Buenos Aires.

Referencias

- [1] A. Lara, I. Picas, D. Casellas. *J. Mat. Proc. Tech.* **213** (2013), 1908-1919.
- [2] A.T. Davenport, *Conference Proceedings Met. Soc. of AIME* (1979).
- [3] N. Sánchez, H. G. Svoboda, Actas III CAIM (2012).
- [4] World Steel Association. *Advanced High Strength Steels (AHSS): Application Guidelines*. WSA (2014).
- [5] A. Scotti, R. P. Reis. *Fundamentos e prática da soldagem a plasma*. Artliber Ed. (2007).
- [6] U. Dilthey, L. Ste. *Sci. Tech. Weld. Join.* **11(2)** (2005), 135-142.
- [7] N. Farabi, D. Chen, Y. Shou. *Proc. Eng.* **2(1)** (2010), 835-843.
- [8] D. Radaj. *Int. J. Fatigue* **18** (1996), 153-220.
- [9] T. Lagoda, *Lifetime estimation of welded joints*, Berlin: Springer (2008).
- [10] Y. Higashida, J.D. Burk, F. V. Lawrence, Jr., *Welding Journal* **57(11)** (1978), 334-344.

Procedimiento de calibración en temperatura y flujo de calor de un calorímetro diferencial de barrido (DSC)

P. E. Reynoso Peitsch

Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499
B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

preynoso@cnea.gov.ar

Director: C. A. Danón

Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499
B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

La Calorimetría Diferencial de Barrido, en inglés DSC (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica de termoanálisis que consiste en someter a un mismo ciclo térmico una probeta a ensayar y un material de referencia y medir la (pequeña) diferencia de temperatura entre ambos a lo largo de dicho ciclo. El calorímetro diferencial de barrido no es un dispositivo de medición absoluta, por lo que es indispensable una calibración, esto es, un procedimiento que establezca una relación cuantitativa definida entre los datos obtenidos y los verdaderos valores que se desea obtener. En el presente trabajo propondremos un procedimiento válido para calorímetros diferenciales de barrido, que cumpla con esas condiciones. Para lograr una calibración en un amplio rango de temperatura y flujo de calor se seleccionaron materiales con transformaciones alotrópicas conocidas y estudiadas previamente. Se consideraron las temperaturas de fusión y los calores de fusión aceptados en la literatura para 5 materiales puros: In, Sn, Al, Ag, Fe. Se prepararon 6 muestras de diferentes masas para cada material, (~1, 5, 10, 20, 30 y 50 mg), y se sometió cada una de ellas a ciclos de calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura 50 °C por encima de las temperaturas de fusión, utilizando velocidades de 1, 3, 10, 20, 30 y 50 °C/min para cada probeta. Para determinar una relación de ajuste entre los datos obtenidos y los valores aceptados para la temperatura y el calor de fusión de cada material se utilizó el método de mínimos cuadrados, obteniendo los coeficientes incógnita que actúan sobre la variable explicativa. Para el cálculo se utilizó un procedimiento desarrollado mediante el programa MATLAB bajo la forma matricial. Los resultados obtenidos arrojaron una corrección con una desviación estándar de 1,2 °C para el ajuste en temperatura y 2,15 J/g para el flujo de calor.

Palabras clave: termoanálisis, calorimetría diferencial de barrido, calibración de instrumental

Keywords: thermal analysis, differential scanning calorimetry, instrument calibration

1. Introducción

La Calorimetría Diferencial de Barrido (conocida por sus siglas en inglés DSC, Differential Scanning Calorimetry) es una técnica que permite ensayar materiales en ciclos térmicos a velocidades de calentamiento y enfriamiento controladas, o bien en mantenimientos a temperatura constante. En esta técnica, agrupada dentro de lo que se denominan técnicas de Análisis Térmico (por sus siglas en inglés TA, Thermal Analysis), se somete una muestra a un programa térmico, comparando instantáneamente la temperatura de la muestra con otra térmicamente inerte o bien con la temperatura del horno. [1]

El apartamiento en temperatura de la muestra respecto a la referencia nos puede indicar que el material (o una fracción de él) está sufriendo un cambio de estado, un cambio en su estructura cristalina o transiciones del tipo orden-desorden, oxidación, descomposición, etc. En la Fig.1 se observan en orden, de izquierda a derecha, distintas transformaciones que ocurren en el Fe puro durante el calentamiento hasta la fusión, pasando por la Temperatura de Curie y los cambios en su estructura cristalina (alfa -> gamma, gamma -> delta). En el caso del Fe, estos fenómenos son del tipo endotérmicos,

pero también los hay exotérmicos, de acuerdo al tipo de cambio que esté experimentando el material.

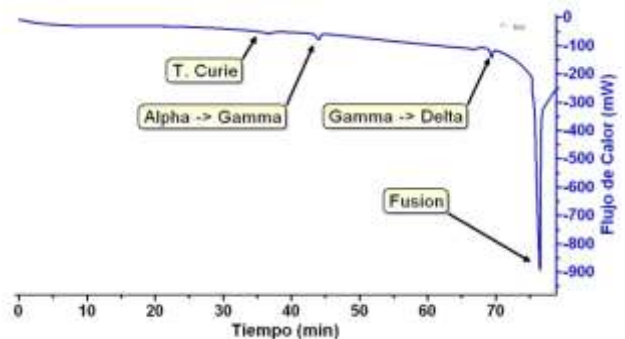


Figura 1. Termograma correspondiente a Fe puro, calentamiento a 20°C/min.

La energía involucrada en una transformación depende del tipo de fenómeno que se esté produciendo y de la fracción del material que esté experimentándolo. La facilidad con la cual se evidencian estas transformaciones depende, en su gran mayoría, de la energía involucrada. Como se ve en la Fig.1, en el caso

del Fe la transformación relacionada con un cambio en la estructura cristalina es menos evidente que la de fusión.

Por supuesto, para ratificar la validez de las conclusiones obtenidas a través de los datos de DSC es preciso acudir a técnicas experimentales complementarias.

Este trabajo se centrará en la calibración de un DSC por flujo de calor. Debido a que el DSC no es un dispositivo de medición absoluta, es indispensable una calibración. Es entonces esencial utilizar un procedimiento de calibración que establezca una relación cuantitativa definida entre los datos obtenidos y los valores verdaderos que se desea obtener.

A su vez, hay ciertos parámetros que influyen directamente en las mediciones, tales como velocidades de calentamiento / enfriamiento, masa del material de ensayo, dimensión y forma de la muestra, experiencia previa del operador, análisis de los datos, tipo de crisol y material que lo conforman, condición atmosférica: presión, tipo de atmósfera y flujo del gas (en el caso de utilizarlo). [2].

2. Metodología

2.1. Instrumento.

Se utilizó un DSC, marca SETARAM, modelo LabSys EVO.

2.2. *Selección de crisoles de trabajo.* Se tuvo en cuenta la temperatura que alcanza el material que llegará a más alta temperatura, Fe en este caso, para la selección del volumen y material del crisol. Se utilizaron crisoles de alúmina sin sellar y sin tapa, de volumen 100 μL , tales que permitan colocar la muestra de menor densidad y mayor masa.

2.3. *Condición atmosférica.* Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de argón con un caudal de 50 mL/min, manteniendo la presión constante en 1 atm.

2.4. *Velocidades de calentamiento y enfriamiento.* Se sometió cada una de las muestras a ciclos térmicos, que constaron de tres etapas, a saber, una etapa de calentamiento, desde temperatura ambiente hasta 50°C por encima de la temperatura de fin de transformación; una segunda etapa de mantenimiento isotérmico por 15 min; y una tercera y última etapa de enfriamiento, repitiendo la misma velocidad que en calentamiento, hasta llegar a temperatura ambiente. Se utilizaron como velocidades de calentamiento y enfriamiento 1, 3, 10, 20, 30 y 50 °C/min. Además, los ensayos se hicieron por duplicado para evaluar la reproducibilidad de las medidas.

2.5. *Selección de materiales.* Con el objeto de lograr una calibración en un amplio rango de temperaturas y flujo de calor se seleccionaron materiales con transformaciones conocidas y estudiadas previamente. Para ello se utilizaron las temperaturas de fusión así como los calores de fusión aceptados en la literatura para 5 materiales: In, Sn, Al, Ag, Fe; las purezas de los mismos fueron de 99.999% para Sn y Ag, 99.997% para In y 99.999% para Al. Tabla 1. [3]

Tabla 1. Temperaturas y calores de fusión informados en la literatura.

Material	T. Fusión (°C)	Q. Fusión ($\frac{\text{J}}{\text{g}}$)
In	156,598	28,51
Sn	231,928	56,57
Al	660,323	401,30
Ag	961,780	104,80
Fe	1535,000	247,11

2.6. *Masas de muestras.* Las masas se eligieron considerando un rango amplio, con las cuales posteriormente se trabajaría en el instrumento, a saber, aproximadamente 1, 5, 10, 20, 30 y 50 mg por cada material. Estas masas se obtuvieron por pesada en una balanza analítica, con un error de $\pm 0,01\text{mg}$.

2.7. *Preparación de muestras.* Con el fin de normalizar la forma y la masa de las muestras y, a su vez, lograr una mejor conducción térmica entre éstas y el crisol, se determinó un procedimiento de preparación que consta de tres etapas.

En primer lugar, a partir del material en su estado de recepción, se consigue una muestra de 2 a 3 mm de espesor (de acuerdo a la densidad del material), por corte con un disco diamantado.

A continuación, se obtiene un disco de 3,8 mm de diámetro con una punzonadora, fabricada para tal fin.

Los discos, luego, se desbastan y pulen para remover la deformación mecánica producida por el corte y punzonado. Esta etapa implica el uso de técnicas convencionales de preparación superficial para metalografía.

2.8. Obtención y análisis de los datos.

2.8.1. *Obtención de la temperatura.* Para la obtención de la temperatura de inicio de transformación en calentamiento se utilizó el punto T_e , representado en la Fig. 4. Dicho punto está definido por la intersección entre la tangente inflexional determinada sobre el lado izquierdo del pico calorimétrico con la extrapolación de la tangente a la línea de base. Para la extrapolación de la tangente a la línea de base se utilizó un modelo lineal seleccionando dos puntos característicos en forma visual: previo al inicio de la transformación y posterior al fin de la transformación, puntos **a** y **b** respectivamente en la Fig. 4.

Para evaluar la reproducibilidad de los datos obtenidos se repitió este proceso de obtención de la temperatura 5 veces. El error en la medición, por debajo del 0.1%, determinó la fiabilidad del método.

2.8.2. *Obtención del calor de fusión.* Para la determinación del calor asociado a la transformación, se tomó como dato experimental el área encerrada entre el pico asociado a la transformación y la proyección de la tendencia de la línea de base. Para ello se utilizó el mismo modelo de extrapolación lineal que el mencionado en el paso anterior. Esto se evidencia en la Fig. 4 como el área amarilla encerrada entre la curva calorimétrica y la línea de extrapolación de la línea de base, en color azul y rojo respectivamente.

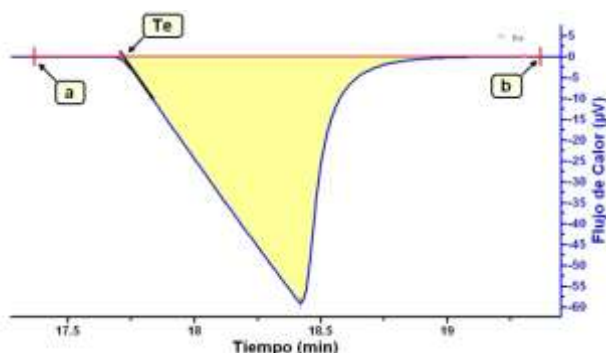


Figura 4. Obtención de temperatura de inicio y entalpía de transformación para fusión. [4], [5]

2.9. Método de ajuste. Para determinar una relación de ajuste entre los datos obtenidos y los valores aceptados para la temperatura y el calor de fusión de cada material se utilizó el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los coeficientes incógnita que actúan sobre la variable explicativa. Para el cálculo se utilizó un modelo de regresión polinomial en forma matricial bajo un procedimiento desarrollado mediante el programa MATLAB.

2.9.1. Calibración en temperatura. Para la calibración en temperatura se tomaron en cuenta simultáneamente los valores medidos de temperaturas de fusión y las velocidades de calentamiento utilizadas, por medio de las siguientes expresiones:

$$dT = A0 + A1 * Te + A2 * V + A3 * V^2 \quad (1)$$

$$dT = Treal - Te \quad (2)$$

Siendo:

- $A0, A1, A2, A3$ = Coeficientes de corrección
- V = velocidad de calentamiento / enfriamiento
- Te = temperatura medida
- $Treal$ = temperatura aceptada en literatura

2.9.1.1. Modelo de regresión. La expresión (1), especializada en los diferentes valores de velocidad de calentamiento utilizados y en las distintas temperaturas de inicio de transformación determinadas, da lugar a un sistema de ecuaciones que posee un mayor número de ecuaciones que de incógnitas. Una posibilidad para resolverlo en forma aproximada es apelar a la construcción de la llamada matriz pseudoinversa de Moore-Penrose. [6].

2.9.1.2. Instrucciones en MATLAB. Se crearon 3 matrices columna, denominadas $Treal$, V y Te y se cargaron en ellas los datos experimentales y de referencia correspondientes. Se creó también la matriz columna dT y se cargaron en ella los valores de diferencia entre la temperatura real ($Treal$) y la temperatura medida (Te).

$$dT = Treal - Te$$

Luego, se creó una matriz A compuesta por una matriz de unos, Te , V y V^2 como columnas, en orden, respectivamente.

$$T = [ones(size(dT)), Te, V, V^2]$$

Por último, se creó una matriz A y se calculó la matriz pseudoinversa de T para encontrar los coeficientes que cumplen con (1) y (2), cargando dichos coeficientes en A .

$$A = pinv(T) * dT$$

2.9.2. Calibración en flujo de calor. Para la calibración en flujo de calor se asumió una forma polinómica de grado 4 para la constante de sensibilidad K :

$$K = A0 + A1 * Te + A2 * Te^2 + A3 * Te^3 + A4 * Te^4 \quad (3)$$

La constante K define el factor de proporcionalidad entre el área de pico medida y el calor asociado a la transformación que dicho pico describe:

$$K = \frac{(S)}{\frac{1}{m}} \quad (4)$$

La notación para las variables y parámetros en las ecuaciones (3) y (4) viene dada por:

- $A0, A1, A2, A3, A4$ = Coeficientes de corrección
- Te = temperatura medida
- m = masa
- H = calor de fusión
- S = área de pico ($\mu V \cdot s$)

2.9.2.1. Modelo de regresión. Se tuvieron en cuenta las mismas consideraciones que las explicadas en 2.9.1.1., ahora para resolver el sistema de ecuaciones que se genera a partir de la expresión (3).

2.9.2.2. Instrucciones en MATLAB. Se creó la matriz Te y se cargaron en ella los datos correspondientes. Luego, se creó la matriz K , cumpliendo con la expresión (4):

$$K = (S/H)/(1/m)$$

Se creó también la matriz T compuesta por una columna de unos, Te , Te^2 , Te^3 , y Te^4 como columnas, en orden, respectivamente.

$$T = [ones(size(K)), Te, Te.^2, Te.^3, Te.^4]$$

Por último, se calculó la matriz pseudoinversa de la matriz T , para encontrar los coeficientes que cumplen con (3) y (4):

$$A = pinv(T) * K$$

2.10. Incertidumbre. Se aplicaron los procedimientos de corrección, tanto en temperatura como en flujo de calor,

sobre los valores medidos y se determinó la dispersión calculando la desviación estándar (5).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

Siendo:

x_i = datos medidos

n = número de datos

\bar{x} = media aritmética

2.11. Observaciones. Es importante destacar que el método de calibración es válido únicamente para las condiciones experimentales aquí expresadas.

Para el tratamiento de los datos, en forma previa a la determinación de las temperaturas y calores asociados a las transformaciones, se ensayó aplicar un suavizado de tipo Gaussiano a la curva calorimétrica. Se determinó que este procedimiento alteraba notablemente tanto la forma del pico como los resultados, por lo cual se lo descartó.

Para el caso del instrumento utilizado, las masas por debajo de 10 mg arrojaron un error inaceptablemente alto. Se descartó entonces la utilización de masas por debajo del valor indicado.

Por último, se obtuvo un error importante en ciertos casos para la obtención del área de los picos, asociadas al calor de transformación. Se observa que estos casos están asociados a ciertos ensayos en forma aleatoria. Estos valores fueron descartados de los resultados.

3. Resultados

La Fig. 6 y la Fig. 7 muestran las funciones de calibración en temperatura y flujo de calor, respectivamente, en el ámbito de temperaturas explorado.

Se obtuvo una corrección sobre los valores medidos con una desviación estándar de 1,19 °C para el ajuste en temperatura y 2,15 J/g para el flujo de calor.

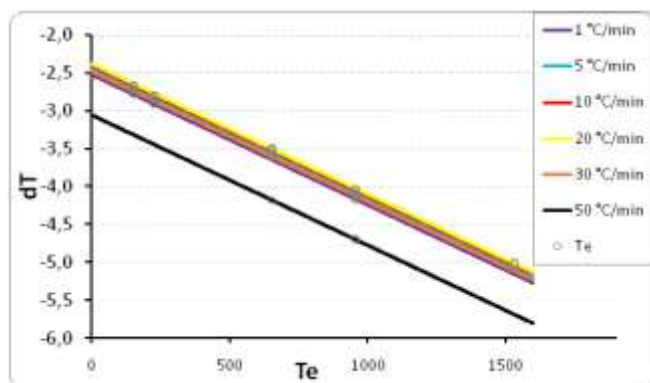


Figura 6. Función de calibración en temperatura, determinada para los materiales utilizados en la calibración.

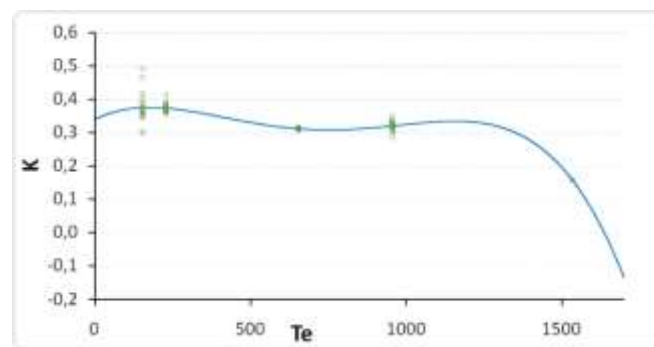


Figura 7. Función de calibración en flujo de calor, determinada para los materiales utilizados en la calibración.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos, tanto para el ajuste en temperatura como en flujo de calor, se consideran aceptables dentro del rango de temperatura de trabajo para las masas y velocidades de calentamiento y enfriamiento utilizadas.

En caso de utilizar condiciones experimentales distintas se recomienda repetir el procedimiento incluyéndolas. Además, se recomienda repetir por lo menos tres veces cada ensayo para eliminar posibles errores aleatorios.

Referencias

- [1] W. W. M. Wendlandt, *Thermal Analysis*, Third Edition, A Wiley-Interscience publication, ISBN 0-471-88477-4, (1986).
- [2] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, NIST, Special Publication 960-15, (2006).
- [3] National Institute of Standards and Technology, NIST SRM 2220 / 32.
- [4] Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers, ASTM International, E967, (2003).
- [5] Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters, ASTM International, E968, (2002).
- [6] J. Burdick, K. Shankar, *The Moore-Penrose Pseudo Inverse, Introduction to Kinematics and Robotics*, ME-115 (b), (2013-2014).



Influencia del proceso de fundición en las propiedades finales del acero HP modificado

E. Ramos, F. Bottarini, N. Gutiérrez

Grupo de Estudios de Materiales (GEMAT), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Argentina.

ema.n15_92@hotmail.com nico.gut@hotmail.com

Directores: G. Pender, L. Moro

Grupo de Estudios de Materiales (GEMAT), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

En las industrias petroquímicas de nuestra región, se realiza la pirolisis de hidrocarburos para obtener el etileno. Durante este proceso, se someten los hidrocarburos a altas temperaturas por lo que se produce la rotura térmica de sus largas cadenas. Como productos de esta descomposición se obtienen hidrógeno, metano, alquenos (etileno) y aromáticos.

El proceso se realiza en hornos que poseen en su interior un serpentín, por donde circula a alta velocidad una mezcla gaseosa de vapor y etano a alta temperatura. Durante el mismo queda como residuo, carbono libre que se deposita en las paredes internas del tubo en forma de coque. Este residuo se debe remover, para lo cual se hace circular una mezcla de aire y vapor a una temperatura de 850°C, que provoca en el material un daño térmico con modificaciones en su estructura y composición.

Los serpentines, están fabricados con acero HP (35Ni, 25Cr, 40Fe) microaleado con agregado de Nb o Ti elementos que son agregados para mejorar la estabilidad de las fases componentes. Estas aleaciones en su condición de recepción muestran una matriz austenítica con carburos primarios del tipo eutéctico, ricos en Cr y en niobio.

El objetivo de este trabajo es estudiar tres muestras del acero HP, realizadas por distintos fabricantes, las cuales presentan una composición química que se ajusta a lo solicitado por la norma, pero que durante los procesos de fabricación se utilizaron distintos parámetros para la obtención del producto final.

Se simuló en el laboratorio el proceso de carburización y decarburización y se relacionó la resistencia final del material a este proceso con la microestructura y microdureza que presenta el material en estado original. Se utilizaron técnicas de microscopía óptica, y electrónica de barrido (SEM) para caracterizar la evolución microestructural y la cinética de las transformaciones que ocurren.

Palabras clave: acero HP modificado, fundición, microestructuras.

Keywords: modified steel HP, casting, microstructures.

1. Introducción

En las industrias petroquímicas de nuestra región se realiza la pirolisis de hidrocarburos para obtener el etileno. Durante este proceso se someten los hidrocarburos a altas temperaturas por lo que se produce la rotura térmica de sus largas cadenas. Como productos de esta descomposición se obtienen hidrógeno, metano, alquenos (etileno) y aromáticos.

El proceso se realiza en hornos que poseen en su interior un serpentín, por donde circula a alta velocidad una mezcla gaseosa de vapor y etano a alta temperatura. El serpentín tiene forma de radiador y está constituido por tubos de aproximadamente 110 mm de diámetro exterior, que son fabricados con aceros resistentes al calor y al medio agresivo al que se encuentran expuestos. El flujo gaseoso es calentado a temperaturas entre 950 y 1150°C y circula a alta velocidad.

En el interior de los tubos se deposita carbono en forma de coque que difunde al interior del material lo cual provoca cambios en la microestructura y en las propiedades de la aleación.

El carbono depositado se debe remover, para lo cual se hace circular una mezcla de aire y vapor por el serpentín a una temperatura de 850°C, procedimiento que se conoce como decoquización. Si la frecuencia de decoquización es alta, se acelera el daño térmico infligido a los tubos; pero, si por el contrario, se disminuye la frecuencia, se incrementa la carburización de los tubos [1, 2].

Los serpentines, están fabricados con acero HP (35Ni, 25Cr, 40Fe) microaleado con agregado de Nb o Ti elementos que son agregados para mejorar la estabilidad de las fases componentes. Estas aleaciones en su condición de recepción muestran una matriz austenítica con carburos primarios del tipo eutéctico, ricos en Cr y en niobio.

El objetivo de este trabajo es estudiar tres muestras del acero HP, realizadas por distintos fabricantes, las cuales presentan una composición química que se ajusta a lo solicitado por la norma, pero que durante los procesos de fabricación se utilizaron distintos parámetros para la obtención del producto final.

2. Procedimiento Experimental

Con el objeto de caracterizar tanto el material importado como los suministrados por dos empresas nacionales (Fabricantes 1 y 2), una produjo los codos y la otra los tubos. Se realizaron análisis químicos, de dureza, metalográficos y de coquización-decoquización. A continuación se detallan los resultados de los mismos:

2. 1. Análisis Químico:

Se determinó la composición química de las muestras mediante un espectrómetro de emisión por plasma, marca Spectromax modelo X. En la Tabla 1, se presentan los elementos componentes y los valores medidos de las concentraciones (% en peso) del material

Tabla 1. Composición química de los codos

Elemento	% en peso		
	Fabricante 1	Fabricante 2	Importado
C	0,334	0,38	0,42
Si	1,090	1,77	1,6
Mn	1,080	1,81	1,80
Cr	25,018	24,26	25,22
Ni	34,263	33,12	34,80
Nb	1,089	1,089	1,090
Al	---	---	0,15
W	---	---	0,15

2. 2. Ensayos de dureza

Los ensayos de dureza se realizaron con un durómetro Vickers Future Tech modelo FM 300 e, empleando una carga de 0,5 Kg, y los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Ensayos de Dureza

Pieza	HV _{0,5}
Codo Importado	195
Codo N° 1 (F1)	185
Codo N° 2 (F1)	165
Codo N° 3 (F1)	206
Codo N° 4 (F1)	195
Codo N° 5 (F1)	215
Tubo importado	223
Tubo N° 8 (F2)	226

Dónde: F1: Fabricante 1, F2: Fabricante 2.

2. 3. Ensayos Metalográficos

Los ensayos se llevaron a cabo mediante la inclusión de probetas metalográficas, las cuales fueron pulidas mecánicamente y atacadas para el revelado de la estructura con el reactivo Gliceregia (10 ml de HNO₃, 35 ml de HCl y 30 ml de glicerina). Las estructuras obtenidas se muestran en las Fig. 1, 2, 3 y 4. En ellas se observa:

2.3.1 Tubos: Se advierte en todas ellas una matriz austenítica, con presencia de un eutéctico interdendrítico formado por carburos de cromo (M₂₃C₆ y M₇C₃) y de niobio (MC). No se aprecian diferencias del

tamaño de grano austenítico entre la estructura original y la de comparación. Si se observa en el primero una mayor uniformidad en la distribución del eutéctico interdendrítico (Fig. 1 y 2) [3].

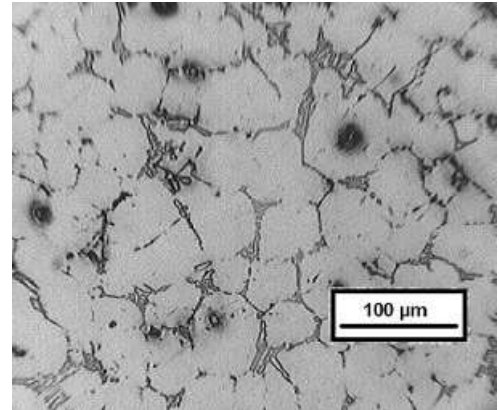


Figura 1. Microestructura del Tubo importado 150 X

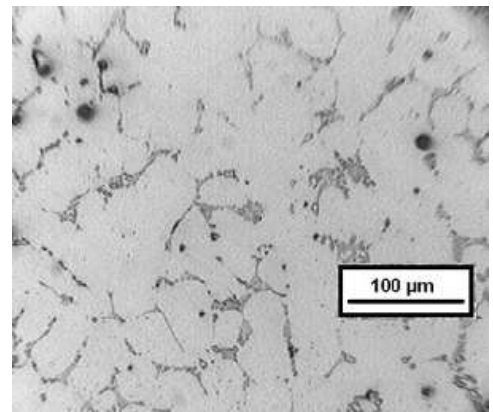


Figura 2. Microestructura del tubo realizado por el Fabricante 2 150 X

2.3.2 Codos: Observamos una matriz austenítica, con presencia de un eutéctico interdendrítico formado por carburos de cromo (M₂₃C₆ y M₇C₃) y de niobio (MC). En este caso si se aprecian diferencias del tamaño de grano austenítico entre la estructura original y la de comparación, además de una mayor uniformidad en la distribución del eutéctico interdendrítico (Fig. 3 y 4) [3].

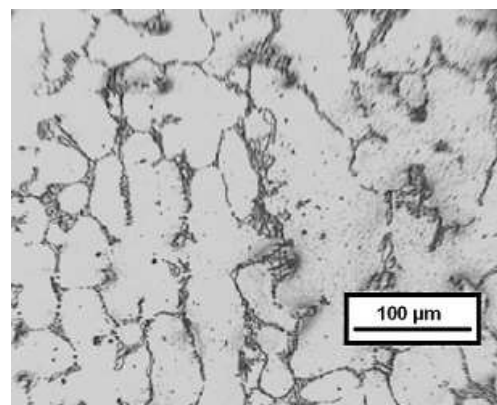


Figura 3. Microestructura del Codo importado 150 X.

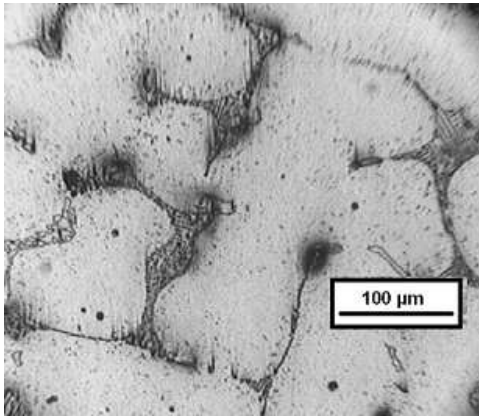


Figura 4. Microestructura del codo realizado por el Fabricante 1 300 X

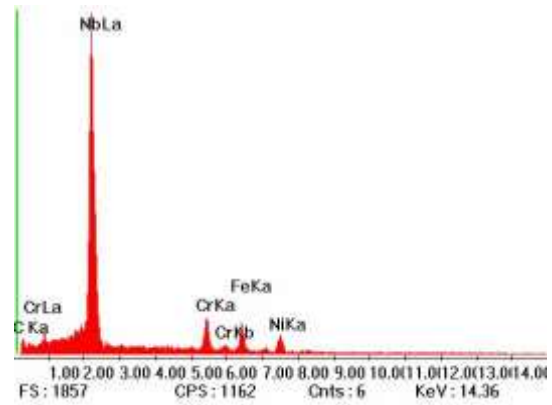


Figura 7. EDS de carburo rico en niobio (C2)

2.3.3 Microscopía Electrónica: La observación se realizó en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 35 CF del Centro Científico Tecnológico de Bahía Blanca (CCT CONICET) por intermedio de electrones secundarios (contraste topográfico) (Fig. 5), efectuando además un análisis químico semicuantitativo por técnica de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS), de los dos tipos de carburos presentes (Fig. 6 y 7).

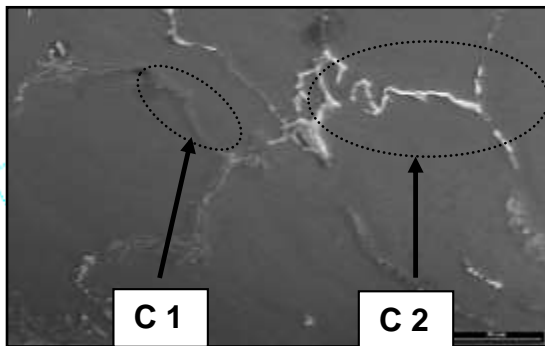


Figura 5. Imagen SEM de carburos ricos en cromo (C1) y en Niobio (C2).

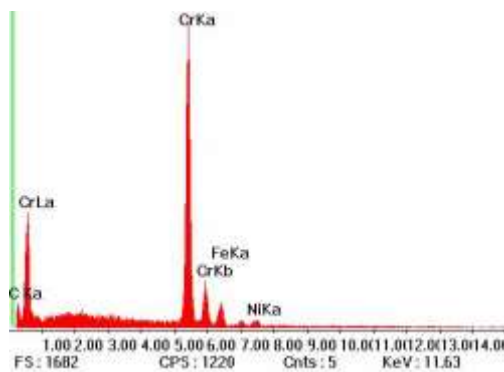


Figura 6. EDS de carburo rico en cromo (C1)

2.3.4 Ensayo de coquización y decoquización: El efecto de envejecimiento se evalúa mediante la realización de tres ciclos donde se simula la coquización y la decoquización para cada material.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor que está especialmente diseñado para investigar el fenómeno.

Para simular el proceso de craqueo se toman pequeñas placas del material y se colocan en un reactor a una temperatura de 1023 K y se realiza una preoxidación utilizando un flujo constante de aire durante 12 horas. A continuación para simular la coquización se eleva la temperatura del reactor a 1159 K y se somete al material a una atmósfera de etano con vapor de agua durante 6 horas. Se procede entonces a limpiar la cámara para lo cual se disminuye la temperatura a 1023 K y se hace pasar una corriente de aire y nitrógeno durante 30 minutos. Posteriormente y con la finalidad de simular la decoquización se lleva la temperatura del reactor a 1173 K y se somete al material a una corriente de vapor de agua durante 15 minutos. Este ciclo de coquización-decoquización se repite dos veces más. Finalizado el tercer ciclo se observa el material en el microscopio [4].

3. Discusión de los resultados

La fundición centrífuga es el proceso de hacer girar el molde mientras el metal se solidifica, utilizando así la fuerza centrífuga para forzar el metal fundido a llenar las cavidades del molde. Se obtienen mayores detalles sobre la superficie de la pieza y se obtienen mejores propiedades mecánicas como dureza y resistencia a la tracción.

A diferencia de la fundición por gravedad, en la colada centrífuga se obtiene una mayor rapidez de enfriamiento, asegurando una microestructura de granos más finos proporcionando una mayor tenacidad. Entre sus principales ventajas podemos citar: tolerancias dimensionales precisas, excelente aspecto y calidad superficial, piezas con resistencia mecánica mejorada y reducida cantidad de defectos (los cuales van hacia el centro de la sección). Como desventajas tenemos que solo es aplicable a piezas medianas y simétricas y para materiales de bajo punto de fusión. Por tales razones este proceso es apto para la fabricación de tubos, camisas y piezas simétricas [5].

En el caso de los tubos objeto de este análisis, ambos han sido obtenidos por el proceso de fundición centrífuga y en ellos no se observan marcadas diferencias en la composición química salvo la ausencia de aluminio y tungsteno en el suministrado por el Fabricante 2. Debe tenerse en cuenta que el aluminio actúa como refinador de grano y el tungsteno

suministra resistencia mecánica a alta temperatura, No existen diferencias en los valores de dureza ni en el tamaño de grano. Si en cambio el tubo original muestra una mayor uniformidad del eutéctico interdendrítico.

Para los codos tenemos diferencias en el proceso de fundición, el original es centrifugado mientras que los del Fabricante 1 son por fundición convencional por inducción. Las composiciones químicas son similares excepto en que nuevamente tenemos ausencia de aluminio y tungsteno. En los codos obtenidos por inducción se verifica una notable dispersión en los valores de dureza, estando algunos por debajo y otros por encima del valor obtenido en el original. También observamos una notable diferencia en la microestructura, con un tamaño de grano mayor y una menor uniformidad del eutéctico interdendrítico. Estas diferencias son determinantes en el comportamiento mecánico y en la resistencia al proceso de decoquización.

Precisamente en la realización del ensayo de coquización y decoquización el mejor desempeño se tuvo para las piezas importadas, debido en primer lugar a que han sido obtenidas por el proceso de fundición centrifugada y en segundo lugar a la presencia del aluminio en su composición química. Este elemento no solo actúa como refinador de grano proporcionando una mejor resistencia mecánica sino que el mismo produce alúmina (Al_2O_3) en la superficie cuando se somete a una atmósfera oxidante. La alúmina es mucho más estable que el óxido de cromo (Cr_2O_3) a temperaturas superiores a 1200 K. El peor comportamiento al ensayo de referencia ha sido el del material suministrado por el Fabricante 1, el cual fue obtenido por fundición por inducción, sin el agregado de Al y W el cual a su vez muestra una estructura mucho más grosera que el del material importado

4. Conclusiones

De los análisis precedentes se desprende que el depósito de coque está fuertemente influenciado por el proceso de fabricación y la composición del material. Por lo tanto, para conseguir la mayor resistencia al proceso de coquización-decoquización para una aleación HP modificada con Niobio, la misma debe ser obtenida por medio de fundición centrifugada y debe contener aluminio en su composición química.

Referencias

- [1] K. J. Stevens, A. J. Tack, C. W. Thomas, D. Stewart. *Journal of Physics D: Applied Physics* **34 (5)** (2001), 814-822.
- [2] E. Pippel, J. Woltersdorf. *Materials and Corrosion* **54 (10)** (2003), 747-751.
- [3] *ASM Metals Handbook Volume 9: Metallography and Microstructure*; ASM International; (2004).
- [4] A. E. Muñoz Gandarillas, K. M. Van Geem, M. Reyniers and G. B. Marin; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publication, American Chemical Society **53** (2014), 6358-6370.
- [5] S. Kalpakjian, S. R. Schmid; *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, Pearson Prentice Hill; 5ta. edición (2008).



Correlación entre la microestructura y la resistencia mecánica del acero 1Cr-0.5Mo

E. Ramos, F. Bottarini, N. Gutierrez

Grupo de Estudios de materiales (GEMAT), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

ema.n15_92@hotmail.com franbottarini@gmail.com nico.gut@hotmail.com

Directores: G. González, L. Moro

Grupo de Estudios de materiales (GEMAT), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

El acero 1Cr - 0.5Mo se utiliza en carcasas de turbinas de vapor de plantas generadoras de energía, donde los componentes están expuestos durante largos períodos de trabajo a altas temperaturas y tensiones; situación que provoca la degradación del material. Para mejorar su rendimiento previo a su uso se lo somete a un tratamiento térmico para lograr la aparición de distintos precipitados en la microestructura que le confieren mayor durabilidad.

El objetivo de este trabajo es describir la evolución de la microestructura y las transformaciones de fase del material en condiciones de recepción, tratado térmicamente y luego de haber sido sometidos a ensayos de creep y la relación entre la deformación y la composición de carburos.

Para mejorar sus condiciones de servicio se realiza un tratamiento térmico en el material un austenizado y un revenido posterior que permitirá la transformación de los carburos. Así los carburos estables del tipo M_2C que causan el endurecimiento secundario y son los responsables de la resistencia al creep de los aceros Cr-Mo, por efecto del tratamiento se disuelven y son reemplazado por M_6C en ferrita y $M_{23}C_6$ en bainita.

Se realizaron ensayos de termofluencia por tracción, en un rango de temperaturas entre 843 y 893K, y tensiones aplicadas entre 131 y 205 MPa tanto en el acero en condición de servicio como en los tratados térmicamente.

Luego se analiza la variación microestructural, utilizando microscopía óptica cualitativa y cuantitativa, donde se observa un incremento de la cantidad y el tamaño de los carburos a medida que aumenta la tensión de los ensayos. El tipo de rotura en estos aceros depende de la tensión aplicada y del tratamiento térmico previo al ensayo.

Palabras clave: termofluencia, acero 1Cr 0.5 Mo, microestructura

Keywords: creep, steel 1Cr-0.5Mo, microstructure.

1. Introducción

En las plantas generadoras de energía las carcasas de las turbinas de vapor están expuestas durante largos períodos de trabajo a altas temperaturas y tensiones; situación que provoca la degradación del material. Se presenta, como una necesidad, que los componentes operen en servicio el mayor tiempo posible y garantizando amplias condiciones de seguridad. La bibliografía indica que se planifica el diseño para que tengan un período de funcionamiento de 100.000 hs, sin embargo, los casos de fallas prematuras por deterioro de las propiedades del material suelen producirse un tiempo antes que el período propuesto, por lo que se deben reemplazar los componentes antes de cumplirse el tiempo previsto [1].

Dobrzanski estudió el acero 1 Cr – 0.5 Mo y encontró que durante el servicio se producen variaciones estructurales tales como: transformación de carburos, descomposición de áreas perlitas/bainitas, cambios en la morfología de los carburos, segregación química de impurezas y modificaciones en la composición química de la matriz, las cuales son las responsables de la variación de propiedades mecánicas del material [2].

Se observó que por efecto de la temperatura y la tensión, se producen daños como generación y desarrollos de fisuras provocadas por creep y fatiga que pueden provocar la rotura prematura del componente. Los aceros ferríticos de baja aleación son ampliamente usados para estos fines, por poseer alta resistencia mecánica, asociada esta a la microestructura de la matriz, donde se observa la presencia de precipitados de carburos y nitruros estables [3, 4].

El objetivo de este trabajo es estudiar la evolución de la microestructura y la resistencia mecánica de las muestras con y sin previo tratamiento térmico, que fueron ensayadas por creep a distintas tensiones y temperaturas.

2. Metodología

Las muestras del acero 1Cr – 0,5Mo se tomaron de tubos sin costura de 73 mm de diámetro externo y 12 mm de espesor. Se determinó la composición química de las muestras mediante un espectrómetro de emisión por plasma, marca Spectromax modelo X. En la Tabla 1, se presentan los elementos componentes y los valores medidos de las concentraciones (% en peso) del material

Tabla 1. Análisis composicional real (% en peso) del acero.

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
C	0.049	Mn	0.395
Cr	1.080	S	0.354
Mo	0.36	Cu	0.01
Si	0.704	Otros	S, P < 0.2
Ni	0.040	Fe	Balance

Para realizar el estudio de la microestructura las probetas fueron desbastadas con papeles abrasivos de diferentes granulometrías y atacadas químicamente por inmersión, con Nital al 2%. Las observaciones de la microestructura del material se realizaron con un microscopio metalográfico óptico.

En la Figura 1, se muestra la estructura del acero ferrítico en su estado original, donde se observa la presencia de una matriz de ferrita, un disperso de bainitas y una importante cantidad de pequeños carburos distribuidos en toda la matriz. La estructura inicial de un acero de baja aleación resistente al creep como el 1Cr - 0,5Mo, depende no solo de su composición química sino también de la velocidad de enfriamiento después del proceso de fabricación, así podrá consistir en ferrita + perlita, ferrita + perlita + bainita o bainita + ferrita [5].

Para estudiar la influencia de la temperatura sobre la estructura del material se realizó un tratamiento térmico de austenización a 1223 K seguido de un enfriamiento en aire y posterior revenido a 873K durante 3 horas y enfriamiento al aire.

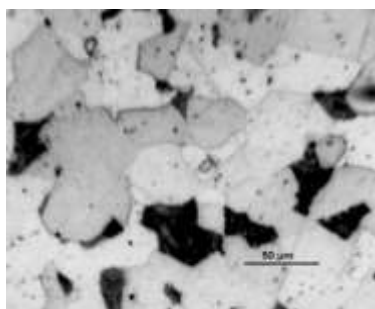


Figura 1: Microestructura del acero en su estado original (150 X).

Para determinar el comportamiento del material en función del tratamiento térmico, se efectuaron ensayos de termofluencia en probetas del material en estado de entrega y luego tratados térmicamente. Estos ensayos se llevaron a cabo con un equipo de tracción en caliente donde se mantienen la tensión y temperatura constantes respetando las condiciones de la norma ASTM E 139 [6-7].

Se determina la velocidad de deformación equivalente, la cual se vincula con la temperatura y la tensión aplicada.

3. Resultados y Discusión

El acero 1 Cr 0.5 Mo presenta una buena resistencia mecánica a alta temperatura por efecto de la

precipitación de carburos pero una baja resistencia a la corrosión a temperaturas alrededor de 823 K por su bajo contenido de cromo. Dado que su utilización resulta de mucho interés desde el punto de vista económico se realizó un tratamiento térmico para mejorar su resistencia al creep. La microestructura del acero luego del tratamiento térmico se muestra en la Figura 2, donde se aprecia una matriz de granos equiaxiales de ferrita y un disperso de colonias de bainita más disgregadas que en la estructura del material original y presencia de carburos en bordes de grano.

Se caracterizó el comportamiento al creep del material en estado original y tratado térmicamente para lo cual se realizaron ensayos de creep a una temperatura de 873K y tensiones de 131, 168 y 205 MPa. Se repiten los mismos ensayos para el material con el tratamiento térmico realizado previamente. A partir de las gráficas trazadas de la deformación en función del tiempo se calcularon las velocidades de deformación de la zona del creep secundario (estado estacionario). Los valores de las velocidades se indican en la Tabla 2.

Tabla 2: Velocidades de deformación determinadas en los ensayos por creep a temperatura de 873K.

Acero	131 MPa	168 MPa	205 MPa
Original	$1.46 \cdot 10^{-8}$	$4.04 \cdot 10^{-9}$	$6.64 \cdot 10^{-7}$
Tratado	$6.56 \cdot 10^{-9}$	$7.09 \cdot 10^{-9}$	$2.73 \cdot 10^{-8}$

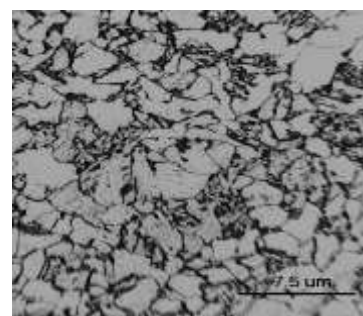


Figura 2: Microestructura del acero luego del tratamiento térmico (150 X).

A partir de los resultados obtenidos se calculan los coeficientes de tensión, cuyos valores se indican en la Tabla 3.

Tabla 3. Coeficientes de Tensión

Acero 1Cr 0.5 Mo	Sin tratamiento térmico	Con tratamiento térmico
Coefficiente de tensión	2.13	7.15

Se evidencia un aumento del coeficiente de tensión en los aceros tratados térmicamente que verifica su mayor resistencia mecánica. El coeficiente de tensión se relaciona con la microestructura del acero e indica el mecanismo dominante durante el creep. Cuando el

material se somete a este fenómeno, el movimiento de las dislocaciones se encuentra dificultado por la presencia de precipitados y carburos que se han incrementado luego del tratamiento térmico; las dislocaciones se acumulan en los obstáculos y aumentan la resistencia del acero al creep que se evidencia con un mayor valor del coeficiente de tensión [3].

En la Fig. 3 se muestra la microestructura del material ensayado a 131MPa y 873 K, donde se observa una menor proporción de colonias de bainitas, las cuales se están disgregando y carburos en borde de grano. Se supone que por efecto de la tensión y la temperatura se inicia la disolución de las bainitas.

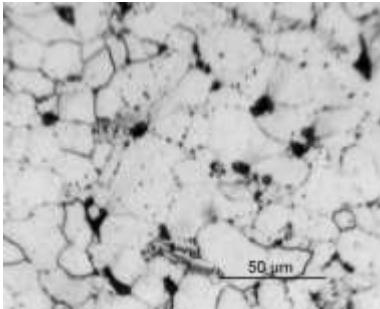


Figura 3 Microestructura del acero: Luego de ser ensayado a 131MPa y 873K (150 X).

En la Fig. 4 se muestra la microestructura del material con tratamiento térmico previo, ensayado a 131MPa y 873 K. En la misma se observa una mayor deformación de los granos ferríticos que se atribuye a la mayor duración del ensayo; también se aprecia mayor cantidad de carburos en borde de granos.

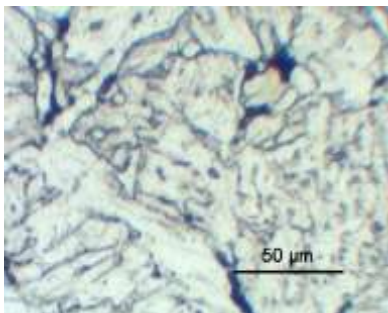


Figura 4. Microestructura del acero: Tratado térmicamente y luego ensayado a 131 MPa y 873K (300 X).

En cambio cuando el mismo material se ensaya a 205 MPa y 873K se observa una estructura donde las bainitas están prácticamente disueltas e incrementó el tamaño de los carburos que decoran los bordes de grano (Fig. 5). En la Fig. 6, se puede observar resaltado en rojo los carburos de la micrografía de la Fig. 5.

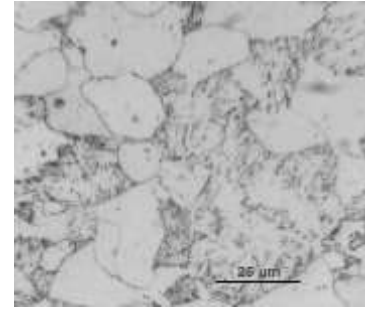


Figura 5. Microestructura del acero: ensayado a 205MPa y 873K (300 X).

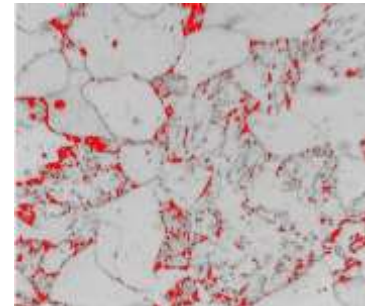


Figura 6. Microestructura del acero: ensayado a 205MPa y 873K con análisis de los carburos (300 X).

La microestructura del material tratado térmicamente y luego ensayado a 205MPa y 873K, se puede observar en las Fig. 7 y 8.

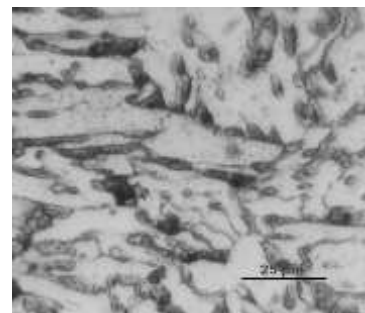


Figura 7. Microestructura del acero tratado térmicamente y luego ensayado a 205MPa y 873K (300 X).

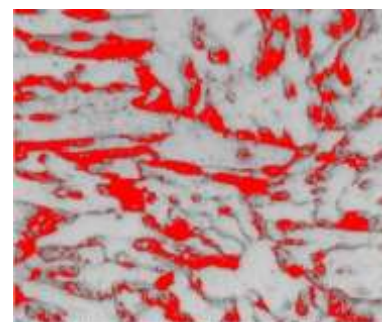


Figura 8. Microestructura del acero tratado térmicamente y con análisis cuantitativo (300 X).

En estas últimas figuras se puede apreciar el mayor tamaño de los carburos del material tratado térmicamente. Se realizó el análisis cuantitativo de las estructuras en los distintos casos. En la Tabla 4 se

presenta la comparación de las dimensiones calculadas en el acero original luego de los ensayos de creep a 131 y 205 MPa y en la Tabla 5 se presenta la comparación de las dimensiones calculadas en ambos casos, luego de los ensayos de creep a 205 MPa.

Tabla 4: Dimensiones promedio calculadas en el material original donde las medidas se expresan en μm .

	131 MPa	205 MPa
Perímetro Bainitas	102.1	77.7
Área Bainitas	169.1	30.3

Tabla 5: Dimensiones promedio de los carburos calculadas en ambos materiales luego del ensayo a 205 MPa, donde las medidas se expresan en μm .

	Sin Tratamiento Térmico	Con Tratamiento Térmico
Area Max	30.3	408.0
Perímetro Max	77.7	473.7

4. Conclusiones

- A partir de los ensayos de creep se puede observar que en el material con tratamiento térmico la velocidad de deformación de la etapa secundaria disminuye respecto del material sin tratar. Esto indica un aumento de la resistencia al creep lo cual también se confirma con el mayor valor del coeficiente de tensión.
- El estudio de la microestructura indicó que en el acero tratado térmicamente se evidenció una matriz de granos equiaxiales de ferrita con una distribución de bainitas más disgregadas y con carburos precipitados en borde de grano.
- En los materiales sometidos a creep se observa una variación de la estructura que depende de la tensión y del tiempo de los ensayos.
- A partir de los resultados obtenidos se puede inferir que el acero con un tratamiento térmico como el presentado, mejora sus condiciones de servicio principalmente su resistencia al creep.

Referencias

- [1] J. Dobrzanski, J. Dobosiewicz, A. Hernas, P. Milinski, M. Kaczorowski, *Comprehensive evaluation of material condition in pressure components of boiler and prediction of safe residual life*, I Seminarium RAFAKO S.A., Pol Sl., IMZ, Pronovum, Katowice (1994).
- [2] H. K. D. H. Bhadeshia, *Bainite in steels, transformations, microstructure and properties*, 2da. Ed. Thomson, R.C. (2001).
- [3] R. Evans, B. Wishire, *Creep of metals and alloys*, The Institute of Metals, London, England, (1985).
- [4] R. Viswanathan, *Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components*, ASM International Metals, Park Ohio, USA. (1989).
- [5] J. Purmensky, V. Foldyna, A. Jakobova, V. Kupka, *Creep Rupture Strength and Structural Stability of Low*

Alloys Steels. 5th Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure. The Institute of Materials, (2001) 547-554

[6] R. Molina, T. Piován, L. Moro, L. Iurman, *Revista de la Universidad Tecnológica Nacional. UTN, Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado*. **23** (2013), 30-36.

[7] American National Standard. ASTM E 139-70. (2011).



Estudio de la corrosión en aleaciones comerciales de base aluminio en etanol

D. J. Diaz

Programa de Materiales y Físicoquímica (PROMyF), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) e Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Posadas, Misiones, Argentina.

daianajenniferdiaz@gmail.com

Directora: A. E. Ares
ProMyF, FCEQyN-IMaM, Posadas, Misiones, Argentina.

Co-Directora: C. M. Méndez
ProMyF, FCEQyN-IMaM, Posadas, Misiones, Argentina.

Grupo Colaborador: G. R. Kramer
ProMyF, FCEQyN-IMaM, Posadas, Misiones, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

En el presente trabajo se propone la evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones comerciales de base Aluminio Al99; Al6063 y Al1050 mediante un ensayo de inmersión ejecutado según la normas ASTM, en medio corrosivo compuesto por bioetanol de producción regional (Provincia de Misiones, Argentina). Los resultados obtenidos demuestran la formación de corrosión localizada, precisamente en forma de picado en la superficie de las probetas sometidas al medio corrosivo durante un tiempo determinado. De acuerdo al análisis realizado según lo establecido en la Norma ASTM G46, se determinó que la aleación Al6063 presenta mayor densidad de picado en la superficie expuesta al medio, mientras que en el caso de las aleaciones Al99 y Al 1050, se observó mayor diámetro y profundidad de los mismos, representando estos resultados distintas alternativas para el criterio de selección de materiales.

Palabras clave: bioetanol, corrosión, aleaciones base aluminio.

Keywords: bioethanol, corrosion, aluminum alloys.

1. Introducción

El potencial agotamiento de los recursos petroleros, la inestabilidad de los precios del crudo y el impacto ambiental que genera la utilización de fuentes de energías no renovables, hacen de la búsqueda de alternativas energéticas un tema de trascendental importancia actualmente. Las bioenergías representan una fuente potencial de energía limpia y sustentable, que es capaz de brindar una posible solución a la crisis energética [1].

El bioetanol es un biocombustible de origen vegetal obtenido de la fermentación de productos que contienen azúcares, y es utilizado para el corte o reemplazo de las naftas derivadas de petróleo [2].

Con la sanción de la Ley nacional de Biocombustibles N° 26,093, en Argentina, se ha promovido el desarrollo de energías alternativas amigables con el medio ambiente; y en consecuencia se promueve a la investigación para el sector industrial en cuestión.

En las industrias actuales de fabricación y manipulación de biocombustibles, se destaca la utilización de materiales como el aluminio y sus aleaciones, por su baja densidad y sus excelentes propiedades mecánicas [3,4], resultando así un punto de partida para el desarrollo y la búsqueda de nuevos materiales.

2. Metodología

2.1. Materiales

Se obtuvieron aleaciones comerciales base Aluminio Al99; Al6063 y Al1050, cuya composición se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las aleaciones comerciales utilizadas.

	% (wt.)	Si	Fe	Cu	Mg	otros	Al
Al 99	Mín. Máx.	0.5	0.5	0.05		0.35	99
Al 1050	Mín. Máx.	0.25	0.4	0.05	0.05	0.2	99.98
Al 6063	Mín. Máx.	0.3 0.6	0.5 0.35		0.6 0.9		
			0.1	0.1		0.47	resto

El etanol utilizado como medio corrosivo se obtuvo del Ingenio Azucarero San Javier, de la localidad de San Javier, Provincia de Misiones, Argentina, el cual posee una graduación alcohólica de 92° y pH=6.5.

2.2. Experimental

Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión de las aleaciones comerciales de base Aluminio, se realizó un ensayo de pérdida de peso adoptando la metodología de acuerdo a la norma ASTM G31 [5].

Se prepararon probetas de 39 mm de largo por 12 mm de ancho y de 1 mm de espesor (Ver figura 1).



Figura 1. Probetas utilizadas para realizar los ensayos.

Previo a la inmersión, se devastaron las superficies con papel de SiC desde #320 a #1500. La exposición de las aleaciones en el medio corrosivo se realizó durante 21 días en un sistema de inmersión constituido por un recipiente de vidrio con tapa hermética, donde las probetas quedaron suspendidas en el seno del fluido por un hilo sujetado desde la parte superior, con el fin de maximizar la superficie expuesta y minimizar la posibilidad de corrosión por rendijas (crevice). Las condiciones del medio se mantuvieron a temperatura ambiente (20°C), pH=6.5 y conductividad de 2 μS/cm. El volumen de bioetanol utilizado (0.2 ml/mm²) se renovó cada siete días. Para cuantificar la pérdida de peso de las probetas se utilizó una balanza analítica con una sensibilidad de 0.001 g.

3. Resultados y Discusión

Las diferencias de pesos de las aleaciones expuestas al medio corrosivo al cabo de 21 días resultaron poco significativas (Ver Tabla 2).

Tabla 2. Pesos de las distintas aleaciones antes y después de realizada la inmersión.

	AI1050	AI6063	AI99
Peso inicial (gr)	1.2403	1.3542	1.0123
Peso final (gr)	1.2402	1.3541	1.0121

Al ser detectada la formación de corrosión localizada, precisamente en forma de picado en la superficie de las aleaciones expuestas al medio corrosivo durante 21 días (Ver figura 2), según lo establecido en la norma ASTM G31 [5], no se pudo determinar la velocidad de corrosión de las probetas con los resultados obtenidos de la pérdida de peso; por esta razón se tomó como referencia los estándares de la norma ASTM G46 [6] para el análisis y evaluación del picado.

3.1 Morfología de picaduras

Mediante la inspección visual de las probetas con un microscopio metalográfico se determinó que las picaduras se presentaron en su mayoría de forma ancha y poco profunda; pudiéndose encontrar unos pocos de morfología elíptica (Ver figura 3). Esta característica fue general para los tres tipos de aleaciones comerciales analizadas.

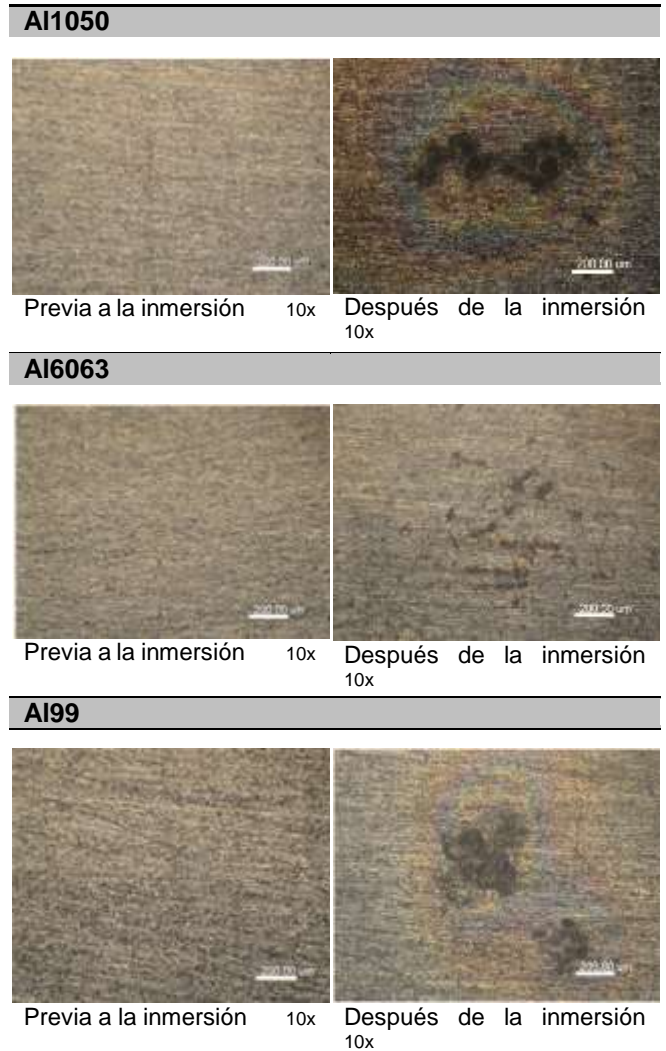


Figura 2. Superficies de las distintas aleaciones antes y después de realizada la inmersión.

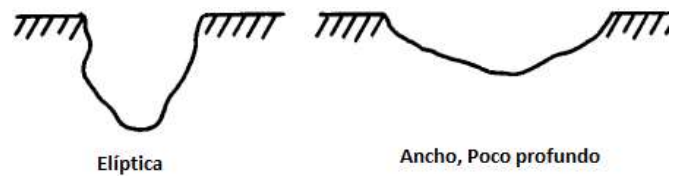


Figura 3. Morfología de la picadura según norma ASTM G46.

3.2 Tamaño de picadura

Para cuantificar el tamaño de las picaduras se compararon los diámetros de los mismos con un patrón de calibración. Los valores medios aproximados obtenidos se presentan en la Tabla 3, y fueron comparados con los propuestos en la norma ASTM G46 (Ver figura 4).

Tabla 3. Diámetros promedios de picaduras medidos para cada aleación.

	AI1050	AI6063	AI99
Diámetro (mm)	0.07	menor a 0.07	0.07

Las aleaciones de Al1050 y Al99 presentaron picaduras de tamaños similares, no obstante, en la aleación Al1050 se encontraron eventualmente picaduras de dimensiones mayores que no excedían los 0.15 mm de diámetro. Las dimensiones de las picaduras en la aleación Al6063 fueron significativamente menores respecto a las otras dos aleaciones, sus diámetros no se pudieron aproximar a algún valor determinado debido a las limitaciones del patrón utilizado, pero es factible afirmar que no superaron los 0.07 mm.

Las probetas de las tres aleaciones presentaron factores de picado superiores a uno, correspondiendo esto con el ataque que presentaron. Al evaluar el factor de cada aleación se pudo destacar que el ataque fue más severo para la probeta de Al99, que a su vez presentó densidad y profundidad de picaduras intermedias en relación con las aleaciones Al1050 y Al6063.

La aleación Al6063 se caracterizó por presentar una densidad de picado muy superior en respecto a las aleaciones Al99 y Al1050; no obstante, la profundidad del ataque fue mucho menor.

La aleación Al1050 presentó una baja densidad de picado por metro cuadrado, pero una marcada profundidad en el ataque.

En la tabla 5 se relacionan los resultados de los parámetros de las aleaciones anteriormente descritos, respecto a los valores proporcionados por la norma ASTM G46. Se expusieron las diferencias teniendo en cuenta la definición de las características que se expresan en coordenadas (A, B, C y 1, 2, 3, 4, 5 de la figura 4).

Tabla 4. Comparación de profundidades de picaduras, densidad de picado y factores de picado de todas las aleaciones.

	Al1050	Al6063	Al99
Profundidad (µm)	45	14	30
Factor de picado	1.15	1.21	1.23
Densidad (picaduras/m ²)	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁵

Tabla 5. Comparación de las mediciones realizadas respecto a las proporcionadas por la norma ASTM G46 (Ver figura 4).

	Densidad	Tamaño	Profundidad
Al1050	A 3	<<< B 1	< C 1
Al6063	A 5	<<< B 1	< C 1
Al99	A 4	<<< B 1	< C 1

4. Conclusiones

1. Se observó el ataque por corrosión localizada en forma de picado en las aleaciones comerciales Al99, Al1050 y Al6063 luego de ser expuestas a un medio agresivo constituido por bioetanol, durante 21 días a temperatura ambiente.
2. Se verificó una elevada densidad de picado pocos profundos en la aleación Al6063.
3. Para la probeta de Al1050 se observó una baja densidad de picado de profundidades significativamente mayores.
4. La aleación Al99 presentó picaduras de dimensiones y densidad intermedias respecto de las demás aleaciones estudiadas.
5. Considerando los resultados obtenidos, es necesario identificar si existe algún componente agresivo en el medio que

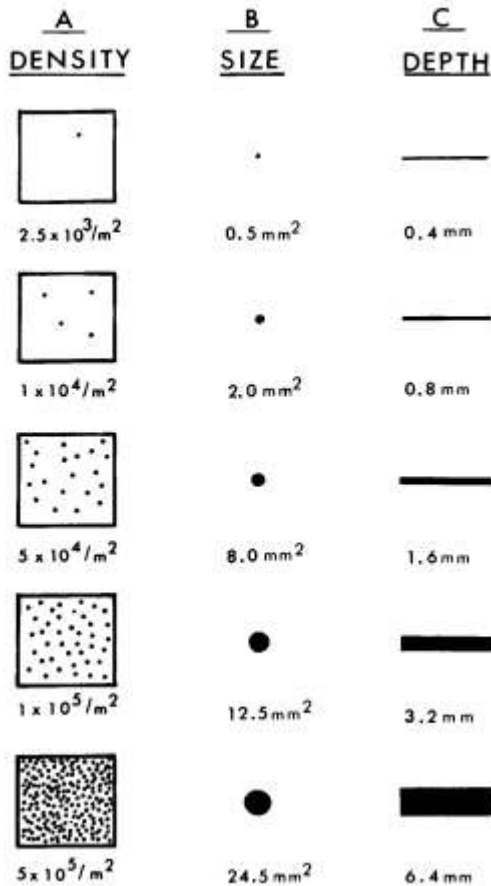


Figura 4. Densidad, tamaños y profundidad de picaduras según norma ASTM G46.

3.3 Densidad y profundidad

Las profundidades de las picaduras se cuantificaron por métodos microscópicos siguiendo la metodología descrita en la Norma ASTM G46.

En base a esas mediciones se definió el factor de picado (1) para cada una de las aleaciones.

$$\text{Factor de picado} = \frac{p}{d} \quad (1)$$

Dónde:

p= profundidad de la picadura más profunda.

d= Promedio de profundidades de las picaduras.

En la tabla 4 se presentan los factores de picado, calculados para cada aleación. El factor de picado mayor a 1 indica corrosión localizada, y al incrementarse este valor, más severa es la corrosión por picado.

promueva el ataque por corrosión localizada por picado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONCyT-ANPCyT por el subsidio recibido para financiar la presente investigación (PICT-2012-2952), y a la empresa INGENIO SAN JAVIER que donó el bioetanol utilizado para los ensayos.

Referencias

- [1] A. Farrel, R. J. Flevin, B. Turner. *Science* **311** (2006), 506-508.
- [2] G. Sorda, M. Banse. *Energy Policy* **38** (2010), 6977-6988.
- [3] G. Totten, S. MacKenzie. *Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes*, Volumen 1, Marcel Dekker (2003).
- [4] C. Vargel. *Corrosion of Aluminum*, Elsevier, 1ra Edición, USA (2004).
- [5] ASTM G31-12, *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, Book of Standards Volume: 03.02, (2012).
- [6] ASTM G46-94, *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, Book of Standards Volume: 03.02, (2013).



La influencia del tamaño de grano sobre la resistencia a la corrosión del Sn y el Zn

V. L. Scheiber

ProMyF (Programa de Materiales y Físicoquímica), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN),
Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Argentina.

veronica.scheiber@gmail.ar

Directora: C. M. Méndez

ProMyF (Programa de Materiales y Físicoquímica), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN),
Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Argentina.

Codirectora: A. E. Ares

ProMyF (Programa de Materiales y Físicoquímica), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN),
Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

La resistencia a la corrosión que presentan los metales y las aleaciones está relacionada con la morfología de su estructura, su composición, el tipo de solidificación y las variables involucradas en ella. Este trabajo tiene como objetivo analizar la influencia del tamaño de grano sobre el comportamiento electroquímico de la aleación Sn-1%Zn, en referencia a los metales puros. Para ello, se utilizaron probetas solidificadas horizontalmente con extracción calórica en dos sentidos opuestos. Se extrajeron muestras de la estructura de grano columnar mediante un corte longitudinal, para luego ser empleadas como electrodos de trabajo. El análisis electroquímico consistió en medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica, en una celda convencional de tres electrodos, en una solución de NaCl al 3%, de $\text{pH} \approx 5$, a temperatura ambiente (25° C), en presencia y ausencia de oxígeno. Como resultado, se evidenció que con y sin oxígeno, el grano fino de Sn es el que presenta mayor resistencia a la corrosión, seguido por el grano de mayor tamaño del mismo. Consecutivos al Sn, en orden decreciente de la resistencia a la corrosión, sin oxígeno, se encuentran los granos grandes de Zn y Sn-1%Zn, siendo los granos finos de ambos materiales los menos resistentes. Entretanto, en presencia de oxígeno, después del Sn, se halla el grano grande de Sn-1%Zn, posteriormente, el grano chico de Zn, luego se encuentra el grano chico de Sn-1%Zn y, finalmente, el grano grande de Zn. Del ajuste mediante circuitos eléctricos, se denotó que en un medio deaerado, los granos grandes y chicos de Sn-1%Zn presentan un comportamiento muy similar al Zn. Empero, en un medio aereado, el grano de mayor tamaño de Sn-1%Zn se comporta como el Sn y el grano de menor tamaño presenta una desviación atribuida a la naturaleza heterogénea de la superficie debido a los precipitados de Zn.

Palabras clave: aleaciones Sn-Zn, tamaño de grano, resistencia a la corrosión

Keywords: Sn-Zn alloys, grain size, corrosion resistance

1. Introducción

Tanto el Sn como el Zn son utilizados ampliamente en el sector de la industria como recubrimientos contra la corrosión [1]. Cada uno posee una gama de aplicaciones diferentes y, a su vez, cada metal protege al sustrato mediante un mecanismo diferente. El Sn es más noble que el acero y lo protege al ser expuesto en condiciones normales mediante un revestimiento electrodepositado. Este recubrimiento resiste la influencia atmosférica, pero al ser bastante poroso y, puesto que, el Sn actúa como cátodo con respecto al acero, la eficiencia de la protección contra la corrosión depende de la porosidad del recubrimiento [2]. Es decir, la oxidación tiende a producirse a través de los poros o imperfecciones en el revestimiento de Sn y se acelera galvánicamente por la diferencia de potencial entre el acero y Sn. En cambio, el Zn es menos noble que el acero y lo protege actuando como ánodo de sacrificio [3]. Al exponer al Zn en condiciones atmosféricas

adversas, este comienza a disolverse dando origen a la formación de sales básicas. Una de las formas a partir de las cuales se logró optimizar las propiedades de estos revestimientos es el uso de las aleaciones Zn-Sn y Sn-Zn [4]. Hay varias composiciones que se sugieren para obtener la mejor resistencia a la corrosión y el efecto protector. Los revestimientos de la aleación de Zn-Sn con alto contenido de Sn son muy resistentes, siempre que se hayan depositado como una capa continua. La adición de Zn para mejorar la resistencia del recubrimiento contra el deslustre, mejora la soldabilidad y la elasticidad, y aumenta las propiedades antifricción [5].

La estructura de grano de una pieza de fundición puede tomar muchas formas durante la solidificación y se caracteriza tanto por la macroestructura como por la microestructura. La macroestructura es una morfología estructural que generalmente consta de tres zonas diferentes. Estas se pueden clasificar en columnar,

equiaxial y de transición columnar-equiaxial, y pueden presentarse tanto en metales puros como en aleaciones. Las tres zonas pueden o no pueden aparecer en un caso particular. El origen de las estructuras de grano ha sido objeto de intensa investigación experimental y teórica debido a la correlación conocida entre estas y las propiedades mecánicas [6]. En general, la dirección de crecimiento de granos columnares se controla por las condiciones de flujo de calor durante la solidificación y el crecimiento cristalográfico preferencial, dando lugar a propiedades anisótropas. La estructura equiaxial se caracteriza por granos, que están orientados al azar y crecen igualmente en todas las direcciones para producir un material que es macroscópicamente isotrópico [7]. Se observó que morfologías estructurales dependen de las condiciones operativas impuestas por el sistema metal/molde. Cuando una pieza de fundición contiene granos columnares y equiaxiales, la zona de transición es generalmente estrecha [6,8]. El tamaño de grano de un agregado policristalino tiene un efecto importante en sus propiedades. Este fenómeno se conoce en la literatura como el efecto del tamaño de grano y se expresa en las propiedades mecánicas de dominio por la ecuación de Hall Petch [9-11]. Las propiedades mecánicas de las fundiciones de los metales puros sólo están definidas por la morfología, el tamaño y el contorno de los granos y, finalmente, la porosidad o la inclusión dentro o entre los límites del grano. La existencia de diferentes tamaños y formas de grano está estrechamente relacionada con la tasa de extracción de calor durante la solidificación. Por otro lado, el trabajo sobre la influencia de la morfología y el tamaño de grano sobre la resistencia a la corrosión es muy limitado. Para el caso de las aleaciones metálicas, la influencia del tamaño de grano está relacionada con el rol del soluto, que segrega en los bordes del grano [12]. A partir de lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es evaluar la resistencia a la corrosión que presenta Sn-1%Zn para diferentes tamaños de grano correspondientes a la zona columnar en una solución de NaCl al 3%, en referencia a los metales puros, mediante ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

2. Metodología

En primer lugar, se procedió a la obtención de las probetas. Para ello, se fundieron los metales en moldes de grafito en una mufla y luego se solidificaron unidireccionalmente en moldes de arcilla en un horno horizontal con extracción calórica en dos sentidos opuestos y simultáneamente. Seguidamente, para poder apreciar la macroestructura, las probetas obtenidas fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC con una granulometría variada entre #60 y #1500 y, por último, con un paño con alúmina ($1/4\mu$). Las probetas de Sn y Sn-1%Zn fueron sometidas a un ataque químico que consistió en sumergir a las mismas en una solución compuesta por agua destilada 100mL, HCl 10mL y 1g CrO₃, por 10 minutos aproximadamente. En el caso del Zn, se utilizó HCl al 36,5%, en el cual la probeta fue inmersa por 10 segundos. Ambos ataques se realizaron a temperatura ambiente (25°C). Esto

permitió definir tres zonas a lo largo de las mismas: una zona columnar, con granos grandes y alargados; una zona de transición columnar-equiaxial (TCE) y una zona equiaxial, con granos más pequeños. De cada probeta se extrajeron muestras de la zona columnar mediante cortes longitudinales, para luego ser empleadas como electrodos de trabajo. De cada muestra, tanto de Sn-1%Zn como de los metales puros, se delimitó un grano de mayor y otro de menor tamaño, siendo la única superficie que quedó expuesta al electrolito. Se consideró que el grano de mayor tamaño tenía un área aproximadamente dos veces más grande como mínimo que el de menor tamaño. El comportamiento electroquímico de los materiales se evaluó mediante medidas de espectroscopia de impedancia (EIE) en una celda electroquímica de tres electrodos de vidrio Pyrex (ASTM G-5), con un electrodo de Calomel Saturado como electrodo de referencia y un alambre en forma de espiral de platino como contraelectrodo, tal como se muestra en la Fig. 1. Los ensayos se realizaron en una solución aerada y deaerada de NaCl al 3%, de pH=5, a temperatura ambiente. Se utilizó un potenciostato LYP M7 (asistido por un multímetro Brymen Mobile-Logger DMM) y un EIE 300 Gamry Instrument. La amplitud de la señal sinusoidal del potencial aplicada, sobre el potencial de corrosión, fue de 10 mV en un rango de frecuencias de 1×10^{-3} a 1×10^5 Hz, con un tiempo de retardo de 300 segundos necesarios para que el sistema alcance su potencial de circuito abierto. Los circuitos equivalentes que se ajustan y simulan la respuesta electroquímica obtenida del sistema se construyeron con la ayuda del software Equivcrt version 3.97.



Figura 1. Celda convencional electroquímica de tres electrodos.

3. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de los ensayos de EIE realizados en NaCl al 3%, en presencia y en ausencia de oxígeno, se muestran en las Fig. 2 y Fig. 3, respectivamente. En ambas gráficas de Bode (módulo de impedancia vs. log de frecuencia) se observa que el grano de menor tamaño de Sn es el que presenta mayor resistencia a la corrosión, seguido por el grano más grande del mismo. Para el caso de las medidas aeradas, a continuación al Sn se encuentran: Sn-1%Zn Gr>Zn Ch>Sn-1%Zn Ch>Zn Gr. Mientras que para el caso de los ensayos deaerados, luego del Sn están: Zn Gr>Sn-1%Zn Gr>Zn Ch>Sn-1%Zn Ch. Además, se denotó que el grano de mayor tamaño de

Sn-1%Zn presenta menor susceptibilidad a la corrosión que el grano pequeño, tanto en el medio aireado como deaereado.

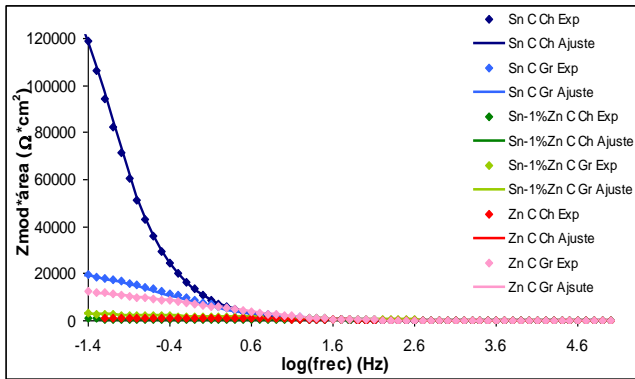


Figura 2. Gráfico de Bode superpuestos correspondiente a las medidas hechas en NaCl, aireadas.

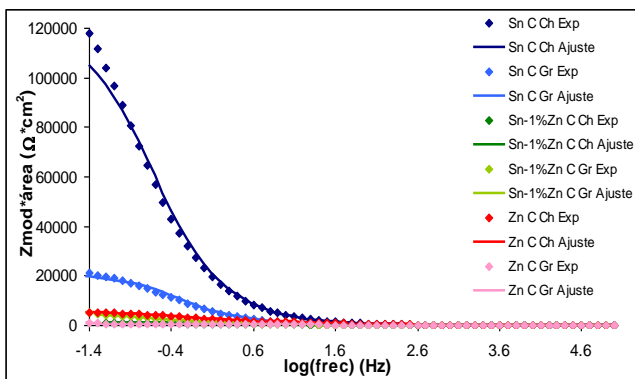


Figura 3. Gráficos de Bode superpuestos correspondiente a las medidas hechas en NaCl, deaerados.

Los diferentes espectros de EIE obtenidos fueron ajustados a los modelos de circuitos eléctricos que se muestran en la Fig. 4. Los mismos se listan en la Tabla 1, junto a los materiales ensayados.

Tabla 1. Circuitos equivalentes correspondientes a cada material.

	T. de grano	Medio	Circuito	
Sn	Ch	Deaereado	$R_0(R_1CPE_1)$	(a)
	Gr		$R_0(C_2(R_2(R_1CPE_1)))$	(b)
	Ch	Aereado	$R_0(R_1CPE_1)CPE_4$	(c)
	Gr		$R_0(R_1CPE_1)CPE_4$	(c)
Zn	Ch	Deaereado	$R_0(CPE_2(R_2(R_1CPE_1)))$	(b)
	Gr		$R_0(C_3(R_2CPE_2)(R_1CPE_1))$	(d)
	Ch	Aereado	$R_0(CPE_3(R_3(R_2CPE_2)(R_1L_1)))$	(e)
	Gr		$R_0(R_3CPE_3)(R_2CPE_2)(R_1CPE_1)$	(f)
Sn-1%Zn	Ch	Deaereado	$R_0(CPE_2(R_2(R_1CPE_1)))$	(b)
	Gr		$R_0(CPE_3(R_3(R_2CPE_2)(R_1CPE_1)))$	(g)
	Ch	Aereado	$R_0(CPE_2(R_2(R_1CPE_1)))CPE_4C_4$	(h)
	Gr		$R_0(C_2(R_2(R_1CPE_1)))$	(b)

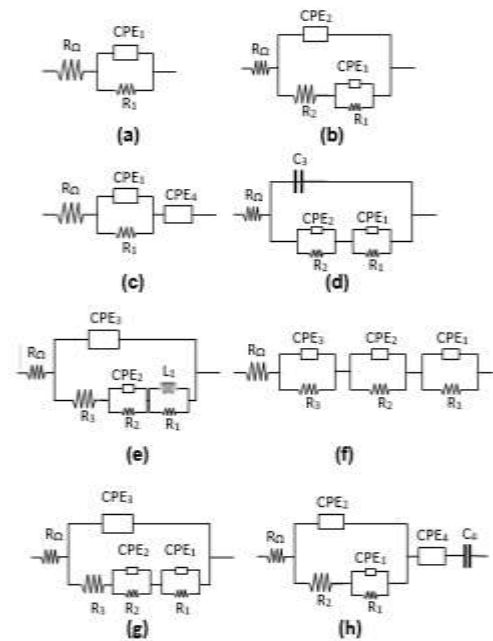


Figura 4. Modelos de circuitos eléctricos utilizados.

Como se observa, el grano más pequeño de Sn, en ausencia de oxígeno, se ajusta a $R_0(R_1CPE_1)$ Fig. 4 (a), siendo R_0 la resistencia correspondiente al electrolito (NaCl al 3%) y se expresa en el límite de alta frecuencia ($F > 1\text{Hz}$), R_1 es la resistencia a la transferencia de carga que se produce en la doble capa y el elemento de fase constante CPE_1 representa la capacitancia atribuida a la doble capa. Un elemento de fase constante (CPE) se introduce en el circuito eléctrico en lugar de una capacitancia pura. Los orígenes de la CPE fueron resumidos en [13], que incluye la rugosidad y la heterogeneidad superficial, la porosidad del electrodo, reacciones de adsorción lentas, potencial no uniforme y la distribución de corriente. La CPE está definida según la Ec. 1,

$$Z_{CPE}(\omega) = [Y(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

donde Y es la magnitud de la CPE, j es un número imaginario, $\omega = 2\pi f$ representa la frecuencia angular (rad/s) (f es la frecuencia en Hz) y n es el término exponencial correspondiente al grado de depresión del espectro de impedancia. Dependiendo del valor de n , CPE puede representar resistencia pura ($n = 0$), capacitancia pura ($n = 1$), inductancia ($n = -1$) o impedancia Warburg ($n = 0,5$) [14].

Por otro lado, el circuito que se ajusta al grano grande de Sn, Fig. 4(b), reportado en [15], además de estar conformado por los elementos ya mencionados, posee R_2 corresponde a la resistencia a la transferencia de carga asociada a la interfase metal-óxido y CPE_2 se relaciona con el proceso de difusión a través de la película de óxido formada sobre el metal. No obstante, en un medio aireado, los diferentes tamaños de grano del Sn se ajustan a un circuito similar al primero Fig. 4(c) que tiene conectado en serie con R_0 a CPE_4 , que podría deberse a la participación del oxígeno en la formación de la capa de óxido.

El grano chico de Zn, en ausencia de oxígeno, se adapta al circuito Fig. 4(b) con la diferencia de que posee una CPE₂ debido a que la capa de óxido que se forma sobre la superficie de Zn está compuesta por varias sales, es porosa y muy hidratada. Se trata de una capa pseudo-pasiva [16]. El grano de mayor tamaño, en cambio, se adapta a Fig. 4(d), que además de estar constituido por los componentes eléctricos presentes en el circuito Fig. 4(b), cuenta con una capacitancia C₃ que indica la presencia de una segunda capa porosa que cubre la superficie del metal. En presencia de oxígeno, el grano chico de Zn se ajusta a Fig. 4(e). Este circuito está compuesto por la resistencia propia del electrolito R_Ω, por R₂ y CPE₂, ya mencionados en el párrafo anterior y, también, posee un tercer lazo, debido a la existencia de una segunda capa porosa que cubre la superficie del electrodo. El mismo está compuesto por R₃ que representa a la resistencia de la interfaz metal-electrolito dentro del poro y el elemento de fase constante CPE₃, que podría considerarse como una pseudocapacitancia de la capa porosa formada. Por último, este circuito posee un arreglo en paralelo R₁L₁, el cual está relacionado con la existencia de un proceso de corrosión por picaduras. Mientras que su grano grande se adecua al circuito Fig. 4(f), que está compuesto por los arreglos R₁CPE₁, R₂CPE₂ y R₃CPE₃, ya descriptos, conectados en serie entre sí y con la R_Ω, que indican la presencia de dos capas porosas sobre la superficie del electrodo de Zn.

Para el caso de la aleación Sn-1%Zn, en un medio deaereado, se observa que su grano chico desarrolla el mismo proceso de corrosión en dichas condiciones que el grano chico de Zn, ya que se ajusta al modelo Fig. 4(b). En cambio, su grano de mayor tamaño, presenta un comportamiento electroquímico similar al grano grande de Zn en las mismas condiciones, a diferencia de que este presenta una resistencia debido a la interfaz metal-electrolito dentro del poro (R₃), Fig. 4 (g), lo cual podría deberse a que la capa de óxido formada es más porosa que la del Zn puro. En presencia de oxígeno, el grano más pequeño de la aleación, presenta un comportamiento semejante al que tuvo en un medio deaereado, con la discrepancia de que la resistencia propia del electrolito R_Ω está en serie con un elemento de fase constante CPE₄ y una capacitancia C₄. Dicha conexión indica que es dificultosa la reacción de transferencia de carga y, además, CPE₄ representa el aporte del oxígeno en la formación de la capa de óxido. Dicho circuito se observa en el modelo Fig. 4(h). Sin embargo, su grano más grande, presenta el mismo proceso de corrosión que el grano grande de Sn ensayado en las mismas condiciones.

4. Conclusiones

A partir del análisis de la resistencia a la corrosión de la aleación Sn-1%Zn, en referencia a los metales puros, en una solución de NaCl al 3%, en presencia y ausencia de oxígeno, se puede concluir que el Sn es el material con mayor resistencia a la corrosión para ambos tamaños de grano, en el medio con y sin oxígeno. En el caso de Sn-1%Zn, su grano más grande es el que presenta menor susceptibilidad a la corrosión. Conforme a la interpretación de los modelos de

circuitos eléctricos, la aleación presenta procesos de corrosión semejantes al Zn en el electrolito deaereado, de acuerdo al tamaño de grano.

Agradecimientos

V. L. Scheiber agradece al CEDIT por la beca recibida para realizar el presente trabajo de investigación y al ProMyF (Programa de Materiales y Físicoquímica) por el uso del lugar y equipamientos para el desarrollo del mismo.

Referencias

- [1] S. Dubent, M. L. A. D. Mertens, M. Saurat. *Mat. Chem. and Phys.* **120** (2010), 371-380.
- [2] St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky. *Sur. And Coat. Tech.* **82** (1996), 226-231.
- [3] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Plenum Press (ed.), (1996).
- [4] C. J. Evans, K. H. Schmitz. *Jarb. Oberflächentech.* **46** (1990), 82.
- [5] K. Lane. *J. Product Finish.* **42** (1989), 22.
- [6] C. A. Siqueira, N. Cheung, A. Garcia. *Metall. Mater. Trans.* **33A** (2002), 2107-2118.
- [7] M. C. Flemings. *Solidification Processing*. McGraw Hill (ed.), (1974).
- [8] M. H. Burden, J. D. Hunt. *Metall. Trans.* **6A** (1975), 240-241.
- [9] N. J. Petch. *J. Iron Steel Inst.* **174** (1953), 25-31.
- [10] A. Lasalmonie, J. Strudel. *J. Mater. Sci.* **21** (1986), 1837-1852.
- [11] K. J. Kurzydowski, B. Ralph, J. J. Bucki, A. Garbacz. *Mater. Sci. Eng.* **A205** (1996), 127-132.
- [12] W. R. Osorio, C. M. Freire, A. Garcia. *Mater. Sci. and Eng.* **A 402** (2005), 22-32.
- [13] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet. *Elec. Acta* **51** (2006), 1473-1479.
- [14] J.-C. Liu, S. W. Park, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, J.-S. Ma, G. Zhang, K. Suganuma. *Corr. Sci.* (2014).
- [15] W. R. Osório, E. S. Freitas, J. E. Spinelli, A. Garcia. *Corr. Sci.* **80** (2014), 71-81.
- [16] M. Mouanga, P. Berçot. *Corr. Sci.* **52** (2010), 3993-4000.

Estudio de la región Tipo IV en un cordón de soldadura de un acero P91 soldado mediante el proceso FCAW

A. L. Marzocca

Gerencia Materiales, CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

marzocca@cnea.gov.ar

Directoras: M. I. Luppo¹, M. Zalazar²

¹Gerencia Materiales, CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

El acero P91 presenta excelentes propiedades mecánicas hasta ~600 °C debido a la distribución fina de carbonitruros de Nb y V. Sin embargo, la falla de un componente puede originarse en una región microscópica y localizada de la soldadura, ya sea durante la soldadura o en servicio. Esto se debe a la diferencia de comportamiento de las distintas regiones de la soldadura a causa de la heterogeneidad en su microestructura. En el presente trabajo se caracterizó la región Tipo IV en un cordón de pasada simple soldado mediante el proceso FCAW. La ZACGF que alcanzó las más altas temperaturas pico presentó grandes NbCN insolubles a las temperaturas alcanzadas durante la soldadura, NbCN pequeños y esféricos y muy pocos VN esféricos. En cambio, la ZACGF en la zona cercana a la ZACIC se observaron mayoritariamente $M_{23}C_6$, seguidos por VN redondeados y, por último, pocos NbCN pequeños. La ZACIC presentó como precipitado mayoritario al $M_{23}C_6$, seguido por el VN de forma alargada, luego los llamados "wings" (NbCN esféricos con "alas" de VN alargadas) y muy pocos NbCN. Al comparar la soldadura real con las probetas simuladas mediante Gleeble se observó que en ambas, al aumentar la temperatura pico, hay un cambio de los MX mayoritarios (de VN a NbCN) y una morfología cada vez más esférica de los precipitados.

Palabras clave: aceros 9Cr1Mo, junta soldada, microscopía electrónica.

Keywords: 9Cr1Mo steels, welded joint, electron microscopy.

1. Introducción

Los aceros 9Cr-1Mo del tipo T/P91 (9Cr1MoVNb) son ampliamente utilizados para condiciones de servicio de alta temperatura principalmente en aplicaciones relacionadas con la generación de energía, como la fabricación de componentes de centrales térmicas, cañerías y tuberías, debido a que poseen excelentes propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación en alta temperatura [1-3] y han sido postulados como la opción primaria para la fabricación de componentes estructurales en los reactores de la llamada Generación IV debido a que también presentan excelente resistencia al "void swelling" [4].

La condición de suministro de estos aceros es normalizado y revenido lo que genera una microestructura martensítica con precipitados estables a alta temperatura. Estos precipitados son los $M_{23}C_6$ y los MX tipo I (NbCN), tipo II (VN) y tipo III o "wings" (placas de VN adheridos a precipitados esféricos de NbCN) [3]. El proceso de soldadura altera la microestructura original generando la llamada zona afectada por el calor (ZAC) [5]. En la ZAC ocurren diferentes transformaciones según el ciclo térmico al que estuvo sometida cada subzona: zona afectada por el calor de grano grueso (ZACGG), grano fino (ZACGF) e intercrítica (ZACIC) [5]. La mayoría de las fallas en la soldadura de los aceros P91 se presentan en la ZACGF/ZACIC durante el servicio a alta temperatura.

Este tipo de falla se conoce como Fisura Tipo IV. El comportamiento de los precipitados durante la soldadura podría ser el responsable de estas fallas [5]. En un trabajo previo [6, 7] empleando una máquina de Gleeble, se obtuvieron los valores de las temperaturas A_{c1} y A_{c3} (877 y 936 °C, respectivamente) y se realizaron 3 ciclos térmicos con temperaturas pico de 985, 930 y 897 °C, que simularían una ZACGF, una ZACIC próxima a A_{c3} y una ZACIC próxima a A_{c1} , respectivamente. En la condición de suministro el material presentaba al $M_{23}C_6$ como precipitado mayoritario, seguido por el VN y los "wings". En todas las muestras simuladas se observó al carburo $M_{23}C_6$ como el precipitado mayoritario con una morfología más esférica a más altas temperaturas. El NbCN fue el MX mayoritario observado en la muestra cuya temperatura pico alcanzó los 985 °C y no fue observado en la muestra con menor temperatura pico. El VN fue el MX mayoritario en las muestras a menores temperaturas y se volvió más esférico al aumentar la temperatura. No se observaron "wings" a 985 °C.

En el presente estudio se muestra la caracterización de los precipitados presentes en las ZACGF y ZACIC de un cordón real con una única pasada de soldadura y se comparan los resultados con lo obtenido en los tres ciclos térmicos de soldadura simulados mediante una máquina Gleeble.

2. Metodología

Se realizó una soldadura por pasada simple en una cañería de acero ASTM A335 Gr P91, proveniente de la acería japonesa JFE Corporation, de 28,5 mm de espesor y 350 mm de diámetro. El estado metalúrgico de recepción fue: normalizado a 1050 °C, 10 minutos y revenido a 785 °C, 45 minutos. En la Tabla 1 se muestra la composición química del material en la condición de suministro.

Tabla 1. Composición química del acero P91 en la condición de suministro (%peso).

C	Mn	Si	Ni	Cr
0,107	0,44	0,3	0,17	9,26
Mo	Al	Nb	Ti	V
0,86	0,004	0,09	0,002	0,21

El proceso de soldadura se llevó a cabo mediante el proceso FCAW-G empleando el alambre tubular AWS A5.29/A5.29M:2010 E91T1 cuya composición químicas se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del metal de aporte (%peso).

C	Mn	Si	Ni	Cr
0,103	0,94	0,318	0,48	9,92
Mo	Al	Nb	Ti	V
0,93	0,003	0,046	0,033	0,25

La temperatura de precalentamiento fue 260 °C y los parámetros utilizados para realizar las soldaduras fueron: tensión de trabajo 26 V, corriente 160 A, velocidad de avance 3 mm/s, lo que generó un calor aportado promedio de 1,4 kJ/mm. Se soldó con protección gaseosa 80%Ar/20%CO₂ fijando un caudal de 20 l/min.

En la Figura 1.a. se muestra el cordón de soldadura y en las Figura 1. b. y c. se muestra el corte seleccionado para el estudio. Debido a que la ZAC no supera los 4 mm de ancho (Figura 1.c.), se buscó el plano en el cual ésta apareciera lo más ancha y recta posible. El plano longitudinal es el que cumple los requisitos.

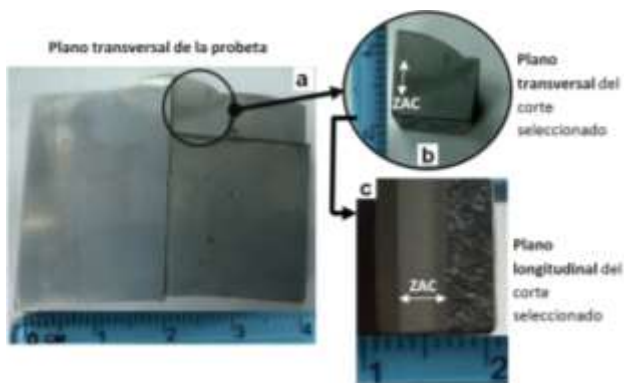


Figura 1. Corte realizado para analizar la probeta. a.- plano transversal. b.- corte seleccionado. c.- plano longitudinal.

La preparación metalográfica de las muestras se llevó a cabo puliendo hasta paño con pasta de diamante de 1 µm y el ataque se realizó con el reactivo de Vilella,

agitando la muestra dentro del reactivo por 45 segundos.

Se empleó el microscopio óptico Olympus X51 para identificar cada una de las regiones. La distribución de los precipitados en la matriz se observó en el microscopio electrónico de barrido con cañón por emisión de campo (FEG-SEM) Zeiss Supra 40.

La identificación de los precipitados se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Phillips CM200, en réplicas de carbono extraídas de las zonas susceptibles a la Fisura Tipo IV (ZACGF y ZACIC). Por medio del TEM (equipado con un sistema EDAX-DX4) se estudió la composición química de las fases precipitadas por microanálisis de rayos X dispersivo en energías (EDS). Los precipitados se identificaron a través de su diagrama de difracción y composición química teniendo en cuenta un estudio previo realizado en un acero similar [8].

3. Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestran las micrografías ópticas obtenidas de las distintas regiones de la muestra: ZACGF y ZACIC. En el límite con el MB se encuentra la ZACIC y a continuación la ZACGF.

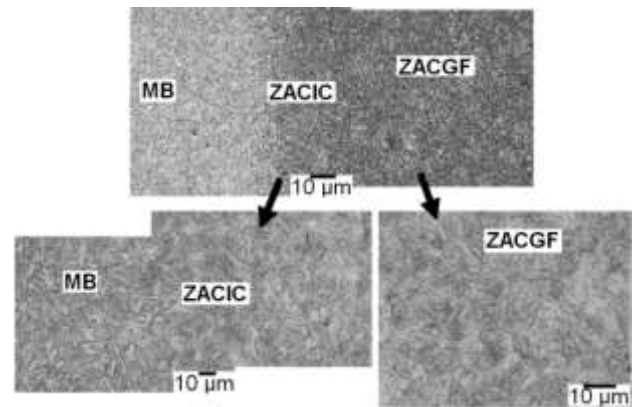


Figura 2. Micrografías ópticas: ZACIC y ZACGF.

Mediante FEG-SEM se logró reconocer dos tipos de martensita empleando el mismo criterio que el utilizado en el trabajo [9]: la martensita revenida (MR) con morfología de apariencia ondulada y la martensita fresca (MF) con morfología rugosa. En la Figura 3 se observa la presencia de los dos tipos de martensita en la ZACIC, mientras que las zonas de aspecto rugoso, correspondientes a la MF, son las predominantes en la ZACGF tal como se observa en la Figura 4, lo cual es consistente con las más altas temperaturas que alcanzó esta zona durante la soldadura.

La Figura 5 muestra una micrografía TEM con la identificación de precipitados en la ZACIC. Se encontró una gran cantidad de M₂₃C₆ con bajo Mo: 59,6Cr-30,3Fe-7,5Mo-1,6V y muy poca cantidad con alto Mo: 30,5Cr-41,1Fe-28,8Mo; también se encontraron VN con una composición que varía de 29,5V-44,7Nb-25,8Cr a 69,1V-12,8Nb-18,3Cr. Por último, se encontraron en poca cantidad los "wings" en variadas formas y NbCN (81,6Nb-8,7V-9,7Cr).

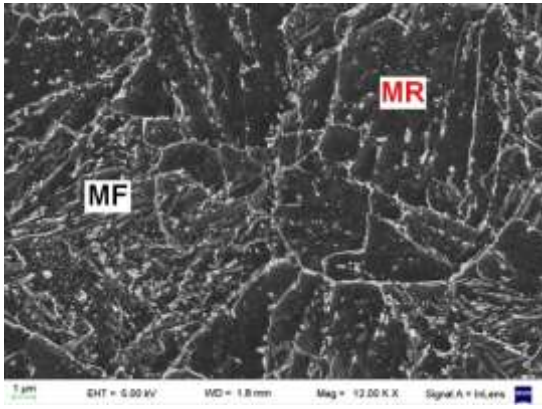


Figura 3. Micrografías FEG-SEM de la ZACIC.

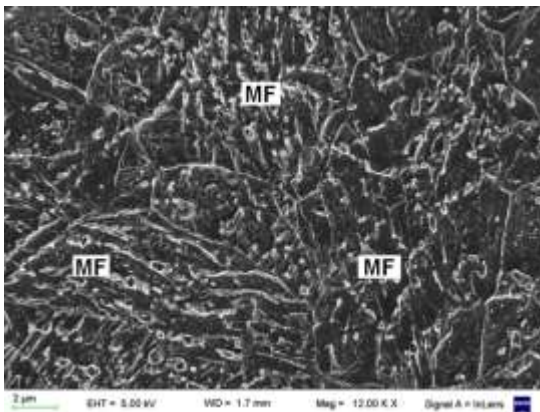


Figura 4. Micrografías FEG-SEM de la ZACGF.

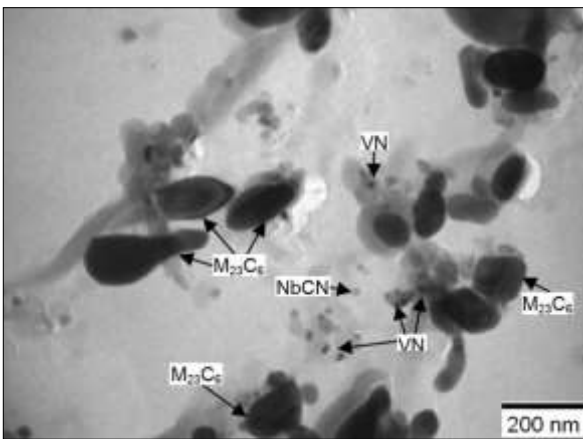


Figura 5. Micrografías TEM de la ZACIC.

En la ZACGF en cambio, se encontró una variación significativa del tipo de precipitado al pasar de una zona cercana a la ZACIC a una zona cercana a la ZACGG. Esta última zona presenta solo dos tipos de precipitados: grandes NbCN casi esféricos y cuyo gran tamaño, comparado con el resto de los precipitados, sugiere que se tratan de MX primarios, insolubles a las temperaturas alcanzadas y Fe_3C que son producto del autorevenido.

La Figura 6 muestra una micrografía con los precipitados encontrados en la zona cercana a la ZACIC: $M_{23}C_6$ (42,8Cr-37,6Fe-19,5Mo y en mayor cantidad: 58,9Cr-31,7Fe-8,3Mo-1,2V), NbCN pequeños

con una composición promedio de 88,1Nb-9V-3Cr y VN que varían de 30,4V-49,5Nb-16,7Cr a 60,8V-23,2Nb-13,5Cr, por último, se encontraron en forma excepcional Fe_3C (85,5Fe-14,5Cr) y wings.

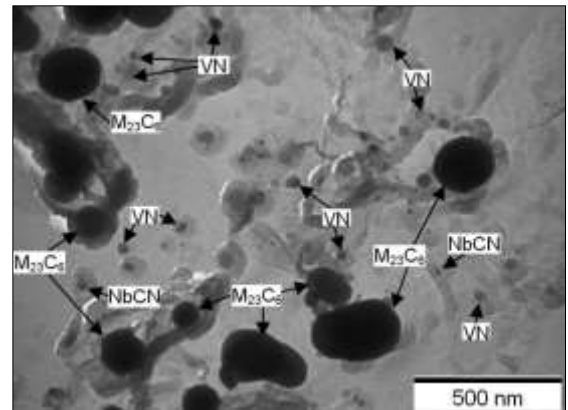


Figura 6. Micrografía TEM de la ZACGF cercana a la ZACIC.

En la Figura 7 se muestra una micrografía representativa de todos los precipitados encontrados en la ZACGF cercana a la ZACGG. En esta zona se encontraron NbCN (MX primarios); NbCN pequeños con una composición promedio de 87,7Nb-6,1V-6,2Cr. Pocos VN de morfología esférica de composición 67,4V-20,9Nb-11,7Cr y pocos Fe_3C (86,1Fe-13,9Cr).

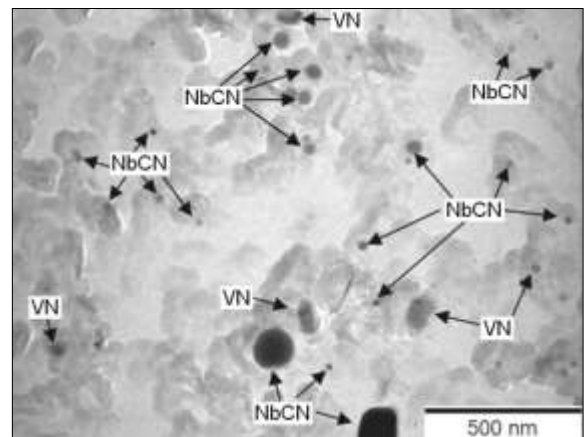


Figura 7. Micrografías TEM de la ZACGF cercana a la ZACGG.

Por último, se observó una zona dentro de la ZACGF en una posición intermedia entre las dos mencionadas anteriormente, la cual se muestra en la Figura 8. Los precipitados encontrados son mayoritariamente $M_{23}C_6$ con composición promedio de dos tipos: 30,1Cr-44,3Fe-25,6Mo y 60,2Cr-30,2Fe-7,3Mo-2,2V (se encuentran mayor cantidad de éste último), VN (68,9V-17,7Nb-13,5Cr), le siguen los NbCN de los dos tipos (84,8Nb-11,5V-3,7Cr) y, por último, muy poca cantidad de Fe_3C (80,7Fe-19,3Cr).

En un cordón de soldadura real, tal como el caracterizado en el presente trabajo, no se puede identificar un límite entre las regiones sino que se

observa un gradiente continuo dentro de la región Tipo IV. Sin embargo, al compararlo con las muestras simuladas por Gleeble se observa una tendencia en el estado de precipitación que se repite. Los precipitados mayoritarios en la ZACIC fueron los mismos que el material tenía en la condición de suministro, los $M_{23}C_6$, pero aparecieron algunos con mayor contenido de Mo en su composición. Además, se fueron esferoidizando hasta desaparecer en la ZACGF cercana a la ZACGG. Los VN, que son los MX mayoritarios en la condición de suministro se fueron esferoidizando y reduciendo su cantidad desde la ZACIC hasta la ZACGF cercana a la ZACGG. Lo mismo ocurrió con los "wings". En cambio, los NbCN que no fueron vistos en la condición de suministro, empiezan a observarse en la ZACIC y pasan a ser los MX mayoritarios en la ZACGF cerca de la ZACGG.

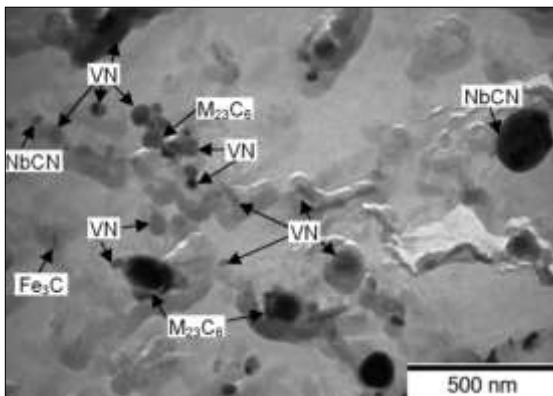


Figura 8. Micrografía TEM de la ZACGF intermedia.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio detallado de los cambios en el estado de precipitación en la región Tipo IV debido al ciclo térmico experimentado por cada zona. Desde las zonas de más baja temperatura (ZACIC) hasta las zonas de más alta temperatura pico (ZACGF cerca de la ZACGG) hay una continua disolución de los carburos mayoritarios del material base, los $M_{23}C_6$, los cuales desaparecen al llegar a las temperaturas pico más alta y un cambio de los MX mayoritarios, de VN a NbCN.

Agradecimientos

Al Sr. Hugo Grahmann perteneciente a la Gerencia Física del CAC-CNEA por realizar las réplicas de carbono en las probetas analizadas.

Referencias

- [1] T. Fujita. *ISIJ International* **32** (1992), 175-181.
- [2] F. Masuyama. *ISIJ International* **41** (2001), 612-625.
- [3] R. L. Klueh, *International Materials Review*. **50** (2005), 287-310.
- [4] K. Natesan, S. Majumdar, P. S. Shankar, V. N. Sha, *Argonne National Laboratory, ANL-Ext-06-45 Report*, (2006).

[5] F. Abe, T. U. Kern, R. Viswanathan, *Creep resistant steels*; Woodhead Publishing and Maney Publishing (2008).

[6] A. L. Marzocca, R. Mazzina, M. I. Luppó, M. Zalazar, *3er Congreso Arg. de Microscopía SAMIC* (2014).

[7] A. L. Marzocca, *Caracterización de los precipitados presentes en un acero ASTM A335 Gr P91 soldado por el proceso FCAW*, Tesis de maestría, Instituto Sabato, UNSAM (2014).

[8] N. Zavaleta Gutiérrez, H. De Cicco, J. Marrero, C. A. Danón, M. I. Luppó. *Materials Science and Engineering A* **528A** (2011), 4019-4029.

[9] M. I. Luppó, D. F. Lionello, C. García de Andrés, C. A. Danón en *Proceedings of the 17th International Microscopy Congress (IMC17)*, Ed. G. Solórzano y W. de Souza, Río de Janeiro, Brasil, (2010).



Ciclado térmico bajo carga de Cu-Al-Ni monocristalino envejecido

I. Corro

Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, UNIDEF (CONICET-MINDEF), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

icorro@citedef.gob.ar

Directora: R. Gastien

Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, UNIDEF (CONICET-MINDEF), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

Grupo Colaborador: V. E. A. Araujo, J. I. Beiroa

Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, UNIDEF (CONICET-MINDEF), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) se caracterizan por poseer propiedades peculiares tales como la memoria de forma y la pseudoelasticidad. Estos efectos surgen de la posibilidad de inducir una transformación martensítica (TM) en el material con cierta reversibilidad. Esta TM puede ser inducida por aplicación de carga mecánica, por enfriamiento o combinando ambos estímulos.

Las AMF resultan útiles en una gran variedad de aplicaciones donde pueden jugar el rol de sensores y actuadores simultáneamente. Para poder desarrollar estas aplicaciones es necesario caracterizar el material en las condiciones de trabajo requeridas y de esta manera obtener parámetros de diseño. Con ese objetivo, en este trabajo se presenta un estudio del comportamiento del Cu-14,3Al-4,1Ni %peso monocristalino sometido a ciclados térmicos bajo carga. El Cu-Al-Ni con memoria de forma es candidato a ser usado en aplicaciones de alta temperatura debido a la baja difusión que presenta a temperaturas superiores a ambiente. Por lo tanto, resulta de interés conocer su respuesta luego de ser envejecido en ese rango térmico.

Para caracterizar probetas antes y después de ser envejecidas se utilizó un dispositivo especial diseñado por los autores. Este dispositivo montado en una máquina universal de ensayos permite obtener curvas de elongación vs. temperatura. Se analizaron parámetros como las temperaturas críticas e histéresis térmica de la TM, la repetitividad de las curvas y el tipo de transformación inducida. Estos parámetros presentan cambios luego de los envejecimientos que pueden condicionar o favorecer el diseño de aplicaciones según el requerimiento.

Palabras clave: aleaciones con memoria de forma, aleaciones base cobre, ciclado térmico bajo carga

Keywords: shape memory alloys, cu-based alloys, thermal cycling under stress

1. Introducción

Los materiales con memoria de forma han despertado gran interés desde el punto de vista tanto científico como tecnológico. En particular, para el caso de las aleaciones con memoria de forma (AMF, en inglés SMA: *Shape Memory Alloys*) este interés surge principalmente porque presentan un comportamiento termomecánico muy diferente al resto de los materiales metálicos conocidos, con capacidad de cambiar su forma mediante la aplicación de un estímulo externo, abriendo las puertas a interesantes desarrollos.

Las aleaciones que han tenido explotación comercial son principalmente las de NiTi y en segundo lugar las aleaciones de base cobre [1]. Las aleaciones de CuAlNi presentan algunas ventajas frente a otras aleaciones con memoria de base cobre [2,3]. Una de las principales ventajas reside en que, debido a la presencia de Ni, los procesos difusivos resultan mucho más lentos a temperaturas cercanas a ambiente o aún superiores, manteniendo propiedades mecánicas y de pseudoelasticidad en el tiempo. Esto le brinda a esta aleación posibilidades de uso en aplicaciones tecnológicas que el resto de las aleaciones de cobre no

puede ofrecer, siendo una aleación candidata a ser empleada en dispositivos que requieran ser utilizados a temperaturas superiores a ambiente.

Las propiedades que presentan estos materiales se deben a la existencia de una transformación martensítica (TM) que puede ser inducida tanto por aplicación de carga mecánica como por enfriamiento. También es posible inducirla combinando ambos estímulos como se presenta en este trabajo.

Para que esta TM posea cierta reversibilidad se parte de una fase β metaestable que posee cierto grado de ordenamiento. El envejecimiento de esta fase β puede producir la culminación del ordenamiento así como la precipitación de fases estables. El estudio comparativo de la respuesta del CuAlNi antes y después de ser envejecido resulta relevante para poder utilizarlo en aplicaciones a temperaturas por encima de ambiente.

Se han realizado estudios del efecto de envejecimientos a 150°C y 200°C sobre las TM inducidas por enfriamiento y por aplicación de carga mecánica así como también el seguimiento de las consecuencias microestructurales [4,5]. En ambos casos es preponderante el efecto del ordenamiento ya

que la fracción volumétrica de precipitados (identificados como fase γ) resulta pequeña como para afectar la composición química de la fase β . Sin embargo, en el caso de los envejecimientos a 200°C los precipitados generan importantes cambios apreciables en el comportamiento mecánico de estas aleaciones. Para el desarrollo de aplicaciones es necesario contar con datos de diseño precisos. Con ese fin, en este trabajo se utiliza la técnica de ciclado térmico bajo carga (CTBC) para la caracterización del material antes y después de ser envejecido a 200°C. El CTBC consiste en inducir la TM por aplicación de carga mecánica (precarga) y, una vez que toda la aleación se encuentra en estado martensítico, inducir un ciclo de retransformación-transformación por variación de temperatura. La retransformación a la fase madre se obtiene calentando el material, comienza a una temperatura llamada A_s y culmina a una temperatura llamada A_f , donde el cambio de fase es total. El ciclo termina con la transformación al estado martensítico de partida, la cual se obtiene por enfriamiento. Esta transformación comienza a una temperatura llamada M_s y cuando alcanza otra temperatura llamada M_f todo el material se encuentra en martensita. El ciclo descrito posee una determinada histéresis y se manifiesta generando una deformación en la aleación, una elongación entre M_s y M_f y una contracción entre A_s y A_f . Las martensitas que pueden inducirse en este material son β' , que tiene una estructura romboédrica y γ' que posee una estructura hexagonal. A su vez, estas martensitas presentan anchos característicos de histéresis, entre 20 y 40°C para γ' y aprox. de 10°C para la β' [6].

2. Metodología

La aleación Cu-14,3Al-4,1Ni (%peso) se preparó a partir de Cu 99,99%, Ni 99,99% y Al 99,99%, y luego los monocristales se crecieron por el método de Bridgman [7]. Se mecanizaron por electroerosión probetas de geometría cilíndrica aptas para ensayos mecánicos de tracción. Estas probetas fueron utilizadas tanto para los ciclos pseudoelásticos como para los ciclos térmicos bajo carga y su superficie fue pulida mecánica y electrolíticamente.

Las muestras estudiadas recibieron un primer tratamiento térmico llamado Q, el cual consiste en un recocido a 930°C durante 1,5h y posterior templado en agua y hielo, para obtener en forma metaestable a temperatura ambiente la fase β . Las probetas que sólo recibieron el tratamiento Q se consideran en estado "virgen". Posteriormente las muestras fueron sometidas a un envejecimiento a 200°C durante 1h.

Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos EMIC DL-1000. Para los ciclados térmicos bajo carga se utilizó un dispositivo especial montado sobre la máquina que permite registrar una curva de elongación vs. temperatura [8]. El dispositivo está dividido en dos partes. a) Dilatómetro: mantiene la carga aplicada por la máquina de ensayos y registra los desplazamientos generados en la TM mediante un LVDT. b) Mordazas calefactoras: transmiten a la probeta la sollicitación axial y proveen la potencia térmica

necesaria para que se produzca la variación de temperaturas que genera la TM.

3. Resultados y Discusión

3.1. Muestras en estado virgen (sin envejecimiento)

Con el objetivo de conocer el comportamiento del material en estado "virgen", sin envejecimiento, se realizaron ciclos pseudoelásticos a temperatura ambiente. Este ciclo permite, a su vez, conocer el valor de carga en que la muestra se encuentra completamente en estado martensítico, dato utilizado en el CTBC.

En la Fig. 1 se puede observar una curva de tensión-deformación donde la TM inducida es $\beta \leftrightarrow \beta'$. Esto se deduce tanto de la forma tipo plateau de la curva como del bajo ancho de histéresis de la misma.

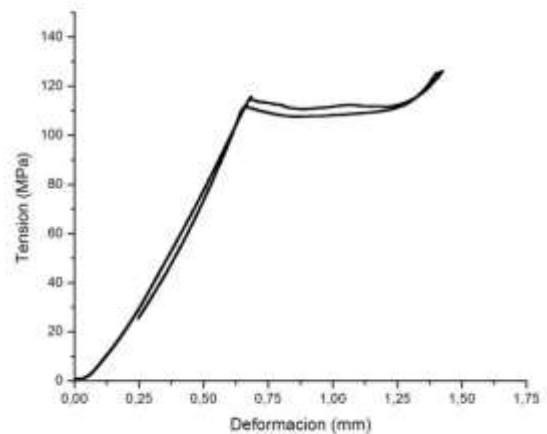


Figura 1. Ciclo pseudoelástico $\beta \leftrightarrow \beta'$ en muestra en estado virgen. Temperatura de ensayo: 17°C

A partir de esto se realizaron CTBC partiendo desde distintos valores de precarga.

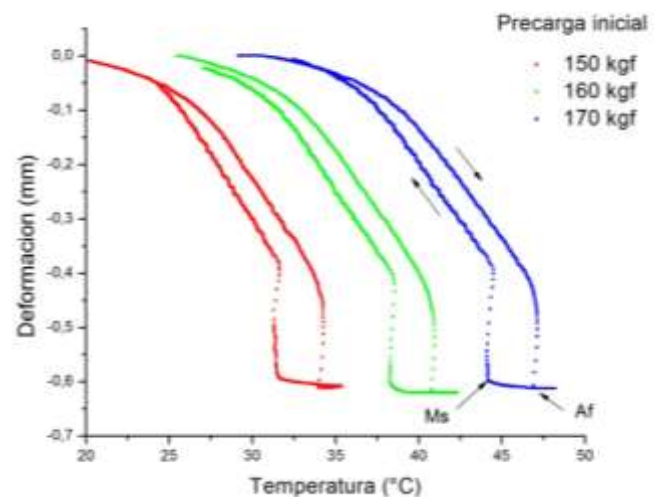


Figura 2. Ciclos térmicos bajo carga en muestra en estado virgen. La leyenda indica la precarga inicial aplicada para cada ciclo. Se indican las temperaturas características en uno de los ciclos.

En la Fig. 2 se ilustran 3 ciclos realizados para la misma muestra partiendo siempre desde estado martensítico pero desde distintos niveles de precarga. Como es esperado, esto genera que las temperaturas críticas aumenten según la ecuación de Clausius -Clapeyron. Los ciclos presentan una histéresis de 2,5°C, la misma fue medida entre las temperaturas críticas Ms y Af. Debido a su morfología y a que la histéresis es baja, la TM se corresponde con la $\beta \leftrightarrow \beta'$.

3.2 Muestras envejecidas

Para una de las muestras envejecidas 1h a 200°C, en la Fig. 3 se puede observar que para la misma temperatura de ensayo que en la Fig. 1 la tensión crítica disminuye luego de 1h a 200°C y la TM continua siendo del tipo $\beta \leftrightarrow \beta'$.

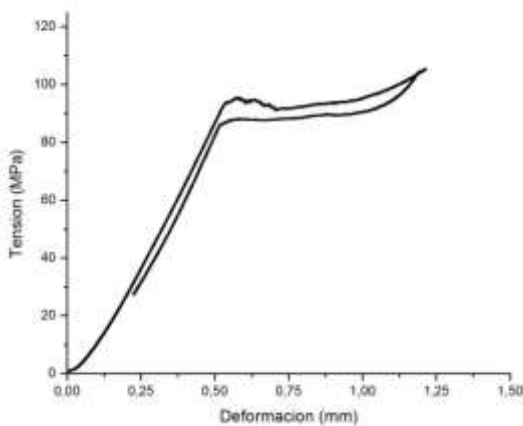


Figura 3. Ciclo pseudoelástico $\beta \leftrightarrow \beta'$ en muestra envejecida 1h a 200°C. Temperatura de ensayo: 17°C.

Se realizaron CTBC en muestras envejecidas para los mismos niveles de carga que en los ensayos anteriores. En la Fig. 4 se puede observar como las temperaturas críticas aumentan debido a la disminución de la tensión crítica y la histéresis del ciclo se reduce hasta un valor de 2°C.

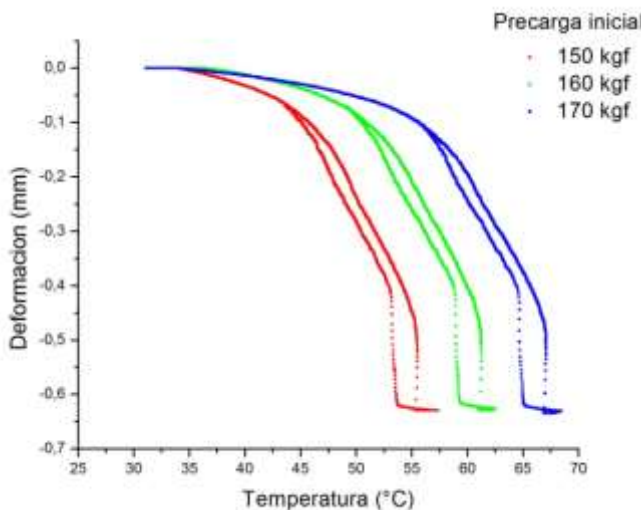


Figura 4. Ciclos térmicos bajo carga en muestra envejecida 1h a 200°C.

3.3 Discusión

El envejecimiento de las muestras generó una reducción en las tensiones críticas de transformación produciendo un aumento en las temperaturas de transformación- retransformación de los ciclos térmicos bajo carga. Este resultado se condice con lo reportado en [5] y puede atribuirse a un aumento de grado de orden de la red cristalina.

Por otro lado se observa que el ancho de histéresis disminuye luego del tratamiento térmico y se mantiene constante al aumentar la precarga de ensayo. Este comportamiento se puede atribuir al aumento de las temperaturas de los ciclos según lo observado en [9] para muestras vírgenes en ciclos térmicos bajo carga, donde al aumentar la temperatura de ensayo se registra una disminución en el ancho de histéresis térmica.

El hecho de que la muestra recibió un tratamiento de envejecimiento tendría que haber generado un aumento en la histéresis de los CTBC. Este comportamiento no se manifiesta debido que el tratamiento térmico realizado fue de corta duración y por lo tanto no se observan efectos que indiquen la aparición de precipitados de fase γ [5].

Para tiempos de envejecimiento más largos se espera que el efecto de la precipitación γ genere un aumento en el ancho de histéresis de los ciclos. Esto es de vital importancia para fijar un tiempo óptimo de tratamiento térmico según el requerimiento al que será sometido el material.

4. Conclusiones

Se utilizó la técnica de ciclado térmico bajo carga para caracterizar la transformación martensítica de CuAlNi monocristalino antes y después de ser envejecido un período corto a 200°C.

En el material envejecido se observó un aumento de las temperaturas críticas coherente con lo encontrado en la bibliografía.

La histéresis disminuyó luego del envejecimiento lo cual se le puede atribuir a que la TM se induce para temperaturas más altas.

Es necesario estudiar las consecuencias de envejecimientos de mayor duración para analizar la importancia de la precipitación γ sobre la histéresis térmica.

Agradecimientos

A C. Gómez Bastidas (CAB-CNEA) por su colaboración en la fabricación de monocristales y la obtención de muestras. A la SSICYDT-Ministerio de Defensa (PIDDEF 015/11) por el apoyo económico. Al Departamento de Prototipos (CITEDEF) por su colaboración en la construcción del dispositivo de ciclado térmico bajo carga.

Referencias

- [1] K. Otsuka, C.M. Wayman, en *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press (ed.), 1ra edición (1998).
- [2] G. K. Kannarpady, A. Bhattacharyya, S. Pulnev, I.J. Vahhi. *J. Alloys Comp.* **425** (2006), 112–122.
- [3] G. K. Kannarpady, S. Trigwell, A. Bhattacharyya, S. Pulnev, I. J. Vahhi. *Mech. Mater.* **38** (2006), 493–509.

- [4] R. Gastien, C. E. Corbellani, V. E. A. Araujo, E. Zelaya, J. I. Beiroa, M. Sade, F. C. Lovey. *Mater. Charac.* **84** (2013), 240-245.
- [5] V. E. A. Araujo, R. Gastien, E. Zelaya, J. I. Beiroa, I. Corro, M. Sade, F. C. Lovey. *J. Alloys Comp.* **641** (2015), 155–161.
- [6] R. Gastien, C. E. Corbellani, H. N. Alvarez Villar, M. Sade, F. Lovey. *Mat. Sci. Eng. A.* **349** (2003), 191-196.
- [7] R. Gastien, C. E. Corbellani, P. B. Bozzano, M. L. Sade, F. C. Lovey. *J. Alloys Comp.* **495** (2010), 428–431.
- [8] I. Corro, J. I. Beiroa, V. E. A. Araujo, R. Gastien. *Anales 14° SAM/CONAMET*, (2014).
- [9] T. Y. El Rasasi, L. Daróczy, D. L. Beke. *Intermetallics.* **18** (2010), 1137-1142.



Estudio de la corrosión de los aceros inoxidable 316 y 316L en solución de NaCl e iones fosfato

F. A. Bruera

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), Universidad Nacional de Misiones (UNAM),
Posadas, Misiones, Argentina.

brueraflorenia@gmail.com

Directora: A. E. Ares

ProMyF (Programa de Materiales y Fisicoquímica), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN),
Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Posadas, Misiones. Argentina.

Grupo Colaborador: C. M. Méndez, R. E. Burgos.

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), Universidad Nacional de Misiones (UNAM),
Posadas, Misiones. Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

Gran parte de las fallas producidas en equipos de la industria química, petrolera y petroquímica se deben a la corrosión por picado. Los problemas de seguridad, la disminución de la eficiencia en los procesos y las importantes pérdidas económicas asociadas a este mecanismo corrosivo han sido determinantes de la búsqueda de soluciones para incrementar la resistencia a la corrosión de los materiales. En este sentido, las características del fosfato ácido de sodio como inhibidor de la corrosión localizada en aceros son bien conocidas. Este trabajo busca estudiar el efecto de los iones PO_4^{3-} sobre la corrosión del acero inoxidable 316 de composición (% en peso) 0.08 C, 1 Si, 2 Mn, 0.045 P, 18 Cr, 10 Ni, 8 Mo, 0.03 S y 60.9 Fe; y del acero inoxidable 316L de composición (% en peso) 0.03 C, 1 Si, 2 Mn, 0.045 P, 18 Cr, 14 Ni, 8 Mo, 0.03 S y 56.9 Fe; con microestructura columnar y equiaxial mediante medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS. Los ensayos se realizaron en solución de NaCl 0,5 M en ausencia del inhibidor y a diferentes concentraciones del mismo, 0.5 M y 0.05 M. Los datos se ajustaron adecuadamente con el siguiente circuito eléctrico equivalente $R(Q(RRQ))$. Pudo observarse un efecto positivo del Na_2HPO_4 como inhibidor de la corrosión para la microestructura equiaxial de ambas aleaciones, obteniéndose una capa de óxido más resistente en presencia del inhibidor, sin embargo, para la microestructura columnar de los dos materiales el efecto fue el opuesto. Por otra parte, se ha encontrado una disminución de la porosidad de la capa de óxido del acero 316L al disminuir la concentración del inhibidor, mientras que para el acero 316 el aumento de los iones fosfatos en el medio corrosivo da lugar a una capa pasiva más compacta.

Palabras clave: corrosión, cloruro de sodio, fosfato dibásico de sodio, acero inoxidable.

Keywords: corrosion, sodium chloride, sodium phosphate dibasic, stainless steel.

1. Introducción

La corrosión por picado es uno de los mecanismos de falla más frecuente que se presenta en la industria química, petrolera y petroquímica.

En general, la resistencia a la corrosión localizada depende fuertemente de la capacidad protectora de la película de óxido formada sobre el material, y son la composición de la aleación y la agresividad del medio las responsables de las características protectoras de la capa de óxido [1-3]. De esta manera, aunque los aceros inoxidables austeníticos 316 y 316 L son más resistentes a la corrosión general y a la corrosión por picado que los aceros inoxidables austeníticos convencionales, como la aleación 304, siguen siendo susceptibles a la corrosión por picado en ambientes de operación severos.

Actualmente se sabe, que la adición de fosfato ácido de sodio al medio reduce de manera significativa el efecto agresivo del ion cloruro mejorando la resistencia a la corrosión del material [4].

De acuerdo con esto, el presente trabajo tiene como propósito estudiar mediante espectroscopia de impedancia electroquímica el efecto del Na_2HPO_4 como inhibidor de corrosión de los aceros inoxidables 316 y 316L con diferentes microestructuras, en presencia de NaCl 0,5 M a temperatura ambiente.

2. Metodología

Para realizar las medidas electroquímicas se utilizó una celda electroquímica convencional, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) ($ECS = ENH + 0,244 V$). A fin de evitar la interferencia del oxígeno en las medidas, los ensayos se realizaron en medios desaireados, desplazando el oxígeno disuelto en la solución mediante el burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos previo a la experiencia, y a lo largo de toda la misma.

Las medidas de impedancia, se realizaron mediante la técnica EIE y los espectros de impedancia obtenidos se analizaron mediante circuitos eléctricos, compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias

(L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

1. Precatodizado en -1000 mV durante 3 minutos.
2. Circuito abierto durante 1 hora.
3. Amplitud de potencial: 10 mV alrededor del potencial de circuito abierto.
4. Rango de frecuencias: 100 kHz-1 mHz.
5. Puntos/década: 10

Las medidas se realizaron al potencial de circuito abierto.

Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales diseñado por Boukamp. Se trabajó con un EIS Gamry Instrument, en combinación con el potenciostato.

2. 1. Preparación del electrodo de trabajo.

Los electrodos de trabajo de la aleación 316L y 316 con distintas microestructuras: columnar y equiaxial (Figura 1), se obtuvieron por solidificación direccional en un horno de solidificaron horizontal, con extracción de calor desde su base promoviendo la solidificación del material en forma ascendente.

Las probetas se cortaron en dirección longitudinal y se desbastó el material hasta granulometría de CSi # 1200. A continuación las muestras se lavaron en agua y se secaron por flujo natural de aire.

En la tabla 1, puede observarse la composición de los electrodos de trabajo utilizados.

2. 2. Preparación del medio.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en presencia de tres soluciones diferentes:

- Solución 1, de concentración 0,5 M de Na₂HPO₄ y 0,5 M de NaCl.
- Solución 3, de concentración 0,05 M de Na₂HPO₄ y 0,5 M de NaCl.
- Solución 4, de concentración 0,5 M de NaCl.

El volumen del electrolito para cada ensayo fue el mismo (250 ml) y el electrolito se cambió al inicio de cada ensayo, con la intención de mantener los valores iniciales de pH de la solución y a temperatura de 25°C ± 1°C.

3. Resultados y Discusión

Tal como se ha indicado, la interpretación de los resultados obtenidos requiere la modelización de los datos obtenidos mediante un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado. La figura 2 presenta el circuito equivalente propuesto para el sistema, donde R_Ω, corresponde a la resistencia del electrolito, R₁ corresponde a la resistencia a la transferencia de carga que acompaña a la doble capa y R₂ está referida a la resistencia de la capa de óxido; las capacitancias C provienen de los elementos de fase constante: los valores de C₁ se atribuyen a la capacidad de la doble capa y las C₂ corresponderían a capacidades de óxidos porosos.

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para las probetas 316L y 316, ensayadas en solución 1, 2 y en solución de NaCl pudiendo observarse una buena concordancia entre los datos experimentales y los simulados. En la Tabla 2 se indican los valores hallados de los parámetros utilizados en la simulación.

Las medidas de impedancia representadas en un diagrama de bode para las probetas ensayadas en medio con inhibidor y sin inhibidor presentaron formas similares entre sí.

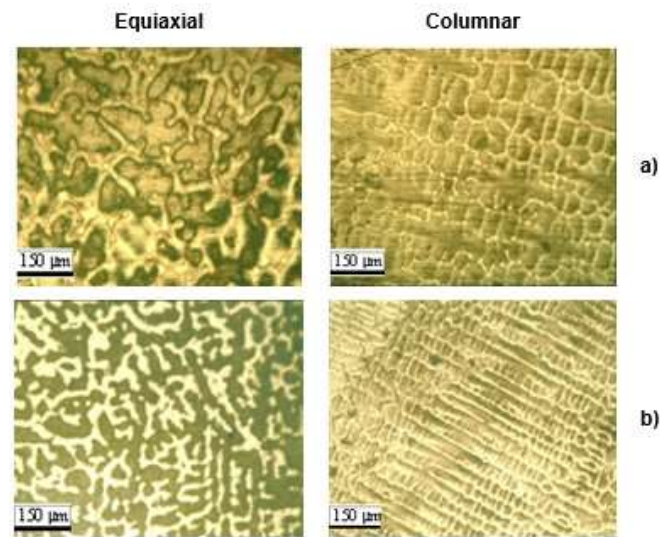


Figura 1: Micrografías obtenidas para cada estructura de solidificación, a) Acero inoxidable 316L y b) Acero inoxidable 316.

Tabla 1: Composición de las probetas (% en peso).

Elemento	Probeta	
	316 L	316
C	0.03	0.08
Si	1.00	1.00
Mn	2.00	2.00
P	0.045	0.045
Cr	18.00	18.00
Ni	14.00	10.00
Mo	8.00	8.00
S	0.030	0.030
Fe	Balance	Balance

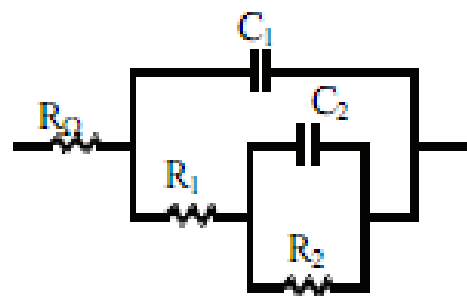


Figura 2: Circuito equivalente propuesto.

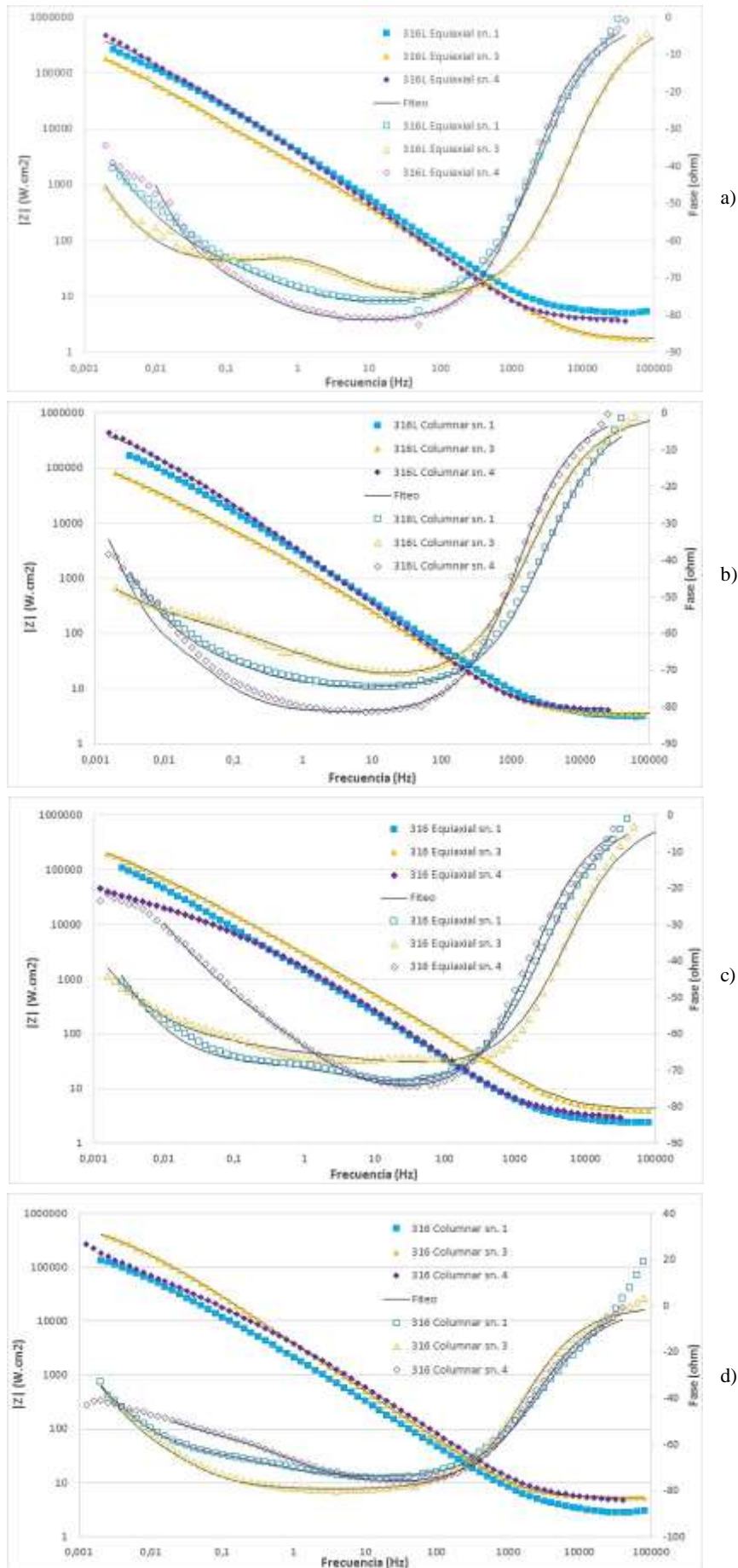


Figura 3: Diagramas de Bode obtenidos mediante ensayos de EIE en solución 1, 2 y en solución de NaCl para las muestras a) 316L equiaxial, b) 316L columnar, c) 316 equiaxial y d) 316 columnar, ajustados a través del circuito equivalente (Figura 2).

Tabla 2: Parámetros de ajustes obtenidos de la simulación de impedancia en el potencial de corrosión.

Sn.	Parámetro	Muestra			
		316L		316	
		Eq	Col	Eq	Col
1	R_{Ω} ($\Omega \text{ cm}^2$)	5,16	3,25	2,85	2,92
	C_1 (μFcm^{-2})	48,02	80,71	129,50	96,29
	n_1	0,86	0,84	0,83	0,83
	R_1 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	29,95	59,36	5,26	17,955
	R_2 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	560,00	338,80	240,00	226,80
	C_2 (μFcm^{-2})	19,70	22,89	45,95	39,71
	n_2	0,55	0,58	0,64	0,63
	χ^2	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
3	R_{Ω} ($\Omega \text{ cm}^2$)	1,68	3,52	4,04	5,36
	C_1 (μFcm^{-2})	71,40	130,83	30,29	50,48
	n_1	0,84	0,82	0,88	0,89
	R_1 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	4,15	4,51	0,16	264,6
	R_2 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	436,00	655,20	566,40	359,1
	C_2 (μFcm^{-2})	56,20	81,00	62,04	42
	n_2	0,69	0,51	0,63	0,77
	χ^2	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
4	R_{Ω} ($\Omega \text{ cm}^2$)	3,84	5,46	3,18	5,18
	C_1 (μFcm^{-2})	48,51	52,26	103,37	45,67
	n_1	0,91	0,91	0,86	0,87
	R_1 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	48,32	195,04	3,30	10,25
	R_2 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	208,51	507,74	35,3	326,31
	C_2 (μFcm^{-2})	22,12	33,77	126,72	46,74
	n_2	0,70	0,79	0,53	0,55
	χ^2	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}

Para el caso del acero 316 L con microestructura equiaxial, pudo observarse que el aumento de la concentración del inhibidor generó un incremento en la resistencia de la capa pasiva de óxido y en el grado de porosidad, determinado por los valores de R_2 y n_2 . La microestructura columnar de esta misma aleación presentó una resistencia a la transferencia de carga mucho mayor en solución 0,05 M de Na_2HPO_4 y 0,5 M de NaCl y baja porosidad en relación a los valores obtenidos en las demás soluciones. Este mismo comportamiento se evidenció en la muestra equiaxial del acero 316. Sin embargo, se obtuvieron películas más compactas en presencia del inhibidor. Por su parte, la microestructura columnar de este acero presentó una disminución en la resistencia de la película pasiva a medida que aumentó el contenido de iones fosfato, obteniéndose la película más compacta en solución 0,05 M de Na_2HPO_4 y 0,5 M de NaCl.

Por último, comparando ambas aleaciones pudo observarse que el efecto del inhibidor fue mayor en el caso del acero 316L de bajo contenido en carbono, lográndose capas de óxido porosas más protectoras contra la corrosión localizada.

4. Conclusiones

1. Se observó un efecto positivo del Na_2HPO_4 como inhibidor de la corrosión para la microestructura equiaxial de ambas aleaciones, obteniéndose una capa de óxido más resistente en presencia del inhibidor, sin embargo, para la microestructura columnar de los dos materiales el efecto fue el opuesto.
2. Por otra parte, se ha encontrado una disminución de la porosidad de la capa de óxido del acero 316L al disminuir la concentración del inhibidor, mientras que para el acero 316 el aumento de los iones fosfatos en el medio corrosivo da lugar a una capa pasiva más compacta.

Referencias

- [1] G. S. Frankel, L. Stocckert, F. Hunkeler, H. Boehni. *Corrosion-NACE* **43** (1987), 429.
- [2] L. Stockert, H. Bohni. *Materials Science Forum* **44-45** (1989), 313.
- [3] K. E. Heusler. *Corrosion Science* **31** (1990), 597.
- [4] F. Bruera, C. Méndez, A. Ares. *Anales AFA* (2014), 168.



Estudio de aleaciones Al-Si a través de experiencias de calorimetría diferencial de barrido

C. López Eckerdt

Departamento Procesos de Conversión, Gerencia de Ciclo del Combustible Nuclear (GCCN), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

clopez@cnea.gov.ar

Director: S. Aricó

Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador: M. Mirandou, P. Reynoso Peitsch, A. Danon

Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Durante la fabricación de combustibles dispersos U(Mo) de muy alta densidad se crea entre las partículas de U(Mo) y la matriz Al(Si) una zona de interacción compuesta por fases que contienen Si. Experiencias con pares de difusión U(Mo)/Al(Si) indican que estos compuestos son: U(Al,Si)₃, USi₂, USi_{2-x} y U₃Si₅. La presencia de esta última fase ha sido justificada hipotéticamente mediante el corrimiento de su parámetro de red explicado a través de la incorporación de Al en solución. A pesar de que el sistema ternario Al-Si-U ha sido estudiado en profundidad, no existen resultados experimentales que permitan correlacionar este corrimiento con la solubilidad de Al en dicha fase. En una primera etapa, 10 aleaciones en el entorno del compuesto U₃Si₅, fueron tratadas térmicamente a 550°C y caracterizadas. La observación de agujas características de una transformación displaciva evidencia la necesidad de analizar las distintas transformaciones que ocurren durante el enfriamiento. Este resultado reorientó las investigaciones a la utilización de una técnica dinámica de identificación de transformaciones como puede ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Con el objetivo de estudiar la versatilidad de este equipo, se estudiaron 6 aleaciones Al-Si con concentraciones de Si entre 0,6% y 7,1% las cuales serán utilizadas para fabricar nuevos pares de difusión U(Mo)/Al(Si). Para cada aleación, las experiencias de DSC incluyeron segmentos de calentamiento y enfriamiento controlados sucesivos a velocidades de 10°C/min y 1°C/min. Estas velocidades luego se invirtieron para poder observar posibles diferencias entre ambas curvas. A través del análisis de los datos obtenidos, se determinaron las temperaturas líquidas y eutéctica de cada aleación y una estimación de la entalpía de formación de los precipitados de Si y de la reacción eutéctica.

Palabras clave: calorimetría diferencial de barrido, aleaciones de aluminio, entalpía

Keywords: differential scanning calorimetry, aluminium alloys, enthalpy

1. Introducción

Desde el año 1978, siguiendo una política de no proliferación de armas nucleares, se promueve en el mundo el uso de elementos combustibles (EC) de bajo enriquecimiento de U para los reactores civiles de investigación y producción de radioisótopos. Las aleaciones U(Mo) en fase γ U (con 7-10 % en peso Mo), se consideraron óptimas para lograr la conversión de los reactores de alto flujo [1,2].

Los prototipos de EC dispersos que emplean aleaciones Al(Si) como matriz, mostraron resultados satisfactorios atribuidos a que habían desarrollado durante el proceso de fabricación una zona de interacción (ZI) formada por fases que contenían Si [3]. En consecuencia, el estudio de la correlación entre la concentración de Si en la matriz y su incorporación a la ZI ha cobrado un singular interés para su calificación. A partir del año 2002 investigadores de la Gerencia Materiales (CNEA) se abocaron al estudio de la

interdifusión U(Mo)/Al y U(Mo)/Al(Si). En particular, a la caracterización de las fases que forman las diferentes ZI [4-6].

Las diversas experiencias realizadas en pares de difusión U(Mo)/Al(Si) muestran que las fases que han sido identificadas formando la ZI son: U(Al,Si)₃, U₃Si₅, USi₂, USi_{2-x}, Al₂₀Mo₂U y/o Al₄₃Mo₄U₆. En algunos casos, el compuesto U₃Si₅ fue identificado asumiendo hipotéticamente un corrimiento en su parámetro de red [8-9]. Dicho corrimiento resultaría justificable si, por ejemplo, el U₃Si₅ aceptara cierto porcentaje de Al en solución. Sin embargo, a pesar de que el sistema ternario Al-Si-U ha sido estudiado en profundidad, no existen resultados experimentales al presente que permitan correlacionar el corrimiento de parámetros de red con la solubilidad de Al [7-11].

En 2014 se han iniciado trabajos cuyo objetivo es estudiar el sistema ternario Al-Si-U en el entorno de concentraciones de las fases U₃Si₅, USi₂ y USi_{2-x}. En

una primera etapa, un conjunto de 10 aleaciones de diferente concentración fueron tratadas térmicamente a 550°C y caracterizadas. La observación de agujas características de una transformación displaciva evidencia la necesidad de analizar las distintas transformaciones que ocurren durante el enfriamiento. Este resultado reorientó las investigaciones a la utilización de una técnica dinámica de identificación de transformaciones como puede ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [12,13].

Con el objetivo de estudiar la versatilidad de este equipo, se estudiaron 6 aleaciones Al-Si con concentraciones de Si entre 0,6% y 7,1% las cuales serán utilizadas para fabricar nuevos pares de difusión U(Mo)/Al(Si).

2. Metodología Experimental

Se fabricaron seis aleaciones de Al-Si cuyas concentraciones (en % en peso) fueron: Al-0,6Si; Al-2,0Si; Al-4,0Si; Al-5,2Si; Al-6,0Si y Al-7,1Si. Se utilizaron como aleantes: Si 99,95% de pureza y Al 99,99% de pureza los cuales fueron decapados y desengrasados antes de la fundición. Para el decapado de Si se utilizó un reactivo compuesto por HF/H₂O en relación ¼ y para el Al una solución acuosa de NaOH al 1%. Cada aleación fue fabricada por fundición en un horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno y un crisol de cobre bajo atmósfera de argón de alta pureza. Cada aleación (20g) se refundió 4 veces. No se observaron pérdidas significativas de material durante el proceso de fundición. Luego, las aleaciones fueron laminadas en caliente a 480°C, tratadas isotérmicamente a 550°C (4 horas) y templadas en agua con el objetivo de homogeneizar la distribución y el tamaño de los precipitados de Si. Esta condición será considerada el estado inicial de cada aleación en las experiencias de DSC.

Una vez finalizado el tratamiento isotérmico se obtuvieron muestras para DSC de, aproximadamente, 50 mg en forma de disco con diámetro aproximado de 3,8 mm a partir de una punzonadora manual. Para cada aleación, las experiencias de DSC incluyeron seis etapas: un segmento de calentamiento a velocidad constante ($V_c = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ – etapa 1) desde temperatura ambiente hasta 750°C, un segmento isotérmico a 750°C (etapa 2) y un segmento de enfriamiento a velocidad constante ($V_{enf} = -10^\circ\text{C}/\text{min}$ – etapa 3). Seguidamente, estos tres segmentos se repiten con una velocidad de $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ (etapas 4-6). En una nueva muestra de la misma aleación las experiencias se repiten invirtiendo el orden de las velocidades ensayadas ($\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido de $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$) para poder observar posibles diferencias entre ambas experiencias.

Los ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Setaram LabSys Evo. El equipo ha sido calibrado en temperatura y flujo de calor utilizando las temperaturas de fusión y las entalpías de fusión informadas para los siguientes metales puros: Ag, In, Sn, Al y Fe. Los datos “crudos” fueron analizados utilizando el programa Origin versión 8.5.1 [14]. De cada experiencia se obtuvieron resultados de temperaturas críticas como ser: temperaturas liquidus

(T_L), temperaturas solidus (T_S), temperaturas de transformación eutéctica (T_E), la entalpía de transformación correspondiente a la solidificación de la fase proeutéctica (ΔH_L) y la entalpía de transformación eutéctica (ΔH_E). Para el análisis de resultados ha sido tenido en cuenta el capítulo 3 (Análisis de curvas DTA para aleaciones binarias) de la guía práctica recomendada por el National Institute of Standards and Technology (NIST) [15].

Una vez finalizados los ensayos de DSC las muestras fueron caracterizadas para analizar su microestructura en el estado final. La caracterización se realizó mediante la técnica de microscopía óptica (MO - Olympus - BX60M). Las superficies a observar se acondicionaron mediante un pulido mecánico finalizando con pasta de diamante de 1 μm .

3. Resultados y Discusión

3.1. Temperaturas de transformación

Las aleaciones Al-2,0Si; Al-4,0Si; Al-5,2Si; Al-6,0Si y Al-7,1Si presentan durante el calentamiento dos reacciones endotérmicas y durante el enfriamiento dos reacciones exotérmicas. A modo de ejemplo se presenta en la Fig. 1 el termograma que corresponde a la aleación Al-6,0Si ensayada a velocidades $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido de $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ (etapas 4 y 6).

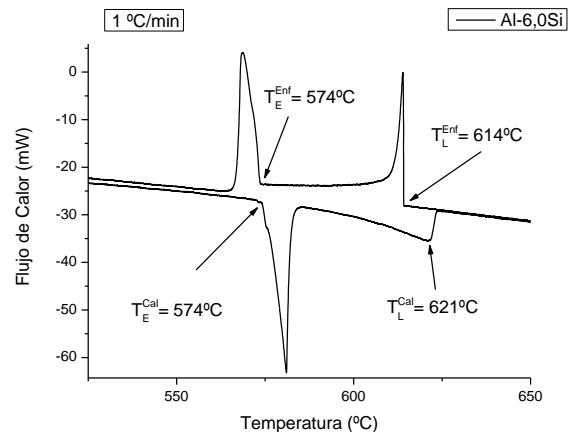


Figura 1. Termograma de la aleación Al-6,0Si ($v = \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$). Se indican las temperaturas liquidus y eutéctica.

En la figura se indican los puntos correspondientes a las temperaturas liquidus y eutéctica y el valor obtenido en cada caso. Para asociar cada pico con una transformación de fase determinada, las muestras fueron observadas al microscopio antes y después de ser ensayadas en el DSC. En este caso, las micrografías correspondientes se presentan en la Fig. 2a (estado inicial) y Fig. 2b (estado final).

Por otra parte, la aleación Al-0,6Si presenta un único pico en calentamiento/enfriamiento similar al pico asociado con la curva liquidus en la Fig. 1. En este caso, la obtención de la temperatura solidus surge del inicio del apartamiento de la línea de base (calentamiento) o el punto en que se recupera la línea de base (enfriamiento) tal como se propone en [15].

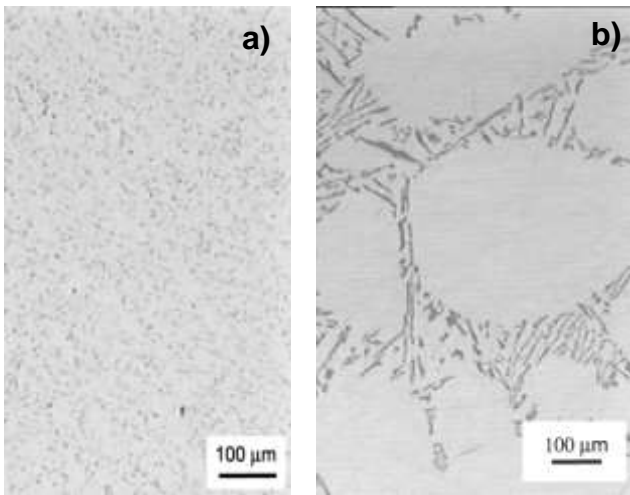


Figura 2. Aleación Al-6,0Si. a) Microestructura antes del ensayo DSC. b) Microestructura al finalizar el ensayo DSC.

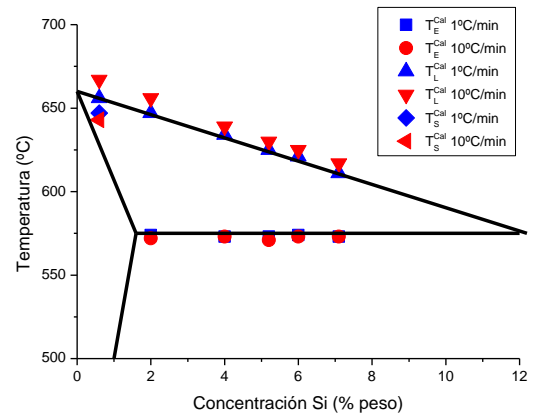


Figura 3. Diagrama temperatura vs. concentración del sistema Al-Si. Valores de T_E , T_L y T_S obtenidos del ensayo DSC durante la etapa de calentamiento.

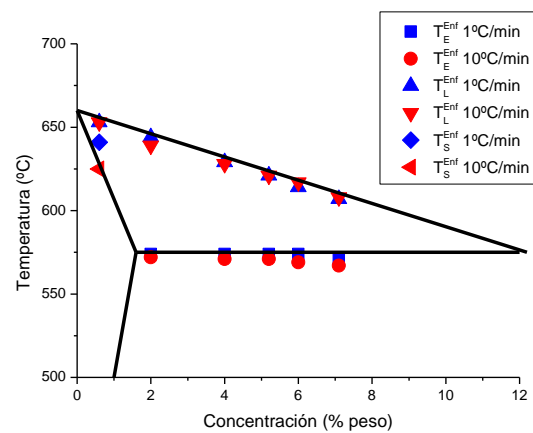


Figura 4. Diagrama temperatura vs. concentración del sistema Al-Si. Valores de T_E , T_L y T_S obtenidos del ensayo DSC durante la etapa de enfriamiento.

Los termogramas obtenidos para una misma aleación no presentan diferencias significativas al invertir el orden de las velocidades ensayadas. Es decir, los termogramas obtenidos para velocidades $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ son semejantes independientemente de si corresponden a las etapas 1 y 3 o 4 y 6 del ensayo.

La temperatura eutéctica resultó $T_E = (573 \pm 2)^\circ\text{C}$ en la mayoría de las muestras ensayadas. Sólo en el caso de $V_{\text{enf}} = -10^\circ\text{C}/\text{min}$ para las aleaciones Al-6,0Si y Al-7,1Si se obtuvo $T_E = (567 \pm 2)^\circ\text{C}$. Es decir, 6°C de sobreenfriamiento.

En cuanto a la temperatura liquidus, los resultados de las experiencias a velocidades $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ presentan una histéresis de hasta 9°C según la aleación. A velocidades $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$, dicha histéresis se duplica alcanzando valores de hasta 17°C .

El conjunto de resultados obtenidos para T_E , T_L y T_S durante la etapa de calentamiento a v_{cal} de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y $10^\circ\text{C}/\text{min}$ se presentan en un gráfico temperatura vs. concentración de Si (Fig. 3). El gráfico incluye las líneas liquidus, solidus y solvus extraídas del diagrama de equilibrio Al-Si [16]. Del mismo modo, en la Fig. 4 se presentan los resultados correspondientes a las etapas de enfriamiento.

3. 2. Entalpías de transformación

Las entalpías de transformación (ΔH) se obtienen a partir de los termogramas flujo de calor vs. tiempo de ensayo. La forma de cada termograma es similar a los de la Fig. 1 debido a que hay una relación lineal entre la temperatura y el tiempo de ensayo. Los cálculos de ΔH surgen a partir del cálculo de la integración del pico correspondiente a cada transformación. El programa [14] contiene una rutina predeterminada de deconvolución de picos para el cálculo de área de pico que sólo permite modelar libremente la línea de base. A modo de ejemplo se presentan en la Fig. 5 los resultados obtenidos para la aleación Al-6,0Si, ensayada a velocidades $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido de $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ en donde se exponen de ΔH_L y ΔH_E correspondientes al último enfriamiento (etapa 6).

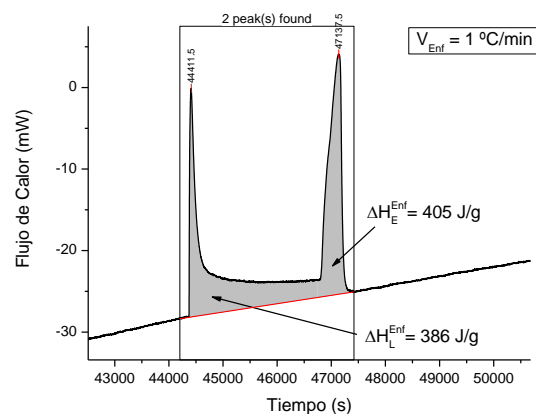


Figura 5. Termograma de la aleación Al-6,0Si ($v = -1^\circ\text{C}/\text{min}$). Se indican las entalpías de transformación ΔH_L y ΔH_E .

En principio, el área de pico arrojaría como resultado el valor de ΔH para la muestra ensayada (en Joules). Para que este resultado represente una propiedad intensiva de la transformación se debe relacionar con el porcentaje de fase transformada. En nuestro caso, obtuvimos dicho porcentaje a partir del diagrama de

equilibrio Al-Si empleando la regla de la palanca [15,16]. Es por ello que sólo presentaremos los resultados que surgen a partir de las etapas con menor velocidad de calentamiento/enfriamiento ensayadas. En la Fig. 6 se grafican los valores obtenidos de ΔH_E en función de la concentración de Si en la aleación mientras que en la Fig. 7 se grafican los resultados de ΔH_L vs. % Si.

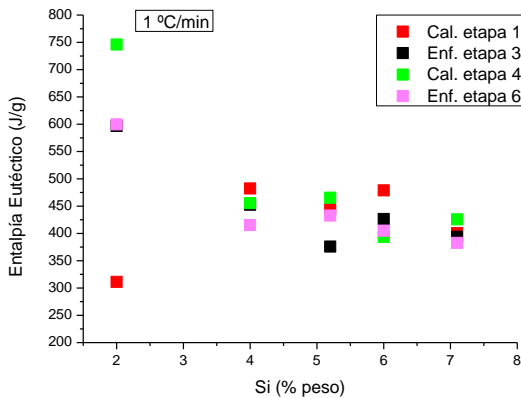


Figura 6. ΔH_E vs. %Si. Valores obtenidos del ensayo DSC a velocidades $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$.

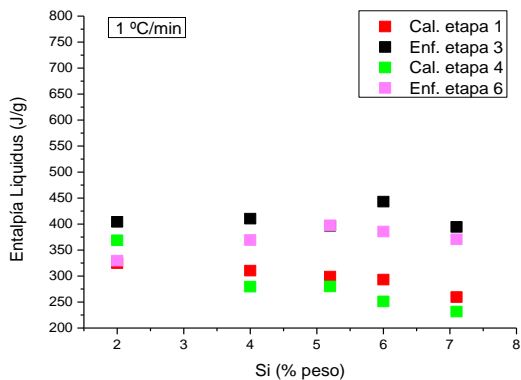


Figura 7. ΔH_L vs. %Si. Valores obtenidos del ensayo DSC a velocidades $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Es esperable que los valores de ΔH_E hubiesen resultado similares independientemente de la concentración de la aleación, del tipo de evolución (calentamiento o enfriamiento) o de la historia previa de la aleación. Los resultados presentados en la fig. 6 no permiten corroborar esta afirmación. Más aún, la dispersión en los resultados crece fuertemente para la aleación Al-2,0Si. Es decir, la de menor porcentaje de fase transformada. La dispersión en los resultados podría ser disminuida considerablemente si la fracción de fase transformada se obtuviera de manera experimental y no a partir del diagrama Al-Si.

Por otra parte, se observa en general que el valor de ΔH_L en enfriamiento es sensiblemente mayor sin importar la concentración de Si. Además, se observa una dispersión menor en los resultados.

4. Conclusiones

La utilización del calorímetro diferencial de barrido ha resultado altamente exitosa para la determinación de temperaturas de transformación en las aleaciones

estudiadas. Es esperable que esta técnica sea de gran ayuda para estudiar la estabilidad de los compuestos U_3Si_5 , USi_{2-x} y USi_2 al incorporar Al en solución y, posiblemente, la identificación de transformaciones de no-equilibrio del tipo displacivas.

Para el cálculo de las entalpías de transformación resulta indispensable obtener el porcentaje de fase transformada por otras técnicas de caracterización una vez finalizado el ensayo.

Agradecimientos

La Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a través del Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT), ha financiado parcialmente este trabajo mediante el proyecto PICT-2010-1351 "Desarrollo de combustibles U(Mo)-Al(Si) utilizables en reactores nucleares de investigación y producción de radioisótopos para uso médico".

Referencias

- [1] J. Snelgrove, G. Hofman, M. Meyer, C. T. Trybus, Wiencek. *Nucl Eng Design*. **178** (1997), 119-126.
- [2] M. K. Meyer, G. L. Hofman, S. L. Hayes, C. R. Clark, T. C. Wiencek, J. L. Snelgrove, R. V. Starin, K. H. Kim. *J. Nucl. Mater.* **304** (2002), 221-236.
- [3] D. D. Keiser Jr, A. B. Robinson, J. F. Jue, P. Medvedev, D. M. Wachs, M. R. Finlay. *J. Nucl. Mater.* **393** (2009), 311-329.
- [4] M. Mirandou, S. Balart, M. Ortiz, M. Granovsky. *J. Nucl. Mater.* **323** (2003), 29-35.
- [5] M. Mirandou, S. Aricó, M. Rosenbusch, M. Ortiz, S. Balart. L. Gribaudo, *J. Nucl. Mater.* **384** (2009) 268-273.
- [6] M. I. Mirandou, S. F. Aricó, S. N. Balart, L. M. Gribaudo. *Mater. Charact.* **60** (2009), 888-893.
- [7] A. Dwight, Report Specification, ANL, **82-14** (1982), 1-39.
- [8] F. Weitzer, M. Potel, H. Noel, P. Rogl. *J. Solid State Chem.* **111** (1994), 267-275.
- [9] G. Rafailov, I. Dahan, L. Meshi. *Acta Crystallogr.* **B70** (2014), 580-585.
- [10] P. R. Alonso, P. H. Gargano, G. H. Rubiolo. *Calphad.* **38** (2012), 117-121.
- [11] B. T. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2^o edition 3 (1996) ATM International, 3374-3375.
- [12] C. López Eckerdt, M. Mirandou, S. Aricó, *Anales SAM/CONAMET*, (2014), Trabajo 4404, 1-5.
- [13] H. K. D. H. Bhadeshia, *Differential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
- [14] OriginPro 8.5.1, OriginLab, Northampton (<http://www.originlab.com>)
- [15] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, J. H. Perepezko, Natl. Inst. Stand. Technol., Spec. Publ. 960-15, (2006), 1-90
- [16] J. L. Murray, A. J. McAlister, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5(1)** (1984), 74-84.



Estudio de las propiedades mecánicas a partir de tratamientos térmicos y deformación en una aleación de Al-Cu

M. E. Flores

ProInTec & ID, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

euge218@hotmail.com

Directores: A. L. Cozzarín, J. Lacoste

ProInTec & ID, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador: G. Álvarez, J. A. Davanzo, V. C. Pizzorno

ProInTec & ID, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia tienen un papel cada vez más importante en la industria aeroespacial. Tomando esto en cuenta, se considera fundamental el estudio de este tipo de materiales para piezas estructurales. En el presente trabajo se muestra la respuesta de una aleación de aluminio de la serie 2XXX, para comparar los efectos producidos sobre las propiedades mecánicas por la variación de los parámetros temperatura, tiempo (en los tratamientos térmicos) y deformación. Mediante una deformación en caliente se llega a espesores de 9,1 y 8 mm y luego, en frío, se lleva a ambas placas hasta 5 mm de espesor. A las mismas se las somete a diferentes tiempos de solubilizado, para posteriormente realizar envejecidos también a distintos tiempos. La evolución se puede visualizar mediante análisis metalográficos (micrografías) y ensayos mecánicos (medidas de dureza) gracias a los cuales queda de manifiesto la intensa variación de las propiedades mecánicas, obteniéndose las más altas luego de un solubilizado de 60 minutos y envejecido durante 9 horas, para la placa laminada en caliente hasta 9mm.

Palabras clave: aluminio, laminación, tratamientos térmicos, aleaciones.

Keywords: aluminum, lamination, heat treatment, alloys.

1. Introducción

El aluminio está tomando un rol cada vez más interesante como materia prima para aleaciones de alta resistencia que puedan servir para la fabricación de elementos de aeronaves. En este estudio se trabajó sobre una aleación de aluminio que tiene como aleante principal cobre. Estas aleaciones adquieren mayores propiedades mecánicas al ser tratadas térmicamente, a través de un endurecimiento por precipitación [1].

Asimismo, hay pocos autores que relacionen el porcentaje de deformación y la respuesta a tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido realizados a diferentes tiempos.

En la investigación de esta aleación se controló la evolución de su dureza promedio mediante medidas en escala Brinell, a la vez que se hicieron micrografías para observar las variaciones que sufría la misma a nivel microestructural.

2. Metodología

2.1. Material empleado

Se utilizó una aleación de aluminio con un 6,8% de cobre y alrededor de 2% de otros aleantes, entre los cuales se destacan vanadio, titanio, zirconio y manganeso.

2.2. Procedimiento aplicado

En primer lugar, se llevó a cabo la fusión del material [2]. Luego de la colada se obtuvo una placa de 27 mm

de espesor, 320 mm de largo y 120 mm de ancho. Para obtener una microestructura susceptible de ser deformada en caliente, se la sometió a un homogeneizado durante 21 horas a 520 ± 5 °C, con su posterior enfriamiento en agua a temperatura ambiente [3]. Para continuar, se calentó la placa, hasta alcanzar los 520 ± 5 °C. A partir de ello se comenzó a realizar la reducción. En función de estudios y experiencias previas, se laminó en caliente una placa hasta un espesor de 8 mm y otra placa hasta 9,1 mm y se nombraron como placa A y placa B respectivamente. Luego se realizó en ambas placas laminación en frío, hasta un espesor final de 5 mm, lo cual provoca un porcentaje de deformación en frío para la placa A de 37,5 % y para la B de 45,05 %.

Una vez obtenidas las placas, se sometieron muestras de cada una de ellas a 520 ± 5 °C por 15, 30, 45, 60 y 120 minutos respectivamente, con posterior enfriamiento en agua, logrando de esta manera el tratamiento térmico de solubilizado.

Finalmente, se estudió la respuesta al envejecido. Este tratamiento térmico se realizó durante 5, 7 y 9 horas, a 170 ± 2 °C [4].

Para poder evaluar las condiciones del material en cada estado se tomaron medidas de dureza en las piezas solubilizadas y en las posteriormente envejecidas. Para ello se utilizó un durómetro Brinell con 62,5 kg de carga y penetrador esférico de 2,5 mm de diámetro.

2. 3. Preparación de las muestras

Luego de cada proceso, se extrajo una muestra mediante la cual se observó en el microscopio óptico la microestructura de la aleación. Para ello, fue necesario preparar la muestra. En primer lugar se extrajo una parte del material, el cual se desbastó mediante lijas de diferentes granulometrías, comprendidas desde 80 a 2000. Luego se pulió en paño con pasta de diamante de 6 µm y 1 µm. Finalmente se atacó con dos reactivos, los cuales son Reagent Graff y Keller con los tiempos correspondientes según el proceso al que fueron sometidas. Todas las micrografías observadas respetan el citado procedimiento.

Tabla 1. Composición de Reagent Graff.

Componente	Cantidad
Cr ₂ O ₃	3 gr
H ₂ O	84 ml
HF	0.5 ml
HNO ₃	15.5 ml

Tabla 2. Composición de Keller.

Componente	Cantidad [ml]
HCl	15
H ₂ O	50
HF	10
HNO ₃	25

3. Resultados y Discusión

En primer lugar se observaron las muestras en condición de colada (Fig 1A y Fig 1B) y luego de realizarle el homogeneizado durante 21 horas a 520 ± 5 °C, se observó la disolución de la segunda fase (Al₂Cu) [4] ubicada en el límite de grano.

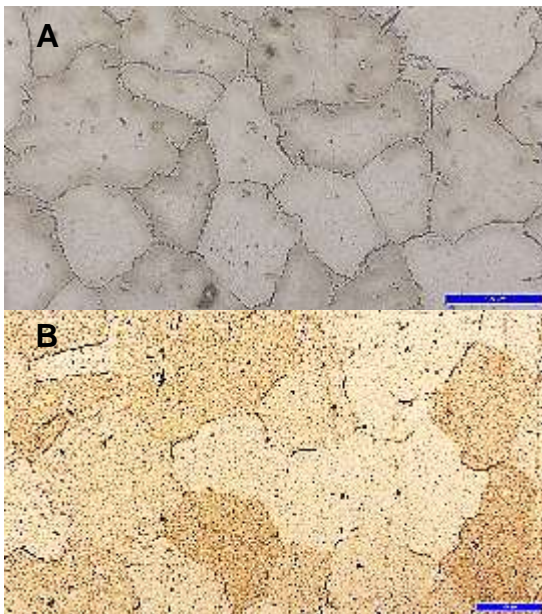


Figura 1.A. Muestra de colada. **B.** Muestra homogeneizada. Aumento 20 x.

Luego de la laminación en caliente se obtuvieron las micrografías que se muestran en la Figura 2, en las

cuales se observan granos deformados en la dirección de laminación del material.

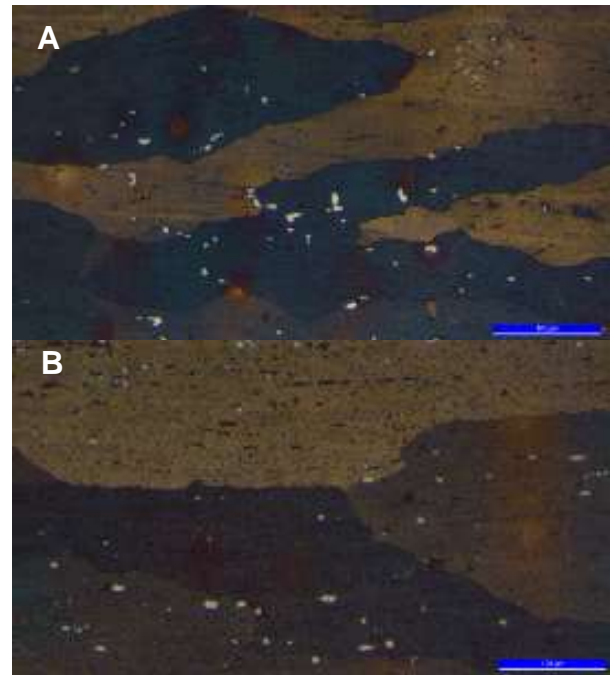


Figura 2.A. Muestra de placa A. **B.** Muestra de placa B. Aumento 20 x.

Para continuar se realizó la laminación en frío obteniéndose la microestructura mostrada en la Figura 3.

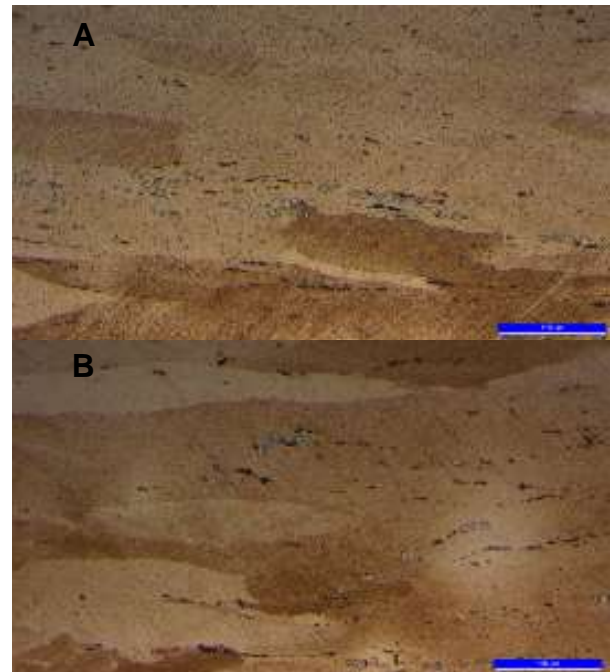


Figura 3.A. Muestra de placa A laminada en frío hasta 5 mm. **B.** Muestra de placa B laminada en frío hasta 5 mm. Aumento 20 x.

Los solubilizados se realizaron a las muestras de las placas A y B con posterior enfriamiento en agua, su resultado puede observarse en las Figura4, para la

placa A, mientras que en la Figura 5 se muestran las microestructuras obtenidas a partir de la placa B.

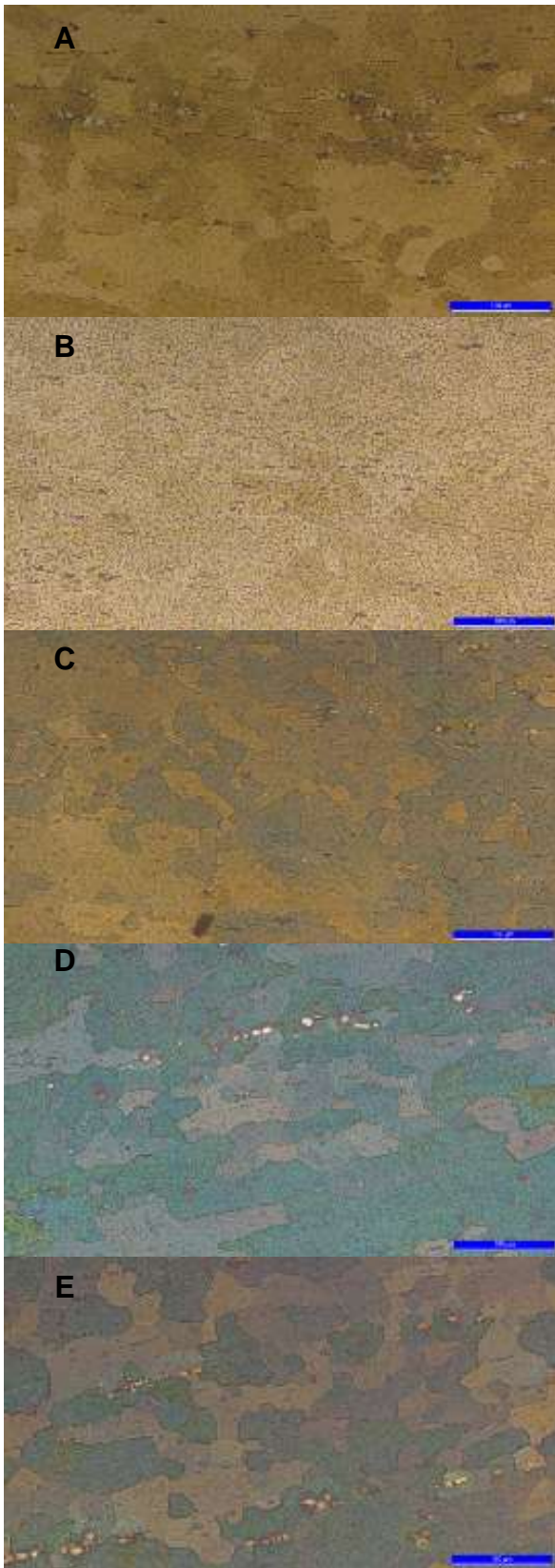


Figura 4. Placa laminada en caliente hasta 8 mm y en frío hasta 5 mm, con solubilizado: **A.** 15 min. **B.** 30 min. **C.** 45 min. **D.** 60 min. **E.** 120 min. Aumento 20 x.

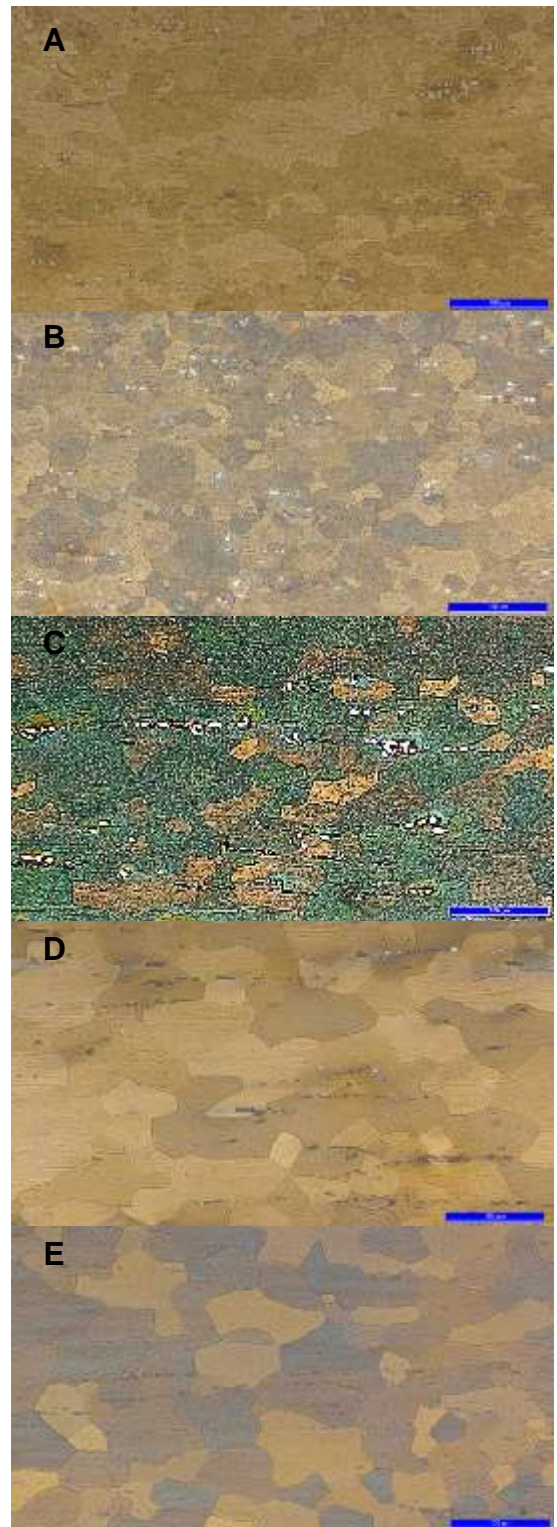


Figura 5. Placa laminada en caliente hasta 9 mm y en frío hasta 5 mm, con solubilizado: **A.** 15 min. **B.** 30 min. **C.** 45 min. **D.** 60 min. **E.** 120 min. Aumento 20 x.

Como puede observarse en las figuras anteriores, el material en estudio recrystaliza rápidamente ya que en las primeras micrografías se observa un grano equiaxiado si se los compara con aquellos deformados plásticamente en frío. Por otro lado, no se observa diferencia entre las muestras tratadas térmicamente entre 60 y 120 minutos.

En la Figura 6 se pueden observar las medidas de dureza Brinell promedio luego del solubilizado en ambas placas.

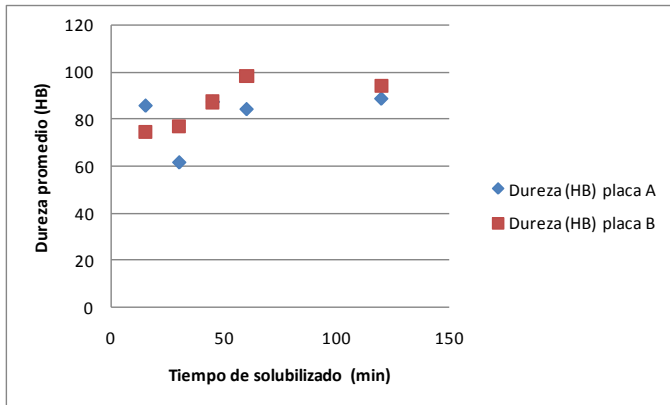


Figura 6. Medidas de dureza promedio para los diferentes tiempos de solubilizados para las placa A y B.

Finalmente se realizó el envejecido de las placas A y B, se obtuvieron los resultados de dureza promedio que se pueden observar en las Figuras 7 y 8.

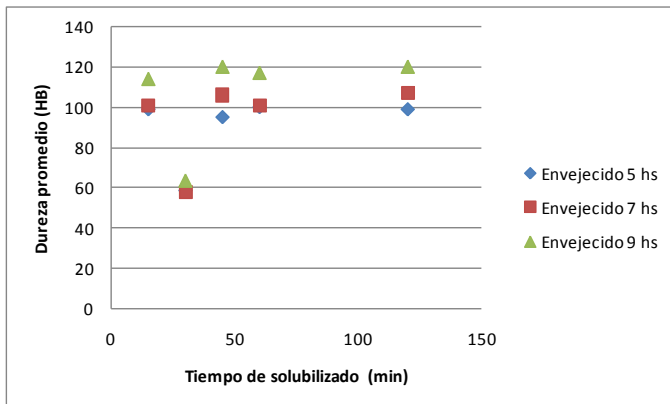


Figura 7. Medidas de dureza promedio luego de los envejecidos para las muestras provenientes de la placa A.

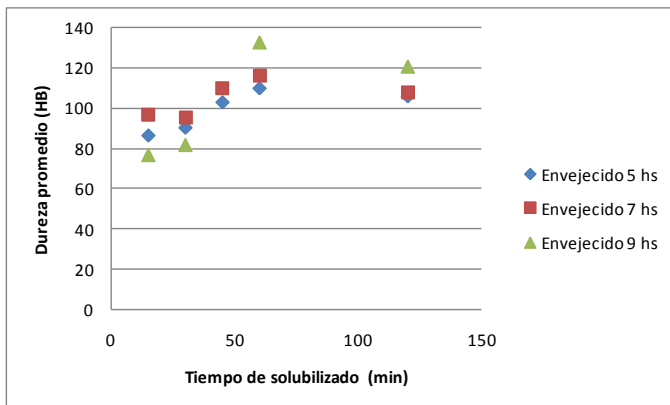


Figura 8. Medidas de dureza promedio luego de los envejecidos para las muestras provenientes de la placa B.

En las figuras anteriores se denota un aumento de la dureza promedio si se comparan con la Figura 6, este incremento se asocia al efecto que ejercen los

precipitados de segunda fase (Al_2Cu) en la matriz de aluminio.

Por otro lado, la placa A tiene una deformación en frío inferior a la placa B, lo que le origina una dureza promedio inferior ya que esta influencia se mantiene a nivel microestructural durante todo el procesado posterior, quedando por debajo de la muestra B.

4. Conclusiones

Si bien este trabajo se enmarca en un proyecto de mayor amplitud y, es por ello, que se trabaja con espesores predeterminados se puede afirmar:

1. Con las deformaciones en frío realizadas, y posteriores solubilizados a $520 \pm 5 \text{ }^\circ C$, se obtiene la recristalización completa del material hasta con los menores tiempos empleados.
2. No se observa un crecimiento de grano excesivo en ninguna de las placas estudiadas al incrementar los tiempos del solubilizado. Esto puede asociarse a que la aleación en estudio tiene elementos aleantes en solución que actúan de anclaje al crecimiento de grano. Esta última característica es beneficiosa ya que al poder realizar solubilizados de mayor tiempo se garantiza poder retener en solución más cantidad de Al_2Cu que es la fase endurecedora de esta aleación.
3. Analizando el material al final de todos los tratamientos termomecánicos efectuados se concluye que las mejores propiedades mecánicas fueron obtenidas a partir de la placa B (placa con mayor deformación plástica en frío), con un solubilizado de 60 minutos a $520 \pm 5 \text{ }^\circ C$, y posterior enfriamiento en agua, con envejecido de 9 horas, alcanzando un valor de dureza promedio de 133 HB.
4. Se destaca que no se observan cambios, tanto a nivel microestructural como de propiedades mecánicas, entre los solubilizados de 60 y 120 minutos, por lo cual se recomienda, por cuestiones principalmente de costos, realizar el tratamiento de menor tiempo entre ambos.
5. Con los envejecidos las durezas promedio aumentan entre un 10 y un 40%.

Bibliografía

- [1] J. H. Adams, M. Ammons, y otros. En *ASM Handbook* Vol. 2, ASM International, 2da. Edición (1992).
- [2] R. Menezes Nunes, G. J. Abbaschian, y otros. En *ASM Handbook* Vol. 15, ASM International, 2da. Edición (1992).
- [3] R. Menezes Nunes, T. Arai, y otros. En *ASM Handbook* Vol. 4, ASM International, 1ra. Edición (1991).
- [4] G. E. Totten, D. S. MacKenzie, En *Handbook of Aluminum* Vol. 1. "Physical, metallurgy and processes". Marcel Dekker Inc., 10ma Edición (2003).



Fallas por Corrosión Electroquímica en O&G.

M. C. Pagliaricci

Y-TEC (YPF Tecnología S.A.) Ensenada, Argentina

maria.c.pagliaricci@ypftecnologia.com

Director: G. Carfi

Y-TEC (YPF Tecnología S.A.) Ensenada, Argentina

Grupo Colaborador: Ingeniería de Materiales - Gerencia Upstream

Y-TEC (YPF Tecnología S.A.) Ensenada, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones.

Resumen

La producción de petróleo y gas constituye un proceso complejo, debiendo lidiar con fenómenos de deterioro de integridad de instalaciones, y donde la corrosión representa un desafío. Los costos asociados a la pérdida de producción, en término de reparaciones o reemplazo de componentes afectados por la corrosión son importantes, estimándose representan el 3% del PBI de un país. El control de la corrosión mediante selección correcta de materiales, uso de recubrimientos anticorrosivos, implementación de sistemas de protección catódica, o dosificación de inhibidores han evolucionado hasta convertirse en una especialidad, dando lugar a la aparición de profesionales dedicados y empresas de servicios enfocadas a esta área. En particular, una correcta evaluación de las fallas ocasionadas por corrosión electroquímica, es una de las herramientas para implementar planes de mitigación y control efectivos.

El objetivo de este trabajo es presentar la metodología de análisis de falla por corrosión electroquímica en acero al carbono, utilizada en Y-TEC para identificar de manera sistemática las causas principales. La metodología de referencia, involucra el análisis visual, microscopía óptica y de barrido electrónico de las muestras metálicas afectadas; caracterización de los productos de corrosión por difracción y fluorescencia de rayos X; ensayos del componente metálico: composición química, propiedades mecánicas y metalográficas; análisis físico-químico y microbiológico del fluido interviniente; e información y evaluación de uso del componente. Adicionalmente, se implementan ensayos electroquímicos específicos y simulación por software. Este modelo de trabajo sistemático, para conducir análisis de falla asociados a corrosión electroquímica en materiales de acero al carbono utilizados en la producción de Gas y Petróleo, ha permitido identificar de manera eficaz las principales causas de falla y elaborar recomendaciones adecuadas para garantizar la integridad de las instalaciones.

Palabras clave: corrosión, electroquímica, acero al carbono, falla, petróleo.

Keywords: corrosion, electrochemistry, steel, failure, oil.

1. Introducción

Una falla en un componente de acero al carbono en instalaciones de Petróleo y Gas (O&G) es un evento siempre indeseable. Las consecuencias que genera en la integridad de la instalación, afecta la seguridad de las personas y el medio ambiente, más allá del costo económico asociado.

El proceso de análisis de falla tiene como objetivo determinar el mecanismo involucrado y la causa raíz que lo ocasionó, para luego tomar acciones preventivas que eviten la reincidencia.

Los principios de este proceso son básicamente los siguientes: preservación de la muestra del componente dañado, realización de ensayos no destructivos y destructivos, recolección de la información necesaria asociada al evento de falla, determinación de la causa raíz, evitando emitir conclusiones previas al análisis de todos estos datos de manera conjunta, incluyendo resultados de los ensayos realizados [1].

Los mecanismos de corrosión electroquímicos desarrollados en la literatura, incluyen una galería fotográfica de manifestaciones de corrosión que

describen apariencias y morfologías de los mismos en diferentes componentes de instalaciones del O&G.

Esta información permite llevar a cabo un análisis preliminar del o de los mecanismos de corrosión por comparación con inspección visual del componente fallado [2].

Esta técnica es válida pero insuficiente para distinguir el mecanismo de corrosión presente, ya que se requiere más evidencias para justificar un fenómeno que involucra un gran número de variables asociadas con el material, el diseño del componente y las condiciones del sistema analizado [3][4].

Mediante búsqueda bibliográfica se obtienen antecedentes y probabilidades de aparición de los mecanismos de corrosión electroquímica más comunes en instalaciones de O&G, destacándose: corrosión por CO₂, corrosión por H₂S, corrosión inducida por microorganismos (MIC), corrosión galvánica entre materiales disímiles y desgaste por corrosión-erosión [5] [6].

2. Metodología

La metodología expuesta en este trabajo permite conducir el análisis de falla de componentes de acero al carbono que presenten daños en instalaciones de upstream en O&G: pozos productores, pozos inyectoros, operaciones de perforación e instalaciones de superficie, asociados con mecanismos de corrosión electroquímica. El procedimiento involucra las siguientes etapas:

2.1. Búsqueda de evidencias para justificar mecanismo de falla.

En esta etapa se deben buscar evidencias del mecanismo de falla en el componente afectado. Para ello se llevan adelante los siguientes pasos:

1. Preservar muestra de manera que las condiciones originales no se ven alteradas y no sea afectada por las condiciones o el manipuleo.
2. Identificar en la muestra la dirección del flujo y ubicación de la falla: profundidad, posición en sección circular de tuberías, etc.
3. Relevamiento de las dimensiones y características constitutivas del material en cuestión a la luz de la norma de diseño aplicable.
4. Limpieza de la superficie para eliminar resto de fluido circulante, reservando los sólidos y/o las soluciones resultantes de la limpieza para:
 - a. Evaluar la profundidad y extensión superficial del daño en el metal.
 - b. Identificar los productos de corrosión y o depósitos asociados al mismo.
5. Corte de la muestra sin afectación de la microestructura.

2.2. Conducción de investigación de campo

En esta instancia se realiza la búsqueda de información del entorno y condiciones de operación de la instalación donde falló el componente. Para ello se recaba información de los siguientes puntos:

1. Plano del componente a analizar y del sistema al que pertenece.
2. Condiciones operativas del equipo durante la falla, históricos y ventana operativa.
3. Condiciones y antecedentes de diseño del equipo o componente, información del fabricante, especificaciones, normativa aplicable y certificado de material.
4. Prácticas operativas de instalación, manipuleo y estibado.
5. Antecedentes de inspección y tiempo de servicio del componente [7].
6. Datos del medio circundante: análisis físico-químico y microbiológico.
7. Datos de instalaciones de protección contra la corrosión (protección catódica, tratamientos químicos y revestimientos).
8. Histórico de fallas similares en el equipo o equipos semejantes.

2.3. Análisis de Laboratorio

En esta fase del proceso se llevan a cabo ensayos de diferentes niveles de complejidad en el material afectado: composición química y propiedades del material base, superficie dañada y productos de corrosión generados [8]. Se detalla la secuencia del protocolo de ensayo usualmente empleado:

- a. Análisis de caracterización del material base: composición química, propiedades mecánicas y metalografía.
- b. Análisis de la superficie afectada:
 1. Análisis visual para identificar apariencia y morfología con registro fotográfico.
 2. Análisis microscópico en equipamiento óptico 500X, para caracterizar la microestructura del metal o aleación con su correspondiente registro.
 3. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) para identificación de topografía, combinado con microanálisis semicuantitativo de los elementos presentes por fluorescencia de rayos X (EDAX).
- c. Análisis de producto de corrosión generados, mediante difracción de rayos X para identificar fases cristalinas, y fluorescencia de rayos X para identificar compuestos predominantes.
- d. Análisis electroquímicos para evaluar corrosión galvánica en materiales disímiles en contacto, cuantificando diferencia de potencial del circuito respecto a un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y registro de corriente galvánica resultante.

2.4. Análisis de información de campo: empleo de modelos y normas.

Los mecanismos de corrosión poseen características críticas que identifican su aparición o preponderancia, para determinados rangos de trabajo. Los siguientes puntos fueron evaluados:

- a. Análisis de severidad del medio de acuerdo a NACE-MR0175 [9].
- b. Análisis de influencia de velocidad del fluido mediante el cálculo de velocidad crítica, a la cual se pudiese generar corrosión erosión superficial.
- c. Análisis del potencial incrustante del agua en fluidos de producción con alto corte de agua, mediante modelos termodinámicos. Método Oddo-Tomson, Software DownHole Rx Laboratory y evaluación de factores dinámicos en la precipitación.

2.5. Análisis de resultados.

Finalmente, se lleva a cabo el análisis de todas las evidencias obtenidas, en búsqueda del mecanismo corrosivo predominante, en el contexto de la determinación de la causa raíz de la falla. La Figura 1 muestra un resumen de la metodología desarrollada.

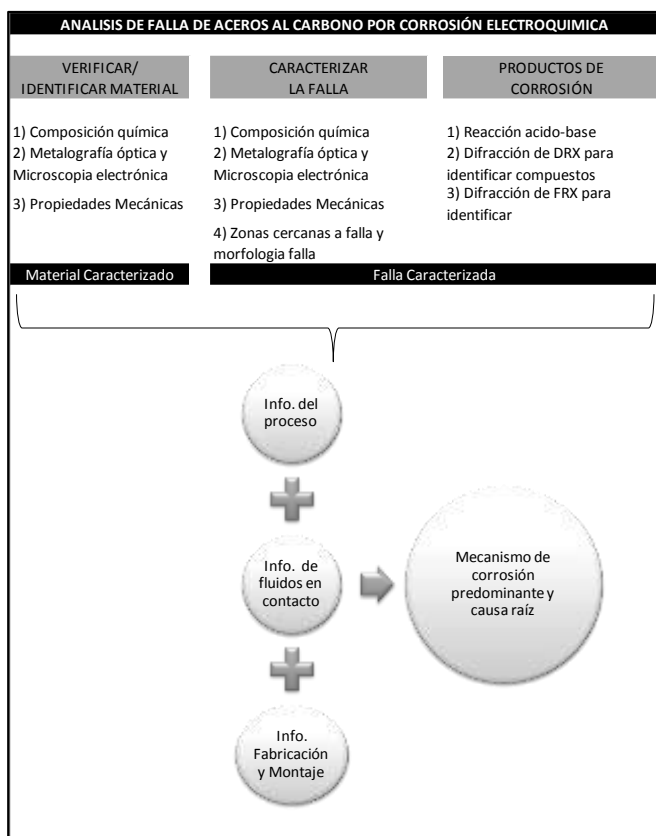


Figura 1. Esquema de metodología del análisis de falla de aceros al carbono por corrosión electroquímica.

3. Resultados y Discusión

La metodología de análisis de falla empleada permite determinar, no sólo el mecanismo corrosivo involucrado, sino también la causa raíz responsable del evento. Esta herramienta propone un análisis de las evidencias disponibles, claro e imparcial.

El proceso de corrosión de un material es el resultado de la interacción de un componente con el ambiente en que opera. Esta interacción debe describirse en términos químicos, electroquímicos, microbiológicos, metalúrgicos y condiciones de operación resultando una tarea interdisciplinaria que hace posible obtener una explicación objetiva del origen de la falla y su mitigación.

La información relevada permite caracterizar el estado de la instalación y sus componentes en condiciones de operación, aun cuando la misma no puede ser inspeccionada por dificultad de acceso o monitoreo por falta de equipamiento específico.

Para lograr la implementación efectiva de la metodología propuesta, se desarrollaron procedimientos específicos de preservación y preparación de muestras para su análisis en laboratorio, seleccionando la práctica operativa que minimice la pérdida de evidencias, en particular de los productos de corrosión generados, tal como se muestra en la Figura 2, el resultado de análisis de difracción de rayos X de solventes de lavado de muestras dañadas por corrosión de H₂S. La merma de FeS (Sulfuros de Hierro) en los lavados es despreciable y comparativamente la mayor área corresponde al lavado con xileno por ultrasonido.

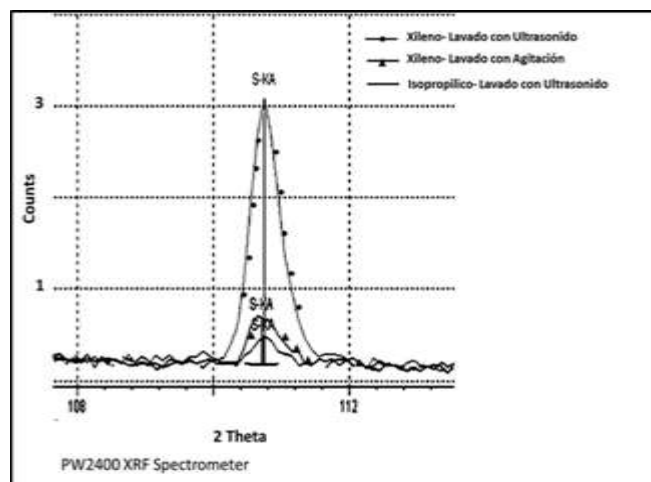


Figura 2. Resultado de análisis de difracción de rayos X de solventes de lavado de muestras dañadas por corrosión de H₂S.

La utilización de modelos matemáticos o de correlaciones empíricas de validación de fenómenos existentes, permite evaluar correctamente las variables indirectas asociadas a las fallas por corrosión.

La preponderancia de un mecanismo de corrosión por sobre otro es difícil de cuantificar. Los ensayos electroquímicos permiten resolver este punto simulando, en condiciones representativas, las reacciones electroquímicas involucradas, incluyendo variables fluidodinámicas. Un ejemplo de esta práctica, es la medición de corrosión galvánica entre dos materiales de acero al carbono con diferente composición química, que se hallan en contacto como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química aceros en sistema de varilla de bombeo.

Elemento	Varilla %M	Cupla %M
C	0.36	0.28
Mn	1.11	0.75
Si	0.23	0.20
P	0.017	0.015
S	0.015	0.012
Cr	0.7	0.44
Ni	0.02	0.48
Mo	0.25	0.16
V	0.045	-
Nb	0.03	-
Al	0.010	-
Cu	0.13	-

En este caso, los ensayos de corrosión galvánica entre cupla y varilla demostraron que, la varilla se comporta como ánodo y la cupla como cátodo. No obstante, en el caso concreto de falla analizado la cupla resultó el componente afectado y la interfase de contacto no presentaba desgaste alguno. De esta manera, fue posible descartar el mecanismo de corrosión galvánica como causa de falla, poniendo en evidencia corrosión por CO₂. Esta conclusión se sustentó con el análisis de

difracción de rayos X de los productos de corrosión depositados en la superficie de la cupla desgastada, como se observa en la Figura 3, el resultado de análisis de difracción de rayos X de producto de corrosión en cupla, con identificación de picos compatibles con la presencia de Siderita (S) FeCO_3 resultante de la corrosión por CO_2 .

[8] ASM Handbook Committee, en *Handbook ASM International Materials Characterization, Volumen 10*, (1986).

[9] International standard ASI/NACE, *MR0175/ISO 15156-3*, (2009).

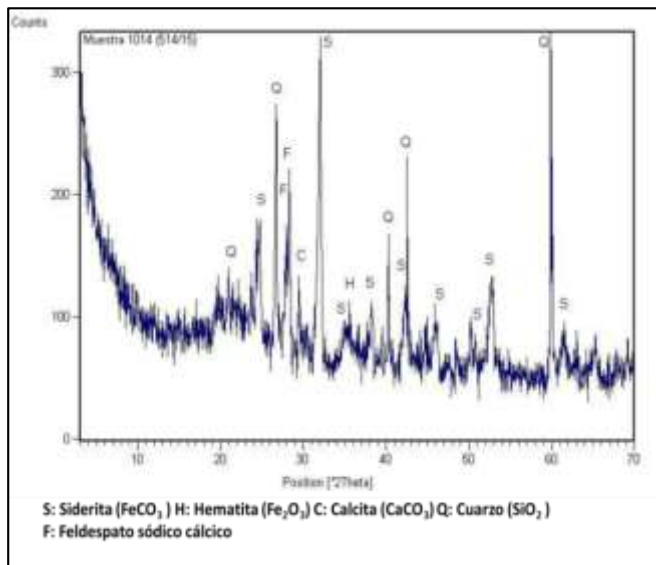


Figura 3. Resultado de análisis de difracción de rayos X de producto de corrosión en cupla.

4. Conclusiones

La implementación de esta práctica de análisis de falla permite interpretar de manera objetiva los mecanismos de corrosión electroquímicos responsables de fallas en componentes de acero al carbono en O&G.

Este es el punto que marca el inicio de un correcto diseño de planes de mitigación en las instalaciones de O&G.

Agradecimientos

Grupo Ingeniería de Materiales de Upstream Y-TEC.

Laboratorio de Métodos Analíticos Y-TEC.

En especial a Guillermo Carfi, Alberto Keitelman, Ángel Vico y Pablo Cirimello.

Referencias

[1] ASM Handbook Committee, en *Handbook ASM International Failure Analysis and Prevention, Volumen 11*, (2002).

[2] E. Durning, *Corrosion Atlas*, 3ra. Edición, Elsevier (1997).

[3] ASM Handbook Committee, en *Handbook ASM International Corrosion, Volumen 13*, 9na. Edición (1987).

[4] ASM Handbook Committee, en *Handbook ASM International Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection Volumen 13a*, (2003).

[5] R. Eckert, *Field Guide for Investigating Internal Corrosion of Pipelines*, NACE International (2003).

[6] S. Papavinasam, *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, Elsevier (2014).

[7] International standard ASI/NACE, *SP0775*, (2013).



Resistencia a la fatiga de aceros Dual Phase (DP750) soldados por GMAW y PAW

T. Bonello

GTSyCM3, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

tomas_bonello22@hotmail.com

Director: H. G. Svoboda

GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
CONICET, Buenos Aires, Argentina. hsvobod@fi.uba.ar

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Los aceros Dual Phase (DP) se han convertido en el último tiempo en una alternativa para la disminución de peso en elementos estructurales de automóviles. Están constituidos por una matriz de ferrita con islas de martensita y presentan una elevada resistencia mecánica (600-1000 MPa), alta ductilidad, buena conformabilidad y soldabilidad. Entre los procesos de soldadura empleados en la industria automotriz, el proceso GMAW es uno de los más utilizados. Por otra parte el proceso PAW presenta ventajas como la ausencia de material de aporte y de refuerzo. Asimismo, la vida a la fatiga de las uniones soldadas es un aspecto fundamental en este tipo de aplicaciones. El objetivo de este trabajo fue evaluar comparativamente la resistencia a la fatiga de uniones soldadas mediante los procesos GMAW-CSC y PAW de un acero DP de 750 MPa. Se soldaron probetas de 100x100 mm mediante los procesos mencionados y sobre las uniones soldadas obtenidas se realizó la caracterización macro y microestructural, perfiles de microdureza y ensayo de tracción. Se estimaron los valores del factor de concentraciones de tensiones asociado al cordón de soldadura en el proceso GMAW-CSC. Finalmente se realizaron ensayos de fatiga obteniéndose las curvas σ_a-N_f , para ambos procesos. Los perfiles de microdureza muestran una zona de dureza mínima asociada a la zona de revenido a alta temperatura de la martensita. Se observó que las probetas soldadas con PAW presentaron una vida a la fatiga significativamente superior a las correspondientes del proceso GMAW-CSC, asociado principalmente a la concentración de tensiones que genera el talón del cordón en este último proceso. Se desarrolló un FEM que permite predecir ubicación y tensión de falla por fatiga.

Palabras clave: aceros Dual-Phase, soldadura, fatiga, concentrador de tensiones, microestructura.

Keywords: Dual-Phase steels, welding, fatigue, stress raiser, microstructure.

1. Introducción

En los últimos años han tenido lugar numerosos desarrollos relacionados con la tecnología y fabricación de nuevos aceros vinculados con la disminución de peso y aumento de la seguridad de vehículos. En este sentido los Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS) han capturado la mayor atención [1,2]. Dentro de los AHSS se encuentran los aceros denominados *Dual Phase* (DP). Dichos aceros, consisten en una matriz ferrítica con fracciones variables de martensita de alta dureza. La fracción de esta última aumenta con el aumento de la resistencia deseada del acero. La matriz ferrítica blanda es generalmente continua, proveyendo una excelente ductilidad. Estos aceros se aplican en partes estructurales de automóviles, presentando una alta resistencia mecánica del orden de 600 a 1000 MPa, manteniendo una muy buena conformabilidad y alargamiento a rotura. Por otro lado, la soldabilidad de estos materiales es un aspecto clave en cuanto a sus aplicaciones especialmente en relación a los procesos de soldadura por arco eléctrico con alambre macizo y protección gaseosa (GMAW), soldadura Láser (LW) y soldadura por resistencia de punto (RSW), de gran aplicación en la industria automotriz. En los últimos años se ha desarrollado una variante del proceso GMAW denominado Corto Circuito

Controlado (CSC) el que disminuye el nivel de salpicaduras y es adecuado para espesores finos, afectando también la geometría del cordón. El ciclo térmico introducido por la soldadura, modifica la estructura ferrítico-martensítica original, generando variaciones de las propiedades en la Zona Afectada por el Calor (ZAC) [5,6]. En las zonas que alcanzan temperaturas algo menores a la temperatura crítica inferior (Ac_1) se produce el revenido de la martensita generándose una microestructura consistente en ferrita y carburos de baja dureza [7], por lo que las propiedades en tracción de las uniones soldadas de aceros DP se ven disminuidas [8]. Por otro lado el proceso de soldadura Plasma (PAW) presenta ventajas en comparación con otros procesos de soldadura por arco eléctrico como la posibilidad de soldar sin material de aporte. La vida a la fatiga de uniones soldadas es un aspecto de gran relevancia en elementos estructurales, en particular, de automóviles. Sin embargo son escasos los estudios realizados sobre la vida a la fatiga de uniones soldadas de aceros DP mediante diversos procesos. El objetivo del presente trabajo fue estudiar la vida a la fatiga de uniones soldadas de aceros DP750 en chapa fina, obtenidas mediante los procesos GMAW-CSC y PAW.

2. Metodología

El material empleado en el presente trabajo fue una chapa de 1,6 mm de espesor de acero microaleado al Ti-Nb. En la Tabla 1 se muestra la composición química determinada sobre el material empleado.

Tabla 1. Composición química (wt%)

C	Mn	Si	P	S	Ti	Nb
0.1	1.16	0.1	0.015	0.002	0.021	0.043

Para la obtención del acero DP750 a partir del material base (MB) mencionado se realizaron, sobre muestras de 100x50 mm, tratamientos térmicos intercríticos a 805°C durante 3 minutos, seguidos de un enfriamiento al agua. Los parámetros del tratamiento térmico fueron seleccionados a fin de obtener una fracción de martensita del 50% [1], y surgen de trabajos anteriores de los autores [7]. Sobre cortes longitudinales de las muestras tratadas se realizó la caracterización microestructural mediante microscopía óptica (LM) y electrónica de barrido (SEM), se cuantificó la fracción de fase martensítica mediante análisis de imágenes, se determinó la microdureza Vickers (1Kg) y se realizó un ensayo de tracción empleando una probeta del tipo ASTM E8M. Asimismo se mecanizaron probetas para ensayos de fatiga del MB, como referencia comparativa.

Con las muestras de aceros DP obtenidas se realizaron juntas soldadas a tope de 100x100 mm, mediante el proceso GMAW en el modo operativo CSC y por el proceso PAW, ambos en forma mecanizada. En la Tabla 2 los parámetros empleados en cada caso.

Tabla 2. Parámetros de soldadura empleados.

Proceso	V (V)	I (A)	Vel (cm/min)	Dp-p (mm)	HI (KJ/mm)
GMAW	20	88	49	12	0.21
PAW	14	85	40	2	0.18

Para GMAW se utilizaron un electrodo ER70S6 de 0.9 mm de diámetro y como gas de protección Ar-20%CO₂, con un caudal de 18 L/min. Asimismo, se empleó un respaldo de aluminio de 5mm. Para el caso de PAW se emplearon como gas de protección Ar-10%H₂ y como gas de plasma Ar, con caudales de 20 y 1 L/min, respectivamente. El retroceso del electrodo fue de 1 mm, el ángulo de la punta de 40° y el diámetro del orificio de 2 mm. Se buscó emplear condiciones de soldadura similares, priorizando una buena condición operativa.

Sobre las uniones soldadas obtenidas mediante ambos procesos se extrajeron muestras que se caracterizaron macro y microestructuralmente. Se realizaron perfiles de microdureza Vickers (1Kg) sobre la línea media del espesor. Se analizó la evolución microestructural mediante LM y SEM. Asimismo, se mecanizaron y ensayaron probetas de tracción transversales. Por último, se mecanizaron probetas para el ensayo de fatiga transversales y sobre cada una de las probetas GMAW-CSC se determinó el radio y el ángulo de los cuatro talones a partir de los que se calculó el K_t.

A fin de analizar la vida a la fatiga de las uniones soldadas de aceros DP750 obtenidas para ambos procesos se efectuaron ensayos de fatiga del tipo

flexión pulsante (R=0.1) en cuatro puntos a una frecuencia de 25 Hz. El criterio de vida infinita adoptado fue de 10⁷ ciclos. Las diferentes probetas fueron ensayadas a diferentes niveles de carga, colocando la probeta de cara en el lado de tracción, a fin de construir la curva σ_a-N_f . Sobre las muestras ensayadas se realizó una observación de las superficies de fractura mediante LM y SEM. Asimismo se realizaron cortes metalográficos para observar los caminos de propagación del frente de fractura mediante SEM. Con el fin de ampliar el análisis del comportamiento de las uniones soldadas obtenidas, se llevó a cabo un análisis por elementos finitos (FEA) mediante el uso de la solución estática no lineal de *ADINA R&D, Inc.* Para tal fin se desarrolló un modelo de elementos finitos (FEM) 3D, considerando no linealidades del material y geométricas. El mismo fue utilizado para simular el ensayo de tracción realizado a cada tipo de unión, y de este modo validarlo para ser luego utilizado bajo la geometría de cargas de flexión en 4 puntos. En la Fig. 1 se muestran los FEM correspondientes a una probeta GMAW-CSC (a) de tracción y (b) fatiga.

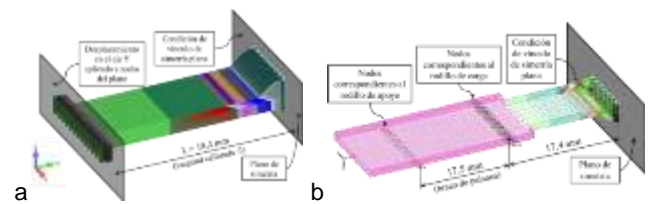


Figura 1. Modelos FEM para simulación de: a-ensayo de tracción y b-ensayo de fatiga.

El material de la junta fue dividido en: MB, material base revenido, zona subcrítica, zona intercrítica, zona recristalizada de grano fino, zona recristalizada de grano grueso y metal de soldadura. El proceso de modelado de las regiones mencionadas se alimentó de los resultados del ensayo de tracción del MB, el perfil de microdureza, la longitud de las subzonas de las uniones soldadas obtenidas y la geometría del cordón de soldadura obtenida mediante la caracterización dimensional descripta.

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 2 se observan imágenes de la microestructura obtenida del acero DP. La estructura está compuesta por ferrita y martensita, con un tamaño de grano ferrítico de alrededor de 10 μ m.

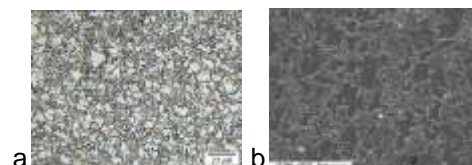


Figura 2. Microestructura del acero DP750: a-LM, b-SEM.

La fracción de martensita cuantificada fue de 52% \pm 5, la dureza Vickers fue de HV=230 \pm 15, el límite 0.2% fue de $\sigma_{0.2}$ =500 MPa, la resistencia a la tracción σ_{UTS} =773 MPa y el alargamiento a rotura A=17%. El

material supero los 750 MPa de resistencia buscada, con un buen alargamiento a rotura.

En la Fig. 3 se observan macrografías de cortes transversales de probetas soldadas mediante los procesos analizados. En todos los casos no se observan defectos.

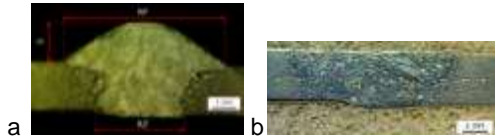


Figura 3. Macrografías: a-GMAW CSC; b-PAW.

En la Fig. 4 se muestran las microestructuras obtenidas en las distintas zonas de la probeta soldada GMAW-CSC, siendo similar lo observado para PAW. Puede verse la evolución microestructural de acuerdo a las temperaturas máx. alcanzadas. Desde el MB para la zona más alejada del cordón se tiene el Metal Base Revenido (MBR), donde se aprecia el revenido de la martensita original del DP. Luego se observa una Zona Subcrítica (ZSC) donde se tiene un revenido a alta temperatura lo que produce una estructura de ferrita con carburos, seguida de una zona de recristalización parcial o Zona Intercrítica (ZIC). Más cerca de la línea de fusión se observa la Zona Recristalizada Fina (ZRf) donde se tiene un refinamiento del tamaño de grano ferrítico y carburos precipitados. Posteriormente se observa una transición hacia la Zona Recristalizada Gruesa (ZRG), observándose el crecimiento de grano y la presencia de fases ferríticas con segundas fases. Finalmente se observa la estructura de granos columnares propia del Metal de Soldadura (MS) con fases ferríticas en su interior.



Figura 4. Microestructuras de un DP750 soldada GMAW-CSC: a-MBR, b-ZSC, c-MS.

Del análisis dimensional del talón del cordón en la probeta GMAW-CSC, el valor de radio obtenido fue de 0.07+/-0.03 mm y del ángulo de 49°+36/-14. Con estos valores se calculó el Kt promedio [9] alcanzando 2.41+/-0.2.

En la Fig. 5 se observan valores de microdureza Vickers (HV1kg) promedio de cada zona de las probetas soldadas por ambos procesos. En todas las probetas soldadas se observa una disminución de la microdureza en la ZSC y ZIC, consistentemente con lo observado en las micrografías. En dicha zona la dureza mínima alcanzada es de 174 HV para GMAW-CSC y 153 para PAW, alcanzando índices de dureza $I_H=0.78$ y 0.73, respectivamente.

Asimismo, el tamaño de la ZAC fue similar para ambos procesos (10 mm), mientras que el tamaño del MS fue menor para GMAW-CSC. Notar que el calor aportado neto correspondiente al proceso GMAW no es directamente comparable con el de PAW dado que para

este último no se utilizó respaldo en la ejecución de las uniones.

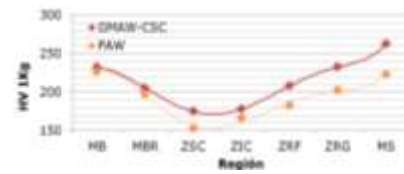


Figura 5. Microdureza de las diferentes zonas microestructurales, para ambos procesos.

En cuanto a los resultados del ensayo de tracción, los valores de resistencia de las uniones soldadas fueron de 601 y 565 MPa, para los procesos GMAW y PAW, alcanzando eficiencias de junta de $I_{\sigma}=0.75$ y 0.70, respectivamente. En ambos casos las fracturas se ubicaron en la ZSC donde se detectó la menor dureza. Estos resultados son consistentes con lo medido por microdureza. De la misma forma, las eficiencias de la junta en GMAW-CSC en cuanto a tracción y dureza fueron algo superiores a las de las juntas PAW. En todos los casos la eficiencia en tracción presentó valores razonables (>0.7), similares a los reportados en la literatura [6].

En la Fig. 6 se ven las curvas de fatiga obtenidas para las uniones soldadas por GMAW-CSC y PAW, así como valores obtenidos para el acero DP750.

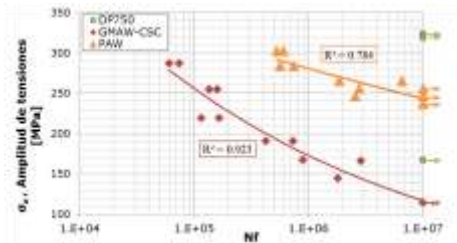


Figura 6 Curvas de fatiga de las uniones GMAW y PAW.

Para el acero DP750 ninguna probeta llegó a fracturarse hasta los 10^7 ciclos. Las probetas soldadas por GMAW-CSC presentan una resistencia a la fatiga sensiblemente menor que aquellas soldadas por PAW. Esta diferencia se amplía para la región de mayor número de ciclos. Esto podría asociarse al K_t determinado para las probetas GMAW-CSC. El límite de fatiga fue un 108% superior para probetas PAW (237 MPa) respecto de las GMAW-CSC (114 MPa), el cual quedó determinado por las propiedades mecánicas de la ZSC. Los valores obtenidos de las constantes de la ecuación de Basquin fueron $\sigma'_i=2047$ MPa y $b=-0.17$ para GMAW-CSC y $\sigma'_i=687$ MPa y $b=-0.062$ para PAW, mostrando buenos ajustes en ambos casos. Estos valores se encuentran dentro de lo reportado para materiales metálicos [10] y permiten modelar el comportamiento a la fatiga de los procesos analizados. Para las probetas GMAW-CSC, en todos los casos la fisura por fatiga se inició en el talón del cordón (Fig. 7a) y se propagó en forma perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión, siguiendo un frente macroscópicamente recto. Las probetas PAW presentaron diversos sitios de inicio, dependiendo del

nivel de carga. A alta carga se obtuvieron inicios en todas las subzonas de la ZAC y línea de fusión mientras que para baja se ubicaron en la ZSC (Fig. 7b). En la Fig. 7c se observa una imagen SEM de la superficie de fractura correspondiente a la zona propagación de una probeta PAW de alta carga.

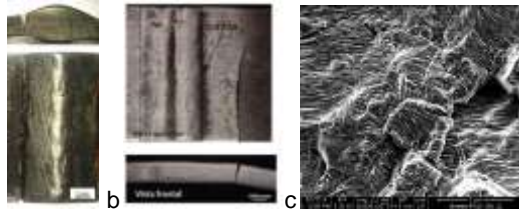


Figura 7. Ubicación de la fractura en las uniones soldadas: a-GMAW y b-PAW; c- Superficie de fractura probeta PAW.

Pueden verse las estrías típicas del proceso de propagación en estado II, con una morfología característica de este tipo de materiales [10].

Para validar el FEM se compararon curvas tensión-deformación verdadera, obtenida de ensayo, con la del modelo numérico. Los errores porcentuales en $\sigma_{0.2}$, σ_{UTS} y ϵ_{UTS} resultaron menores que 10%. Con el fin de predecir los posibles sitios de iniciación de fisuras por fatiga, se realizó una simulación a partir de FEM de probetas de fatiga soldadas con su geometría característica, relevándose la tensión a lo largo de las fibras superficiales traccionadas ($\sigma_{y \max}$) para los distintos valores de carga empleados en los ensayos realizados. Para cada carga, dicho perfil de tensión fue comparado con el límite de fatiga calculado para cada zona de la probeta. En la Fig. 8 pueden observarse los resultados para el caso de las probetas soldadas con GMAW-CSC, en donde la curva $\sigma_{y \max}$ para la carga asociada al límite de fatiga obtenido experimentalmente (azul, P=105 N) no supera el límite de fatiga en la región del talón de soldadura (línea de puntos). Asimismo, la curva correspondiente a la carga de ensayo siguiente (línea celeste, P=140N) supera en dicha zona al límite.

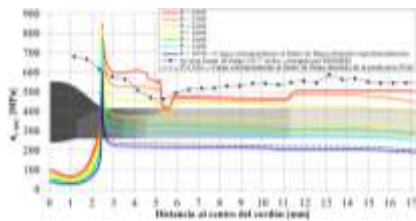


Figura 8. Modelo FEM de tensión local y límite de fatiga local para probeta GMAW-CSC.

Según este enfoque, en el límite de fatiga, la curva de tensión local y la de la resistencia a la fatiga deben ser secantes en un punto. Para esta condición, la carga obtenida es P=112N (predicción), siendo dicho valor consistentes con el determinado experimentalmente (105N). Asimismo, puede verse que las máximas tensiones se dan en la zona del talón. Para el caso de la probeta soldada con PAW, se observó un resultado similar en cuanto a la predicción del valor del límite de fatiga, mientras que las zonas donde se supera localmente la tensión se extiende a la ZAC y la línea de fusión, consistentemente con lo observado,

confirmando la aptitud del modelo desarrollado para estimar el límite de fatiga y los sitios potenciales de inicio de fisuras en uniones soldadas.

4. Conclusiones

Se obtuvieron aceros DP de 773 MPa de resistencia a la tracción a partir de aceros microaleados en chapa de 1,6 mm de espesor, los cuales fueron soldados mediante los procesos GMAW-CSC y PAW. Las uniones soldadas obtenidas se encontraron libres de defectos observando una evolución microestructural asociada al ciclo térmico de la soldadura. El proceso PAW presentó una degradación levemente superior al proceso GMAW-CSC, alcanzando una microdureza mínima en la ZSC, algo inferior (153HV). Las eficiencias de junta fueron de 0.70 y 0.75, respectivamente. La vida a la fatiga para el proceso PAW fue significativamente mayor que para GMAW-CSC, esto estaría asociado al concentrador geométrico de tensiones que constituye el talón del cordón, que magnificó localmente la tensión durante el ensayo de fatiga. A partir de un FEM se determinaron posibles sitios de iniciación de fisuras a lo largo de las fibras superficiales traccionadas. Se encontró que el enfoque empleado tiene gran eficacia en predecir sitios potenciales de inicio, así como el valor del límite de fatiga.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a Air Liquide Argentina, INTI-Mecánica (SEM) y a la Universidad de Buenos Aires.

Referencias

- [1] *International Iron and Steel Institute, Committee of Automotive Applications, Advanced High Strength Steels (AHSS): Application Guidelines, Version 3*, Bruselas, IISI, 2006.
- [2] U. Diltthey, L. Ste. *Sci. and Tech. Weld. and Join.* **11** (2) (2005), 135-142.
- [3] M. Delince, Y. Brechet, J. Embury, M. Geers, P. Jacques, T Pardo. *Acta Mater.* **55** (2007), 2337-2350.
- [4] A. Kumar, S. Singh, K. Ray. *Mat. Sci. and Eng. A* **474** (1-2) (2008), 270-282.
- [5] N. Kapustka, C. Conrardy, S. Babu, C. Albright. *Weld. J.* **87**(6) (2008), 135s-148s.
- [6] Z. Feng, J. Chiang, C. Jiang, M. Kuo, J. Sang. *Great Designs in Steel Seminar*, www.autosteel.com.
- [7] H. N. Lorusso, Tesis de Ingeniería Mecánica, Universidad de Buenos Aires, 2009.
- [8] N. Farabi, D. Chen, Y. Shou. *Proc. Eng.* **2**(1) (2010), 835-843.
- [9] T. Lagoda, *Lifetime estimation of welded joints*, Berlin: Springer (2008).
- [10] G Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 2º Ed. McGraw-Hill, New York (1986).



Transiciones estructurales y magnéticas en aleaciones de Fe-Mn-Cr

L. M. Guerrero

División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

linam.guerrero@gmail.com

Directores: M. Sade, A. Baruj

División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

Grupo Colaborador: P. La Roca, M. Arribére
Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Se fabricaron tres aleaciones de Fe-Mn-Cr con diferentes composiciones. Mediante técnicas de resistividad y dilatometría se hallaron las temperaturas de transformación martensítica (M_s y A_s) y de ordenamiento antiferromagnético de la austenita (T_N). Se encontró que la transformación martensítica se ve afectada según T_N sea mayor, menor, o muy cercana a M_s . Se ha evaluado el efecto del ciclado sobre las temperaturas de transformación en estas tres condiciones y se encontró que cuando la T_N es mayor a M_s , ésta última disminuye drásticamente durante el ciclado térmico, inclusive hasta suprimirse completamente la transformación martensítica térmica.

Palabras clave: transformación martensítica, memoria de forma, Fe-Mn-Cr.

Keywords: martensitic transformation, shape memory, Fe-Mn-Cr.

1. Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (SMA) recuperan, total o parcialmente, su forma original tras sufrir deformaciones que exceden el rango elástico. Estos materiales absorben deformación dando lugar a una transformación martensítica. Esta transformación entre una fase austenita, obtenida mediante templado desde altas temperaturas, y una fase martensita ocurre por desplazamiento de planos atómicos, sin difusión de átomos individuales.

El desarrollo de SMA base Fe cobró un fuerte impulso a partir de la década de 1980 [1]. En particular, las aleaciones base Fe-Mn presentan dos transformaciones martensíticas dependiendo de su composición química [2]. A bajas concentraciones de Mn el material transforma entre una austenita fcc y una martensita bcc. En aleaciones con contenidos de Mn superiores al 13 wt.% la austenita fcc transforma a una martensita hcp. Esta última transformación ha sido extensamente estudiada por ser el origen del llamado efecto memoria de forma en estos materiales. El agregado de aleantes ternarios, como Si y Co, tiene efectos positivos sobre el efecto memoria de forma [3, 4]. Estas mejoras se asocian a cambios en las temperaturas de transformación martensítica, al aumento de la dureza de la austenita y al descenso de la temperatura de orden antiferromagnético (T_N) de la austenita [5]. Así, conocer el efecto de los aleantes ternarios en las aleaciones tipo Fe-Mn-X sobre ambos tipos de transición, estructural y magnética, permite avanzar en el diseño de aleaciones.

En este trabajo se estudia el efecto del Cr como aleante ternario en el sistema Fe-Mn. Existen pocos trabajos

publicados dedicados al estudio de la estabilidad de las fases martensíticas y del efecto memoria de forma en este sistema [6, 7]. El Cr generalmente se incorpora a los aceros para otorgarles resistencia a la corrosión. Su efecto estructural es el de estabilizar la ferrita. Si el contenido de Cr excede el 20 wt%, a alta temperatura precipita una fase tetragonal (σ) que fragiliza el material [8]. En aceros inoxidable, este efecto se contrarresta con el agregado de Ni, siendo éste un elemento estabilizador de la fase fcc. Controlando las proporciones relativas de Cr y Ni es posible obtener aceros inoxidable ferríticos o austeníticos. En el sistema Fe-Mn-Cr el rol estabilizador de la fase fcc lo cumple el Mn, que posibilita retener la fase austenita por templado desde alta temperatura en un intervalo extendido de composiciones [9]. Esta fase austenita fcc se ordena antiferromagnéticamente a una T_N que depende de la composición química. Por otra parte, se ha detectado que para un intervalo de composiciones entre, al menos, el 13 y el 28 wt.% de Mn y hasta un 13 wt.% de Cr, la fase fcc transforma martensíticamente a una fase hcp [6]. Esta transformación, que puede inducirse por enfriamiento y por tensiones mecánicas, se revierte calentando el material. El orden antiferromagnético de la fase fcc afecta la transformación martensítica, reduciendo en forma considerable la temperatura de transformación de fcc a hcp (M_s). Sin embargo, es muy poca la información termodinámica con que se cuenta sobre las fases fcc y hcp en su zona metaestable. La posibilidad de retener fcc por templado y su transformación martensítica a hcp brindan la oportunidad de obtener este tipo de información [3]. Esta información es de interés para

evaluar diagramas de fases y para mejorar las herramientas de diseño de aleaciones de orden superior con interés tecnológico.

2. Metodología

2.1. Preparación de las aleaciones

Se prepararon aleaciones Fe-Mn-Cr en forma de botones de 15 g por fundición en horno de arco bajo atmósfera de Ar a partir de elementos puros. Las aleaciones fabricadas fueron sometidas a un tratamiento de homogenizado por 48 h a 1000°C, encapsuladas individualmente en cuarzo bajo atmósfera de Ar. Luego de esto, fueron templadas en agua a temperatura ambiente rompiendo las ampollas de cuarzo para retener la fase fcc. Luego del homogenizado y templado, se cortaron las muestras necesarias para los distintos experimentos. Los cortes para muestras de dilatometría se realizaron con una máquina Isomet para garantizar que las caras fueran paralelas. Las muestras para los experimentos de resistividad fueron cortadas en forma de láminas por electroerosión. Tras el corte, se realizó un pulido mecánico con papeles abrasivos de distintos tamaños de grano hasta un tamaño de 400. Cada muestra fue encapsulada en cuarzo bajo presión de Ar, recocida durante 1 h a 1000°C y finalmente templada en agua a temperatura ambiente rompiendo la ampolla.

Tabla 1. Composición de las muestras

Muestra	%Fe	%Mn	%Cr
1	68,5	20,6	10,9
2	67,7	26,1	6,2
3	70,1	19,1	10,7

2.2. Medición de temperaturas de transformación martensítica

2.2.1. Medidas de resistividad eléctrica

Las mediciones de resistencia eléctrica fueron realizadas en un equipo de fabricación casera por el método de cuatro puntas con inversión de voltaje. El crióstato del equipo permite variar continuamente la temperatura entre -190°C y 300°C, aproximadamente.

2.2.2. Medidas de dilatometría

Las mediciones de dilatometría se llevaron a cabo utilizando un equipo de diseño propio que cuenta con un sensor tipo LVDT y un puente semi-inductivo. Mide en un intervalo de temperaturas desde -170°C a 300°C.

3. Resultados y Discusión

En la Fig.1 se observan las curvas de resistividad en función de la temperatura del ciclo número 1 y el 10 para la muestra 1. Se indican los valores de M_S , A_S , A_F y T_N . Esta última se asocia a un cambio de concavidad de la curva. Cabe destacar que en esta muestra T_N y M_S tienen valores cercanos. Durante el ciclado térmico, la M_S disminuye con cada ciclo. Esto permite distinguir la T_N con mayor claridad en el ciclo 10.

La Fig. 2 presenta los resultados de dilatometría para la muestra 1. Los valores de M_S , A_S y A_F son cercanos a los de medidos por resistividad (Fig. 1). Además puede verse un ciclo completo de transformación: el material pasa durante el calentamiento de martensita a

austenita; es decir, de hcp a fcc, por lo cual sufre una expansión, debido a que la estructura hcp es más compacta que la fcc. Al enfriar ocurre lo contrario, se contrae. El porcentaje de cambio de longitud medido es de, aproximadamente, 0,3%. En estos materiales, la transformación martensítica no es completa, por lo cual este valor depende del volumen de martensita transformado. Sin embargo, sí es posible suponer que el material es isotrópico, y estimar la variación del volumen de la muestra en un 0,9%, aproximadamente, para el porcentaje de martensita transformado.

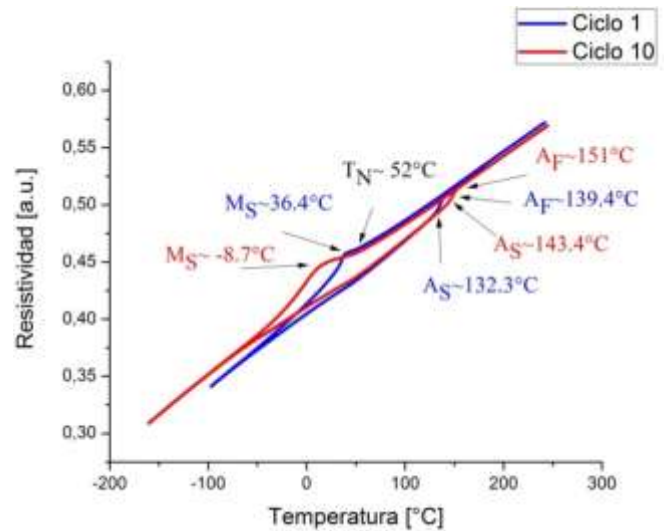


Figura 1. Ciclados térmicos en resistividad para Fe-Mn-Cr con 10,9% de Cr (muestra 1).

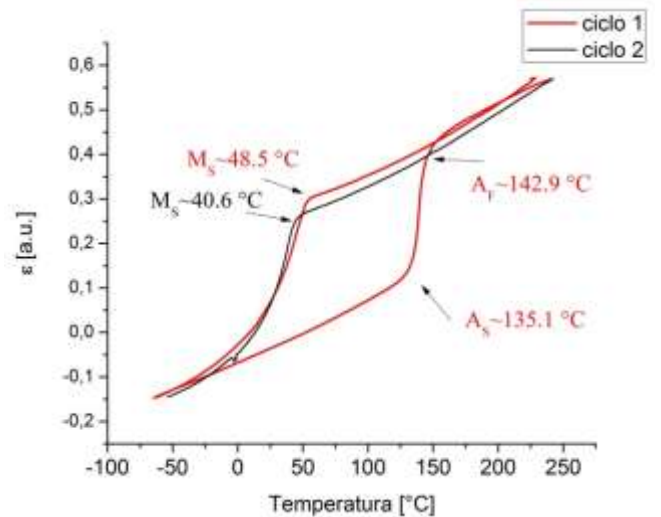


Figura 2. Ciclados térmicos en dilatometría para Fe-Mn-Cr con 10,9% de Cr (muestra 1).

En la Fig. 3 se muestran resultados de resistividad para la muestra 2, donde T_N es muy superior a M_S . El primer ciclo presenta un lazo de histéresis asociado a la transformación martensítica. Sin embargo, ya el segundo ciclo no presenta el lazo característico de la transformación por lo que se concluye que ésta no se produce, al menos hasta temperaturas de -200°C. Este inusual comportamiento donde se suprime la transformación martensítica en el segundo ciclo puede

deberse a que el orden antiferromagnético estabiliza la fase fcc, dificultando la transformación.

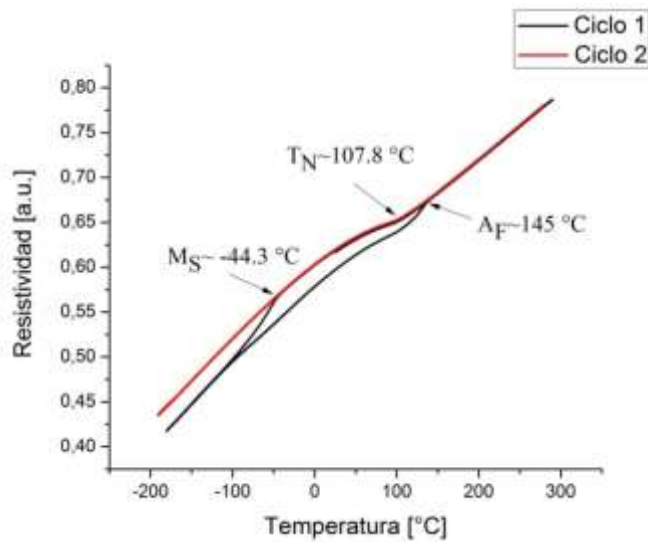


Figura 3. Ciclados térmicos en resistividad para Fe-Mn-Cr con 6,2% de Cr (muestra 2).

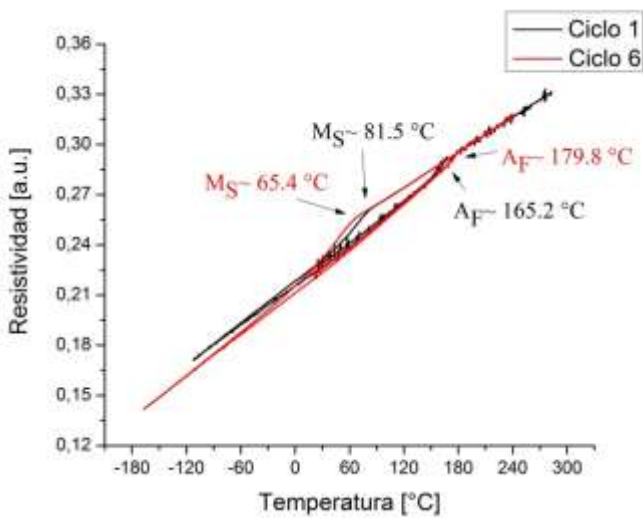


Figura 4. Ciclados térmicos en resistividad para Fe-Mn-Cr con 10,7% de Cr (muestra 3).

En la Fig. 4, se muestran las medidas de resistividad de los ciclos 1 y 6 de la muestra 3, donde se observa el cambio de las temperaturas de transformación martensíticas, no siendo posible identificar la T_N . Cabe mencionar que para determinar esta última se pueden realizar estimaciones según la literatura. Se han reportado mediciones de la T_N en sistema ternario Fe-Mn-Cr con diferentes porcentajes de Mn y de Cr [10]. A partir de estos datos es posible extrapolar valores de T_N para composiciones no medidas por dichos autores. En la tabla 2 se encuentran las temperaturas de transformación martensíticas y magnéticas obtenidas en este trabajo y las T_N extrapoladas a partir de la ref. [10]. Los datos corresponden al primer ciclo de transformación/retransformación, obtenidos a partir de las mediciones de resistividad eléctrica y dilatometría.

La temperatura M_F no fue incluida ya que la transformación de fcc a hcp nunca es completa.

Tabla 2. Temperaturas de transformación martensítica y de ordenamiento antiferromagnético para Fe-Mn-Cr.

M	Método	M_S [°C]	A_S [°C]	A_F [°C]	T_N [°C]	T_N (Extrapol.) [°C]
1	Resist	36,4	132,3	139,4	52	52,92
	Dilat.	48,5	135,1	142,9		
2	Resist	44,3		145	107,8	102,2
3	Resist	81,5		179,8		44,72

Al comparar los valores de T_N obtenidos por resistividad para las muestras 1 y 2 con los extrapolados; se pudo ver que están en excelente acuerdo y, por lo tanto, se justifica suponer que para la muestra 3 la T_N está también muy cerca del dato hallado por extrapolación. Por lo tanto, para la muestra 3, teniendo en cuenta la extrapolación hecha con los datos de la referencia [10], se halló que la T_N es mucho menor que la M_S . A causa de esto, la muestra se encuentra mayoritariamente transformada a la fase hcp y la cantidad restante de fase fcc es pequeña y no permite realizar la correcta determinación de T_N . En otras palabras, la transformación martensítica enmascara la transición antiferromagnética de la austenita.

Dado que las tres muestras se encuentran en distintas condiciones, es decir; $M_S > T_N$ (muestra 3), $M_S \approx T_N$ (muestra 1) y $M_S < T_N$ (muestra 2), es interesante estudiar si esto tiene incidencia sobre el comportamiento de la transformación con el ciclado térmico.

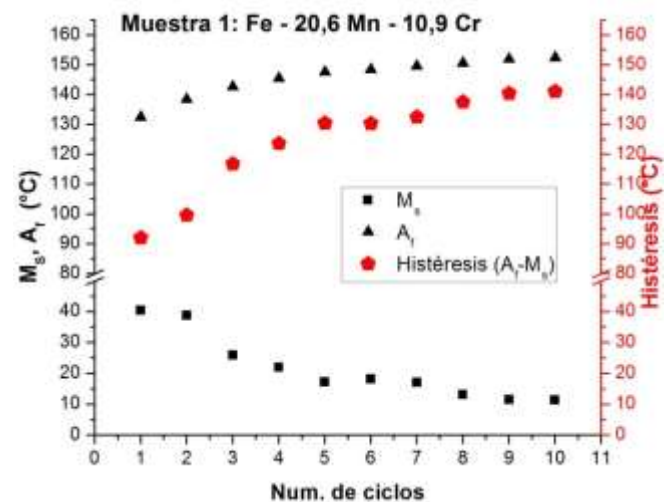


Figura 5. Efecto del ciclado térmico en resistividad para Fe-Mn-Cr con 10,9% de Cr (muestra 1).

En las Fig. 5 y 6 pueden verse los efectos del ciclado térmico tanto en la variación de las temperaturas de transformación y de retransformación como en la histéresis del proceso. Donde se nota que la M_S tiende a disminuir y la A_F y la histéresis tienden a aumentar

con el aumento de los ciclos. Tanto en la muestra 1 como en la 3 se observan comportamientos similares donde la histéresis aumenta hacia un relativo estado asintótico. En el caso de la muestra 1 se necesitaron 10 ciclos para alcanzarlo, y para la muestra 3 sólo fueron necesarios 6 ciclos. Cabe recordar que no tiene sentido mostrar el comportamiento cíclico de la muestra 2 ya que a partir del segundo ciclo dejó de transformarse.

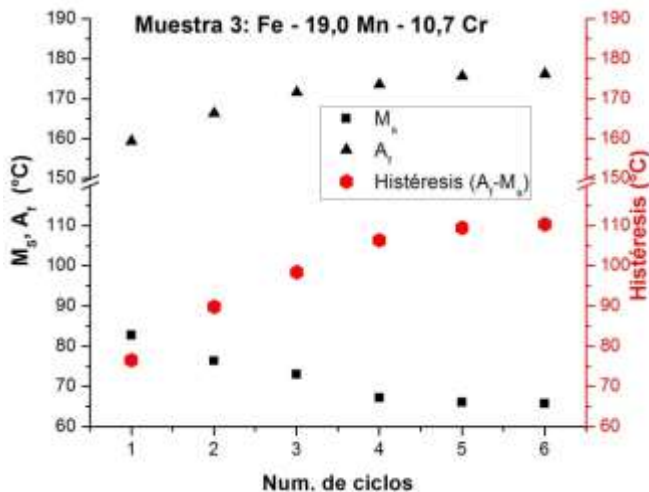


Figura 6. Efecto del ciclado térmico en resistividad para Fe-Mn-Cr con 10,7% de Cr (muestra 3).

Los resultados presentados muestran claramente las tres situaciones antes mencionadas. Cuando $M_s > T_N$ (muestra 3), o $M_s \approx T_N$ (muestra 1) existe un claro efecto del ciclado sobre las temperaturas de transformación que se manifiesta en un incremento de la histéresis. Analizando el ensayo de dilatometría de la Fig. 2, se puede ver que la deformación de la muestra asociada a la transformación es 0,3% aún si el porcentaje de transformación a martensita es menor al 100%.

Este es un valor de deformación relativamente elevado, que el material no puede acomodar elásticamente. Es por lo tanto esperable que el material acomode la deformación mediante algún mecanismo, como por ejemplo plásticamente generando dislocaciones. Esto trae consecuencias para el siguiente ciclo térmico donde tanto la transformación como la retransformación se ven dificultadas produciéndose un decrecimiento en la M_s y un incremento en la histéresis. En el caso de la muestra 2, al ser la $T_N > M_s$, la muestra se ordena antiferromagnéticamente en el primer ciclo, estabilizando la austenita y dificultando aún más la transformación martensítica; produciendo así que en el segundo ciclo la muestra directamente no transforme. Otro resultado importante que se desprende de estas mediciones es que la T_N sólo depende de la composición química. Dichos valores son consistentes con los reportados por Khomenko et al. [10]. A medida que aumenta el Cr a Mn constante, la T_N tiende a disminuir. Y en el caso de Cr constante, la T_N disminuye cuando el Mn también disminuye.

4. Conclusiones

Se fabricaron tres aleaciones con diferentes porcentajes de composición de Fe-Mn-Cr.

Se ha evaluado el efecto del ciclado sobre las temperaturas de transformación en muestras donde las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la austenita quedan por encima o por debajo de la transformación martensítica fcc a hcp. Se evaluó el efecto del ciclado mostrándose que aumenta la histéresis durante el mismo. En el caso particular en que T_N está por encima de M_s , ésta última disminuye drásticamente con el ciclado térmico, inclusive hasta suprimirse por completo la transformación en sólo 2 ciclos térmicos

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT (PICT-2012-0884), CONICET (PIP 112-201001-00056) y U.N. Cuyo (06/C463). Se agradece a E. Aburto por el encapsulado de muestras. L. M. Guerrero y P. La Roca cuentan con becas otorgadas por CNEA y CONICET respectivamente.

Referencias

- [1] A. Sato, Y. Yamaji, T. Mori. *Acta Metall.* **34** (1986), 287-94.
- [2] *Shape Memory Materials*. K. Otsuka and C.M. Wayman (ed.). Cambridge University Press (ed.) 1ra. Edición (1998).
- [3] S. Cotes, A. Fernández Guillermet, M. Sade. *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** (1999), 503-506.
- [4] A. Baruj, A. Fernández Guillermet, M. Sade. *Mat. Sci. Eng. A* **273-275** (1999), 507-511.
- [5] M. Sade, K. Halter, E. Hornbogen. *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990), 112-115.
- [6] M. Sade, A. Baruj, H. E. Troiani. *New Development on Metallurgy and Applications of High Strength Steels*, Buenos Aires, 26-28 de mayo de 2008.
- [7] H. E. Troiani, M. Sade, G. Bertolino, A. Baruj. *Esomat 2009*, **06002** (2009).
- [8] C. C. Hsieh, W. Wu. *ISRN Metallurgy*. Article ID **732471**. (2012).
- [9] *Steel heat treatment: metallurgy and technologies*. G.E. Totten (ed.). Taylor and Francis Group (ed.) (2006).
- [10] O. A. Khomenko, I. F. Khil'kevich, G. Ye. Zvigintseva. *Fiz. Metal. Metalloved*, **37**. No. 6 (1974) 1325-1326.



Ciclado de un acero inoxidable superferrítico con y sin procesos superficiales de impactos con láser

L. Spadaro

Instituto de Física Rosario-CONICET, UTN-FRSN, Rosario, Argentina.

leticiaspadaro@hotmail.com

Directora: S. Hereñú

Instituto de Física Rosario-CONICET, UTN-FRSN, Rosario, Argentina.

Grupo Colaborador: R. Bolmaro¹, G. Gómez-Rosas², A. Chávez-Chávez², C. Rubio-González³

¹ Instituto de Física Rosario-CONICET, UNR-FCEIA, Rosario, Argentina.

² Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.

³ Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Querétaro, México.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

Uno de los métodos más efectivos de aumentar la vida en fatiga es mediante esfuerzos residuales de compresión dentro de una capa delgada superficial. El proceso de impacto con láser (LSP) es una nueva técnica de generación de tensiones residuales de compresión en la superficie de materiales. El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento cíclico a temperatura ambiente del acero superferrítico UNS S 44600 con y sin tratamiento superficial de LSP. Estos resultados son discutidos en correlación con observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) con espectroscopia de difracción de electrones (EDS). Este trabajo muestra que los efectos térmicos producidos por LSP deteriora las propiedades de fatiga del acero UNS S 44600.

Palabras clave: acero inoxidable superferrítico, procesos de impactos con láser, fatiga, microestructura

Keywords: superferritic stainless steel, laser shock processing, fatigue, microstructure

1. Introducción

Con el fin de mejorar las propiedades y la funcionalidad de los materiales, se recomienda la ingeniería de superficies, dado que sin cambiar las propiedades másicas de un material, se pueden mejorar sus propiedades superficiales, permitiendo el uso de un material más económico. En este sentido, se implementan diferentes acabados y tratamientos superficiales: pulido, laminado, nitruración, granallado (shot peening, SP) o el actual proceso por impacto láser (Laser Shock Processing, LSP) [1-4]. Todos los tratamientos superficiales mecánicos producen rugosidad, incrementan la densidad de dislocaciones e inducen tensiones residuales de compresión. Las tensiones residuales de compresión que se inducen en la superficie a través de diferentes métodos mecánicos han demostrado retrasar las nucleación de fisuras por fatiga así como su propagación en diferentes metales [5,6]. A partir de 1960 se empezó a estudiar la posibilidad de generar ondas de choque mediante el empleo de láseres pulsados. Estas ondas de choque provocan deformación plástica permanente en materiales metálicos generando zonas con tensión residual de compresión. Esta nueva técnica es conocida como proceso de impacto por láser (LSP) o laser peening y tiene amplias aplicaciones en la industria de manufactura de motores, barcos, automóviles y aviones [7,8].

En la actualidad los láseres que se utilizan en el LSP son los de estado sólido, que incorporan un dispositivo Q-switch, que permite pulsos en el rango de los nanosegundos y de esta forma, es posible alcanzar potencias pico del orden de los GW. El resultado esperado es que se produzca la ablación y la fusión de la superficie (1-2 μm), combinadas con la compresión inducida por la onda de expansión del láser. Con el fin de evitar que el plasma se expanda rápidamente desde la superficie y de este modo incrementar la intensidad de la onda de choque, se coloca un medio transparente a la radiación (medio confinante) delante de la superficie del material; así la mayor parte de la energía del láser se libera dentro del material como una onda de choque. El agua es el recubrimiento más empleado por su versatilidad y disponibilidad [9]. Algunos autores recomiendan el empleo [8,10] de un recubrimiento absorbente (generalmente pintura negra) sobre la superficie del metal para protegerla de posibles efectos térmicos que sobre ella puedan producirse durante el proceso.

Los procesos LSP han aparecido como una eficaz alternativa a los procesos tradicionales de mejora de propiedades, como resistencia a la fatiga y desgaste, en materiales metálicos. La magnitud de estos efectos benéficos depende los cambios microestructurales producidos por el LSP en cada tipo de aleación [11,12] y del grado de relajación de las tensiones compresivas durante el ciclado [13,14]. En aceros inoxidables, se

han reportado algunas investigaciones respecto de la influencia del LSP en las propiedades de tracción y en resistencia al desgaste y en la corrosión [15-17]. Sin embargo, se encuentran escasos trabajos tratando el efecto del LSP en el daño por fatiga [18-20]. El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento en fatiga de bajo número de ciclos de aceros superferríticos con y sin LSP y su correlación con la microestructura.

2. Metodología

El material estudiado es un acero inoxidable superferrítico UNS S 44600, cuya composición química es: C: 0.058; Cr: 23.58; Ni: 0.33; Mo: 0.13; Mn: 0.65; Si: 0.4; Cu: 0.15; V: 0.13; P: 0.02; N: 0.098, Nb: 0.09 en por ciento en peso. Este acero fue provisto en forma de barra cuadrada laminada en caliente de 50,8 mm x 101,6 mm x 500 mm. A partir de la barra se cortaron placas de 80 mm x 40 mm y 5 mm de espesor en la dirección de laminación.

Las condiciones de prueba fueron las siguientes: tipo de láser: Nd:YAG; frecuencia de emisión láser: 10 Hz; energía por pulso: 1 J; longitud de onda: 1064 nm; diámetro del pulso láser: 1,5 mm; duración del pulso: 6 ns; densidad de potencia: aprox. 10 GW/cm²; densidades de barrido: 1600 pulsos/cm², 2500 pulsos/cm² y 5000 pulsos/cm²; configuración: chorro de agua; capa protectora: no; área tratada: 20 mm x 20 mm a ambos lados de cada placa.

La microestructura del material es analizada a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM) con EDS.

Se determinarán los esfuerzos residuales mediante el método de agujero ciego. Dado que este método puede determinar las tensiones residuales a partir de los 50 µm de la superficie, estas fueron medidas en los primeros 30 µm por difracción de rayos X.

De las placas con y sin LSP se fabricaron probetas planas para fatiga con una longitud de trabajo de 20 mm y una sección correspondiente de 30 mm². Se realizaron ensayos de tracción-compresión a bajo número de ciclos, con control de deformación plástica de $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$ y $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$ a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

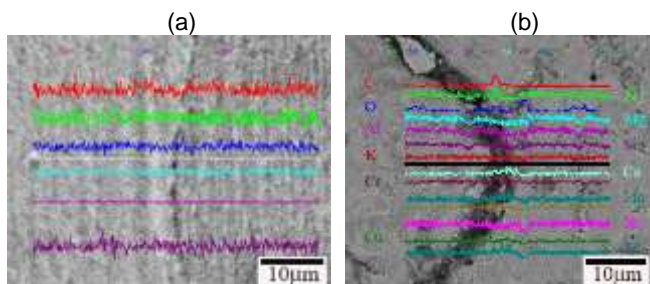


Figura 1. SEM con EDS a lo largo del borde de grano del acero: (a) sin LSP y (b) con LSP a 5000 pulsos/cm².

Es relevante destacar que las muestras tratadas con LSP independientemente de las densidades de pulso utilizadas, revelan la estructura del material, dejando los bordes de granos marcadamente delineados [20]. Por EDS se observó la distribución de los elementos químicos constituyentes a lo largo del borde de grano

en muestras sin y con LSP. En el material sin LSP, al traspasar los bordes de grano el contenido de los elementos químicos constituyentes del acero no varía, Fig. 1 (a). Sin embargo, en las muestras con LSP se evidencia una disminución en el contenido de Cr cercano al borde de grano, así como un aumento del contenido de C y N en el borde de grano, Fig. 1 (b). Este aumento en el contenido de C y N estaría asociado a la presencia de carburos y nitruros.

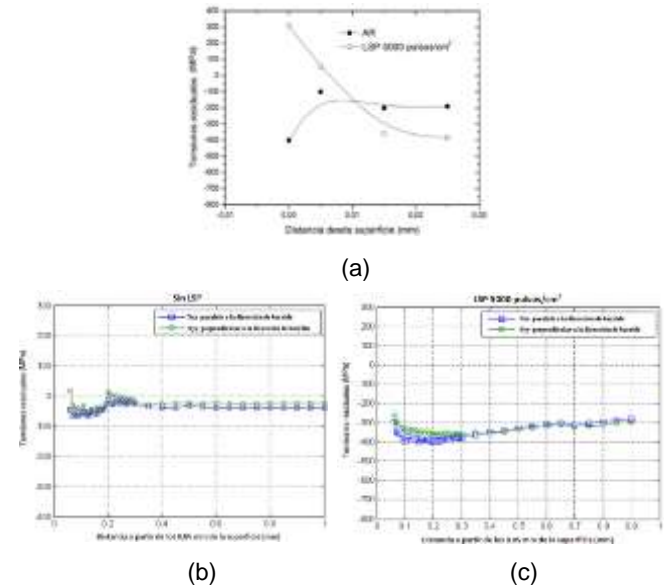


Figura 2. Esfuerzos residuales del acero: (a) sin LSP (AR: as received (en estado de recepción)) y con LSP a 5000 pulsos/cm² medidos por difracción de rayos X, (b) sin LSP medidos por el método del agujero ciego y (c) con LSP a 5000 pulsos/cm² medidos por el método del agujero ciego (Sxx y Syy son los esfuerzos principales).

Para todas las densidades de pulso empleadas, se encuentra en la superficie de muestras tratadas con LSP un notable incremento de la densidad de dislocaciones, siendo 5000 pulsos/cm² las que presentan la densidad de dislocaciones más elevada [20]. De este modo, se seleccionan las muestras sin LSP y con LSP de 5000 pulsos/cm² para la medición del perfil de tensiones residuales, Fig. 2. En la muestra sin LSP, Fig. 2 (a), en los primeros 0.03 mm, se puede observar que la tensión residual comienza con -400 MPa en la superficie y a partir de los 0.005 mm se normaliza a un valor aproximado de -200 MPa. En cambio, la muestra con LSP posee tensiones residuales de tracción de 300 MPa en la superficie y posteriormente, a partir de los 0.015 mm de la superficie se encuentran tensiones residuales de compresión que alcanzan un valor de -400 MPa que luego se mantiene constante. Fig. 2 (b) y (c) muestra el perfil de tensiones residuales medido por el método del agujero ciego. Mientras que en las muestras sin LSP, Fig. 2 (b), los esfuerzos residuales de compresión hasta 0.2 mm son de alrededor de -50 MPa y luego se mantienen en aproximadamente -25 MPa; la muestra con LSP, Fig. 2 (c), posee un máximo esfuerzo residual de compresión de -400 MPa que se alcanza a 0.1 mm de profundidad. Peyre y col. atribuyen las tensiones residuales de tracción generadas por el LSP observadas en los

primeros micrones cercanos a la superficie a la ausencia de capa protectora [21]. En otros materiales, estas tensiones residuales de tracción generadas por el LSP cercanas a la superficie no afectaron a las mejoras en la vida en fatiga inducidas por tensiones residuales de compresión más profundas [18,19]. Es importante destacar que en el presente acero superferrítico, a partir de los 0.01 mm, el tratamiento de LSP ha inducido tensiones residuales de compresión que superan las existentes en el material original [20].

En la Fig. 3. se grafica el efecto del LSP en el comportamiento en fatiga con dos rangos de deformación plástica. Para altos rangos de deformación plástica ($\Delta\epsilon_p = 0.3\%$), Fig. 3 (a), independientemente de la densidad de pulsos utilizada, el LSP eleva los niveles de tensión y deteriora las propiedades de fatiga del presente acero. Como elevadas deformaciones pueden relajar los esfuerzos producidos por el LSP [13-14], se decidió disminuir el rango de deformación plástica a fin de minimizar la relajación de tensiones. En la Fig. 3 (b) se observa que para $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$ el LSP no ha mejorado la vida en fatiga, ya que todas las probetas evidencian una vida en fatiga similar.

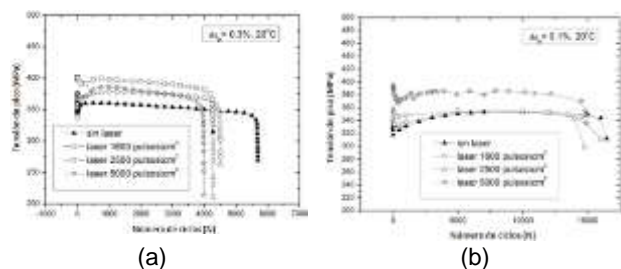


Figura 3. Comportamiento cíclico del acero sin y con LSP con: (a) $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$ y (b) $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$.

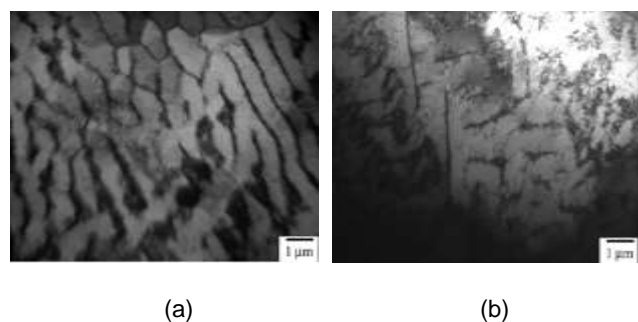


Figura 4. Estructura de dislocaciones de la superficie del acero fatigado a $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$: (a) sin LSP y (b) con LSP a 5000 pulsos/cm².

Con el propósito de analizar la microestructura de dislocaciones desarrollada en el proceso de fatiga, se prepararon láminas delgadas de la superficie de los especímenes sin LSP y con LSP a 5000 pulsos/cm² ensayados a fractura a $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$, Fig. 4., y a $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$, Fig. 5. Para $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$, Fig. 4 (a) y (b), en el acero sin y con LSP se observan el mismo tipo de estructura: venas de dislocaciones y paredes. Este hecho indicaría que no se evidencia a esta deformación plástica la estabilidad durante el ciclado de la microestructura de dislocaciones generadas por el LSP. En cambio, para $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$ en el acero sin LSP, Fig. 5

(a), se observa que la estructura de dislocaciones evolucionó hacia un estado de marañas de dislocaciones; mientras que en muestras tratadas con LSP, Fig.5 (b), se mantuvo la estructura de dislocaciones generada por el tratamiento de LSP [20]. Esto indica que a bajos rangos de deformación plástica no hubo relajación de tensiones residuales.

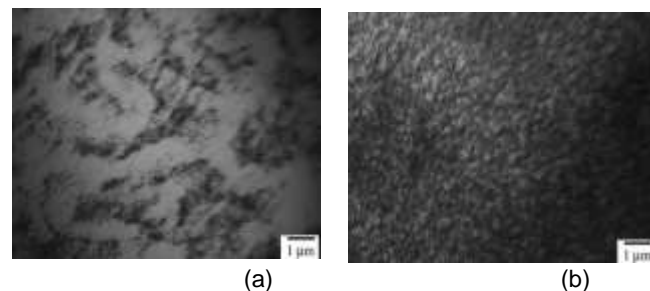


Figura 5. Estructura de dislocaciones de la superficie del acero fatigado a $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$: (a) sin LSP y (b) con LSP a 5000 pulsos/cm².

El hecho de que no se mantenga estable la microestructura de dislocaciones durante el ciclado a altos rangos de deformación plástica, Fig. 4 (a) y (b), no explicaría que el acero con LSP ensayado a $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$ se deteriore más que aquel que no tiene este tratamiento. En este caso debería tener una vida en fatiga similar. De este modo, el detrimento en la vida en fatiga estaría relacionado con los efectos térmicos provocados por el LSP en este acero. En los aceros inoxidables ferríticos, la corrosión intergranular es usualmente el resultado de la precipitación de $Cr_{23}C_6$ y Cr_2N en los bordes de grano produciendo una disminución de cromo en la vecindad del borde de grano. Esta condición es llamada sensibilización. El enfriamiento desde alta temperatura ($>900\text{ }^\circ\text{C}$) de aceros ferríticos con contenidos de intersticiales (C + N) mayores a 0.03% en peso puede producir este fenómeno [22]. En la zona donde hay disminución de Cr puede producirse una corrosión intergranular cuando el acero se expone a un medio corrosivo. En esta zona las fisuras se nuclean y propagan más fácilmente. Los efectos térmicos del LSP en el presente acero superferrítico (con contenidos de intersticiales mayores a 0.03% en peso) en un medio corrosivo como el medio confinante utilizado (H_2O) facilitaría la corrosión intergranular por el proceso conocido como sensibilización, Fig. 1 (b).

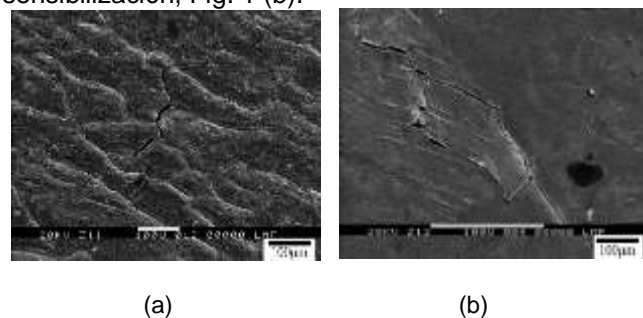


Figura 6. SEM de las superficies de probetas del acero: (a) con LSP a 5000 pulsos/cm² fatigada a $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$ y (b) sin LSP fatigada a $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$.

La observación de las superficies de las muestras con LSP fatigadas, tanto a $\Delta\epsilon_p = 0.3\%$ como a $\Delta\epsilon_p = 0.1\%$, muestra que el borde de grano fue sitio de nucleación de fisuras, Fig. 6 (a). De esta manera, el beneficio de la generación de tensiones residuales de compresión producidas por el LSP no bastaría para evitar el daño por la fatiga ocasionado por corrosión intergranular provocada por los efectos térmicos del láser. En cambio, en las muestras sin LSP y fatigadas, se observó que extrusiones en el interior de los granos fueron sitio de nucleación de fisuras, Fig. 6 (b).

4. Conclusiones

El LSP no muestra ser un tratamiento superficial efectivo para mejorar las propiedades a fatiga en bajo número de ciclos en el acero superferrítico UNS S 44600:

Para altos rangos de deformación plástica se deterioran las propiedades a fatiga. Esto es debido a que la relajación de los esfuerzos de compresión inducidos por el LSP, no pudo contrarrestar la corrosión intergranular del proceso.

Para bajos rangos de deformación plástica no se observa ningún cambio en la vida en fatiga. Esto se debe a que se compensaron los benéficos esfuerzos de compresión inducidos por el LSP con el detrimento provocado por la corrosión intergranular.

Agradecimientos

Este trabajo fue sustentado a través del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, el convenio de cooperación bilateral MINCYT - CONACYT y PICT 2013 de Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica .

Referencias

[1] J. C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J. P. Riviere, M. Drouet. *Surface and Coatings Technology* **204** (2010), 1947-1951.

[2] K. Mikova, S. Bagherifard, O. Bokuvka, M. Guagliano, L. Trško. *International Journal of Fatigue* **55** (2013), 33-42.

[3] N. Tsuji, S. Tanaka, T. Takasugi. *Materials Science and Engineering A* **499** (2009), 482-488.

[4] S. M. Hassani-Gangaraj, A. Moridi, M. Guagliano, A. Ghidini, M. Boniardi. *International Journal of Fatigue* **62** (2014), 67-76.

[5] V. Schulze, *Modern Mechanical Surface Treatment, states, stability, effects*, WILEY-VCH, 2006.

[6] J.O. Almen, P.H. Black. *Residual stresses and fatigue in metals*. McGraw-Hill Publ., 1963.

[7] B.P. Fairand, A.H. Clauer. *J. Appl. Phys.* **45** (1979), 1497-1505.

[8] C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y-W. Mai. *International Journal of Fatigue* **24** (2002), 1021-1036.

[9] G. Gómez-Rosas, C. Rubio-González, J. L. Ocaña, C. Molpeceres, J. A. Porro, W. Chi-Moreno, M. Morales. *Applied Surface Science* **252(4)** (2005).

[10] Y. Y. Xu, X. Dong Ren, Y. K. Zhang, J. Z. Zhou, X. Q. Zhang. *Key Engineering Materials* **353-358** (2007), 1753-1756.

[11] J. P. Chu, J. M. Rigsbee, G. Banas, F. Lawrence, H. Elsayed. *Metall. Mater. Trans. A* **26** (1995), 1507.

[12] M. Gerland, M. Hallouin. *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 345-351.

[13] Z. Yongkang, Z. Shuyi, Z. Xiaorong, C. Lan, Y. Jichang, R. Naifei. *Surface and Coatings Technology* **92** (1997), 104-109.

[14] C. Rubio-González, A. Garnica-Guzmán, G. Gómez-Rosas, *Revista Mexicana de física* **55(4)** (2009), 256-261.

[15] H. Lim, P. Kim, H. Jeong, S. Jeong, *Journal of Materials Processing Technology* **212(6)** (2012), 1347-1354.

[16] J. Z. Lu, J. S. Zhong, K. Y. Luo, L. Zhang, H. Qi, M. Luo, X. J. Xu, J. Z. Zhou, *Surface and Coatings Technology* **221** (2013), 88-93.

[17] K. Y. Luo, J. Z. Lu, Y. K. Zhang, J. Z. Zhou, L. F. Zhang, F. Z. Dai, L. Zhang, J. W. Zhong, C. Y. Cui, *Materials Science and Engineering A* **528** (2011), 4783-4788.

[18] C. Rubio-González, C. Felix-Martinez, G. Gomez-Rosas, J. L. Ocaña, M. Morales, J. A. Porro. *Materials Science and Engineering A* **528** (2011), 914-919.

[19] C. Rubio-González, M. A. Madrigal-Cardiel, G. Gómez-Rosas, *Memorias del 14 Congreso Internacional Anual de la SOMIM, 2008 Puebla, México*.

[20] L. Spadaro; *Fatiga de aceros inoxidables superferríticos con láser shock processing (LSP)*; Proyecto Final; Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás (UTN-FRSN); San Nicolás, Buenos Aires, Argentina; marzo 2015.

[21] P. Peyre, L. Berthe, X. Scherperreel, R. Fabbro. *Journal of Materials Science* **33** (1998), 1421-1429.

[22] M. O. H. Amuda, S. Mridha. *International Journal of Corrosion* Volume 2011, Article ID 305793, 9 pages.



Estudio metalográfico e identificación de fases en aleación $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ con memoria de forma

J. M. Vallejos

Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR – Rosario, Argentina.

vallejos@ifir-conicet.gov.ar

Director: J. A. Malarría

Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR – Rosario, Argentina.

Co-Director: C. E. Sobrero

Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR – Rosario, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

La aleación $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$, descubierta recientemente, presenta comportamiento superelástico en un amplio rango de temperaturas. Esta característica resulta atractiva para aplicaciones automovilísticas, espaciales, criogénicas y sísmicas. Sin embargo, aún no existen estudios detallados de las distintas fases que pueden generarse con los tratamientos térmicos. Por otra parte, las imágenes metalográficas de la aleación publicadas en la literatura son escasas. En el presente trabajo se realizaron estudios metalográficos y se analizaron las fases presentes a distintas temperaturas en la aleación en su composición nominal. El material fue laminado en caliente a 1000°C y luego tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Las fases presentes fueron analizadas mediante difracción de rayos X e identificadas en las imágenes metalográficas. Se determinó la temperatura de aparición de la fase martensítica γ' (FCC) y de la fase β -Mn. Además, se observó que el crecimiento de la fase β -Mn se desarrolla sobre la fase austenítica α (BCC) sin modificar la fase γ .

Palabras clave: aleaciones con memoria de forma; Fe-Mn-Al-Ni; Fases; metalografía

Keywords: shape memory alloys; Fe-Mn-Al-Ni; Phases; metallography

1. Introducción

Las transformaciones martensíticas que aparecen en las denominadas Aleaciones con Memoria de Forma (AFM), dan origen a un conjunto de fenómenos con potenciales aplicaciones en distintas áreas de la ingeniería de materiales. Uno de ellos es la superelasticidad [1]. Los materiales que presentan esta característica son capaces de recuperar una gran cantidad de deformación.

Las AMF de base hierro presentan algunas ventajas frente a las aleaciones comerciales de Ni-Ti, como por ejemplo su menor costo y un comportamiento ferromagnético [2]. La aleación $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$, descubierta recientemente, presenta comportamiento superelástico en un amplio rango de temperaturas [3]. Esta característica resulta atractiva para aplicaciones automovilísticas, espaciales, criogénicas y sísmicas [3, 4]. Otra particularidad en el comportamiento de la aleación, que resulta interesante para aplicaciones en sensores de alargamiento o en actuadores magnéticos, es la ausencia de histéresis en la variación de la permeabilidad magnética durante la carga y la relajación del material en un rango característico [2, 5]. La transformación martensítica de esta aleación resulta inusual comparada con otras transformaciones en AMF de base hierro. Para muchas de ellas, esta se produce de dos formas: entre una fase γ (FCC) y una fase α (BCC) o α' (BCT); o entre una fase γ (FCC) y una fase ϵ (HCP) [1]. En cambio, la aleación estudiada muestra

una transformación entre una fase α (BCC) y una fase con una estructura similar a una FCC [3].

El diagrama de fases del sistema ternario Fe-Mn-Al ha sido desarrollado en base a resultados experimentales y cálculos termodinámicos [6]. Sin embargo, aún no se conoce con precisión la influencia que el Ni tiene en el sistema. Precipitados de NiAl han sido reportados en la literatura con tratamientos de envejecido [3-5]. Por otra parte, no existen estudios detallados de las distintas fases que se generan con los tratamientos térmicos. Además, las metalografías de la aleación publicadas en la literatura son escasas. El presente trabajo tiene por objeto analizar las fases presentes y realizar estudios metalográficos a distintas temperaturas en la aleación en su composición nominal.

2. Metodología

El material fue fundido en horno de arco con la composición nominal ($Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$) y luego homogeneizado en atmósfera de Argón a 1000°C durante 24 horas. A continuación, la aleación fue laminada en caliente a 1000°C hasta un espesor de 1,1 mm con una deformación total de 87,5%. Se cortaron porciones de material de (1,5x1,5)mm² con sierra de corte lento. En primera instancia, estas muestras fueron calentadas en un horno tubular con barrido de Argón durante 45 minutos y templadas desde 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C y 1200°C a fin de analizar las estructuras y fases luego del laminado. En segunda

instancia, las muestras fueron encapsuladas en vacío y austenizadas a 1250°C durante 60 minutos. Luego fueron enfriadas lentamente y templadas desde 1250°C, 1100°C y 800°C, a fin de obtener las fases características de cada una de estas temperaturas.

Los difractogramas de rayos X fueron medidos en un difractómetro Philips X'Pert Pro MPD, equipado con un tubo de Cu, lentes de rayos, placas paralelas y monocromador de grafito.

Para realizar los estudios metalográficos, las muestras fueron pulidas mecánicamente y atacadas con una solución de 7% de ácido nítrico y 93% de alcohol etílico. Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio óptico PME3 Inverted Metallurgical Olympus.

A fin de identificar las fases presentes observadas en las imágenes metalográficas y determinar la composición de cada una de estas, las muestras fueron examinadas con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 FESEM Environmental con soft TSL con sistema Orientation Image Microscopy-EBSD.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran las metalografías de las muestras templadas a distintas temperaturas luego del laminado. En estas, se observa que la fase α se encuentra elongada a lo largo de la dirección de laminado, con excepción de la muestra templada desde 1200°C. En el rango de 600°C a 800°C se observa la presencia de la fase β Mn, la cual únicamente aparece sobre la fase α . En los tratamientos térmicos a 900°C y 1000°C las únicas fases reveladas en los estudios metalográficos son la γ y α . En la imagen correspondiente al templado desde 1200°C se deja de observar la estructura elongada típica del laminado y se revelan granos de la fase α y láminas de la fase γ' .

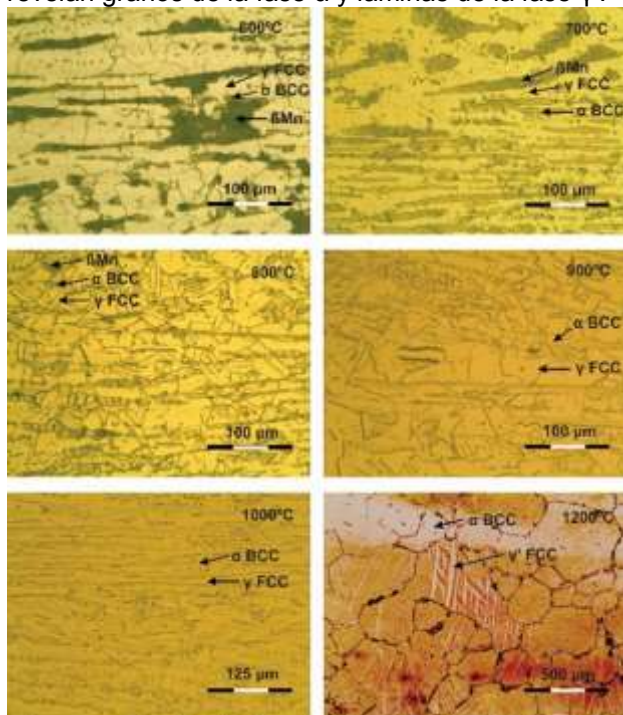


Figura 1. Metalografías de las muestras templadas a distintas temperaturas después del laminado.

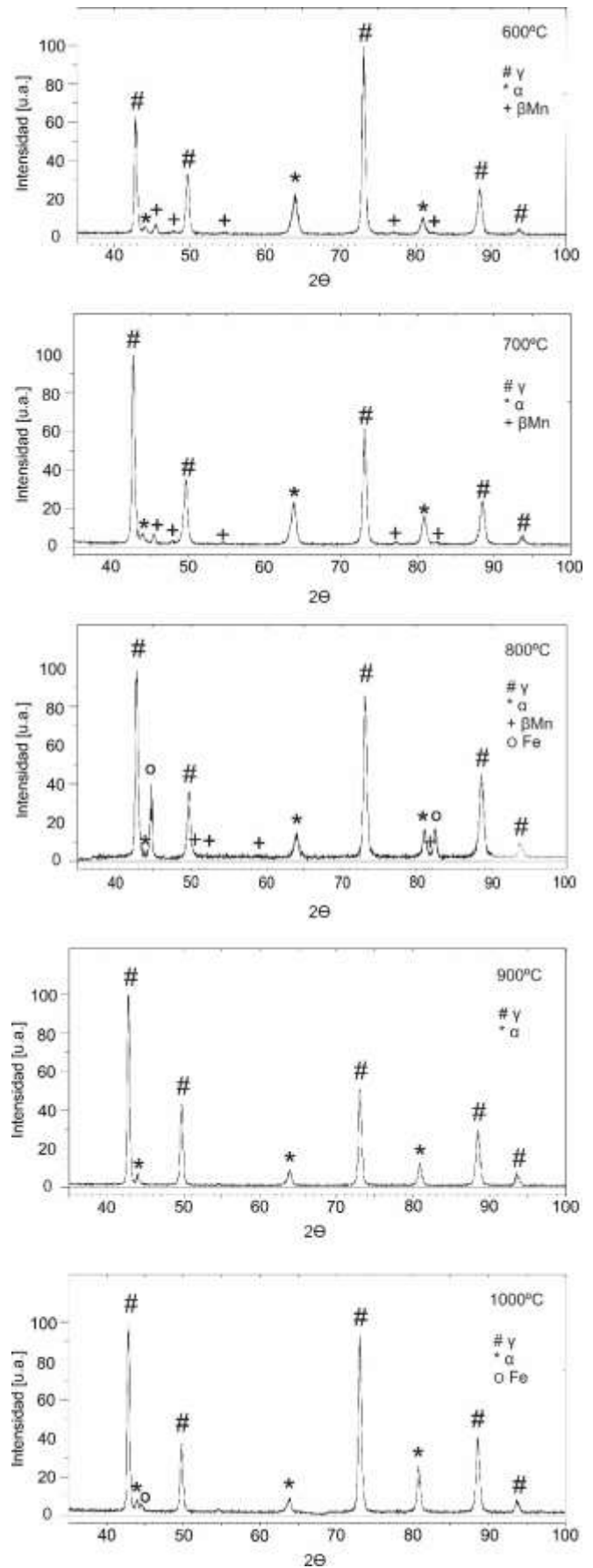


Figura 2. Difractogramas de la aleación con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

Las fases inducidas por los tratamientos térmicos a distintas temperaturas fueron analizadas mediante difracción de rayos X. Los difractogramas se muestran en la Figura 2. Se identificaron los picos correspondientes a la fase β Mn en los difractogramas de las muestras con tratamientos térmicos a 600°C, 700°C y 800°C. En los difractogramas de la aleación tratada térmicamente a 900°C y 1000°C se dejan de observar los picos de la fase β Mn, lo cual se corresponde con las imágenes metalográficas presentadas anteriormente. Por otra parte, en las muestras templadas a 800°C y 1000°C aparecen picos correspondientes a Fe en estado puro. La presencia de este elemento, el cual fue observado en el microscopio óptico y luego confirmado mediante estudios de EDS, puede deberse a un deficiente homogeneizado durante el desarrollo de la aleación.

Las imágenes SEM obtenidas se muestran en la Figura 3. En las imágenes correspondientes a los tratamientos a 600°C, 700°C y 800°C se observa la fase β Mn sobre los granos estirados de la fase α . Además, la presencia de esta fase disminuye al aumentar la temperatura de templado, hasta que deja de observarse en temple desde temperaturas superiores a 800°C. A partir de esta temperatura aparecen únicamente en la superficie del material las fases α y γ , como se muestra en la imagen correspondiente al tratamiento térmico a 1000°C.

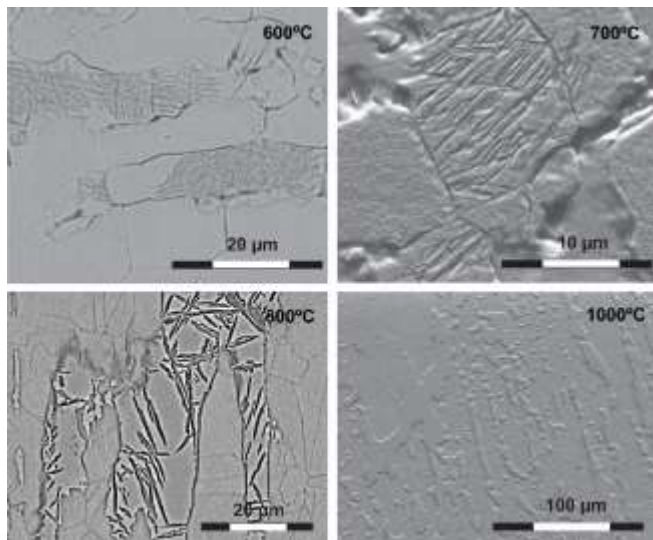


Figura 3. Imágenes SEM de la aleación luego del laminado con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

Las imágenes metalográficas de las muestras austenizadas y templadas a distintas temperaturas se presentan en la Figura 4. Se puede apreciar que en tratamientos térmicos a 800°C predomina la fase α , mientras que a 1100°C la fase más abundante es la fase γ . Por otra parte, en la muestra templada a 1250°C se observan placas martensíticas de la fase γ' en algunos granos.

Los patrones de difracción de las muestras luego del austenizado y posterior templado a distintas temperaturas se muestran en la Figura 5. Los picos observados en el patrón de difracción de la aleación templada a 1100° se corresponden con las fases α y γ .

En cambio, en el difractograma de la muestra templada a 1250°C, además se pueden observar picos correspondientes a la fase γ' .

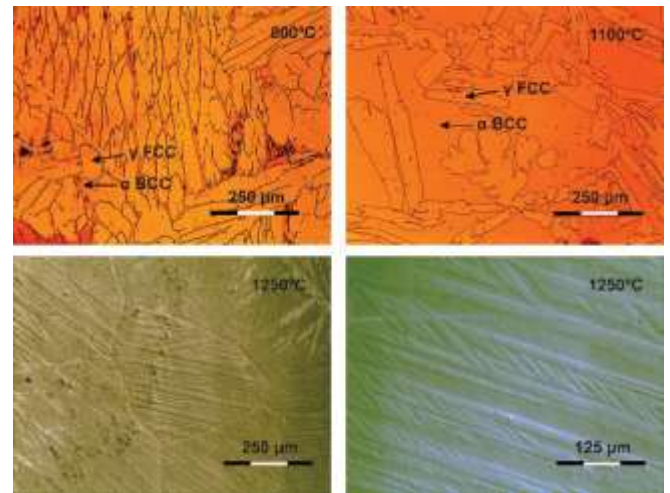


Figura 4. Metalografías de las muestras austenizadas y templadas a distintas temperaturas.

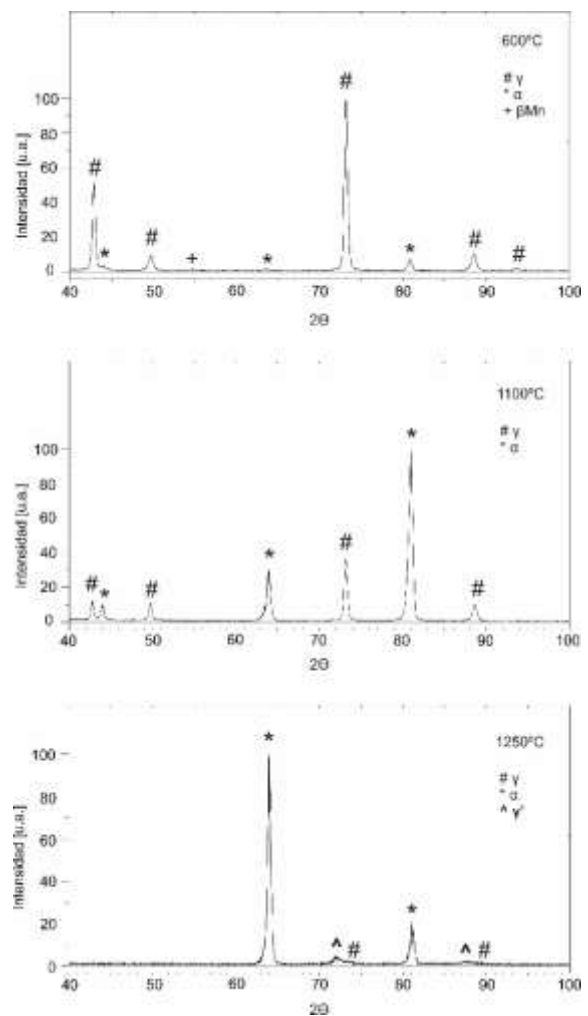


Figura 5. Difractogramas de la aleación con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

En las Tablas 1 y 2 se muestra la composición de la aleación luego del laminado y bajo tratamientos térmicos a distintas temperaturas de las fases α y γ .

respectivamente, obtenidas por EDS. La fase γ y muestra porcentajes muy cercanos a los de la composición nominal de la aleación, sin registrar cambios con la temperatura. Por otra parte, la composición de la fase α presenta porcentajes menores de Fe y Mn y mayores de Al y Ni.

La composición de las fases α , γ y γ' presentes en las muestras austenizadas y tratadas térmicamente a distintas temperaturas se muestra en las Tablas 3, 4 y 5. Se puede observar que luego del austenizado y temple a 1250°C las fases α y γ' presentan composiciones muy cercanas a la nominal de la aleación. Por otra parte, la composición de la fase α austenizada y templada a 800°C presenta menor porcentaje de manganeso, en comparación con las muestras templadas a mayores temperaturas. Esto se puede adjudicar a la incipiente formación de la fase β Mn sobre la fase α .

Tabla 1. Composición de la fase α de la aleación luego del laminado y tratada térmicamente a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
600	37.31	28.27	22.28	12.14
800	34.79	25.69	26.15	13.37
1000	39.89	30.44	19.80	09.87

Tabla 2. Composición de la fase γ de la aleación luego del laminado y tratada térmicamente a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
600	44.02	35.81	13.87	06.31
800	43.03	35.45	15.78	05.73
1000	45.49	34.61	14.44	05.47

Tabla 3. Composición de la fase α de la aleación austenizada y tratada térmicamente a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
800	43.66	29.78	18.79	07.77
1100	42.19	33.14	16.99	07.68
1250	43.51	34.28	14.71	07.50

Tabla 4. Composición de la fase γ de la aleación austenizada y tratada térmicamente a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
800	45.18	35.32	12.55	06.95
1100	43.61	35.25	14.17	06.98

Tabla 5. Composición de la fase γ' de la aleación austenizada y templada a 1250°C

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
1250	43.57	34.23	14.62	07.57

4. Conclusiones

En el presente trabajo se presentaron los estudios metalográficos y el análisis realizado para identificar las

fases características en la aleación tratada térmicamente a distintas temperaturas. Mediante difracción de rayos X se pudo determinar la existencia de una fase presente en las muestras templadas por debajo de 800°C, cuya estructura se corresponde con la fase β Mn. Además, esta se forma únicamente en las zonas donde se encuentra presente la fase α , de acuerdo a las imágenes obtenidas por microscopía óptica y de barrido. Por otra parte, la fase γ' se genera con tratamientos térmicos de templado a partir de los 1200°C.

Los estudios de EDS muestran que la composición de la fase γ es muy cercana a la composición nominal de la aleación y permanece estable luego de los tratamientos térmicos. Sin embargo, la fase α muestra porcentajes menores de Mn y mayores de Al y Ni y su composición depende fuertemente de los tratamientos térmicos aplicados.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al personal de apoyo del Instituto de Física de Rosario, Federico Mateo, Daniel Castellani y Guido Baranello por su colaboración en este trabajo.

Referencias

- [1] K. Otsuka, C. M. Wayman, en *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1ra. edición (1998).
- [2] J. Mino, V. Komanicky, M. Durisin, K. Saksl, J. Kovac, R. Varga. *IEEE Transactions on Magnetics* **51** (2015), 1-3.
- [3] L. W. Tseng, J. Ma, S. J. Wang, I. Karaman, M. Kaya, Z. P. Luod, Y. I. Chumlyakove. *Acta Materialia* **89** (2015), 374-383.
- [4] T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida. *Science* **333** (2011), 68-71.
- [5] T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo, R. Kainuma. *Applied Physics Letters* **101** (2012), 231907.
- [6] R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **27** (2006), 54-62.



Evaluación del efecto memoria de forma en una aleación Fe-22Mn-3,5Si-10Cr-5Ni

I. Esquivel

Instituto de Física Rosario - CONICET. Rosario, Argentina.

esquivel@ifir-conicet.gov.ar

Directora: A. V. Druker

Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura - Instituto de Física Rosario - U.N.R. Rosario, Argentina.

Grupo Colaborador: V. Fuster, J. Malarría.

Instituto de Física Rosario - CONICET. Rosario, Argentina.

Tópico: Metales y Aleaciones

Resumen

En este trabajo se evalúa el efecto de memoria de forma (EMF) en una aleación Fe-22Mn-3,5Si-10Cr-5Ni (% en peso) sometida a diferentes procesamientos termomecánicos. Los resultados obtenidos se comparan con un análisis microestructural a fin de establecer relaciones.

La aleación, colada en lingotes de 10 mm de espesor, fue homogeneizada y posteriormente laminada hasta 1 mm a tres temperaturas: 650, 800 y 1000°C. Muestras de cada lote se recocieron a diferentes temperaturas entre 500 y 1000°C. Estas combinaciones de laminado-recocido constituyen los diferentes procesamientos estudiados en este trabajo.

Se analizaron las fases presentes y la microestructura en cada muestra mediante difracción de rayos X y microscopía óptica, respectivamente. En todos los casos la fase predominante es austenita (FCC), en acuerdo a lo esperado. No obstante en algunas muestras se observaron pequeñas cantidades de ferrita (BCC), martensita ϵ (HCP) y presencia de precipitados.

Se evaluó el grado de recuperación de forma (GRF) en ensayos de flexión, aplicando una deformación de 2,5% y posterior retransformación a 500°C. Los resultados muestran una cierta dispersión de valores, siendo los GRF máximos 60%, correspondientes a las muestras recocidas entre 650-700°C, cuya estructura es completamente austenítica.

Los valores de GRF obtenidos son inferiores a lo esperado. Se propone a futuro ajustar los parámetros de procesamiento termomecánico a fin de optimizar el EMF de este material.

Palabras clave: memoria de forma, Fe-Mn-Si, transformación martensítica.

Keywords: shape memory, Fe-Mn-Si, martensitic transformation.

1. Introducción

Las aleaciones del tipo Fe-Mn-Si presentan buenas propiedades de memoria de forma, basadas en la reversibilidad de la transformación austenita γ (FCC) \leftrightarrow martensita ϵ (HCP) [1].

Si la transformación es inducida por un enfriamiento por debajo de una temperatura M_s , se activan las 3 variantes equivalentes de martensita sin que se produzca modificación en la forma del material. En cambio, cuando es inducida por una tensión aplicada, se activa sólo una variante preferencial, dando lugar a una deformación apreciable. Cuando se calienta el material por encima de una temperatura A_s , se activa el camino inverso de la transformación ($\epsilon \rightarrow \gamma$) y se recupera la forma original de la pieza. Este fenómeno se denomina efecto memoria de forma (EMF).

En estos materiales, el manganeso impulsa la formación de martensita ϵ mientras que el silicio aporta a la reversibilidad de la transformación. Para proporcionarle resistencia a la corrosión se agrega cromo, en tanto la adición de níquel evita la formación de la fase σ frágil [2]. Nuestro grupo estudia estas aleaciones desde hace varios años [3-4-5-6]. El contenido de Mn (de alta tensión de vapor) parece

reducirse durante los sucesivos calentamientos. En consecuencia, en el material original con 15% de Mn, se estabilizan porciones importantes de α -ferrita a temperatura ambiente (T.A.). Su presencia no sólo fragiliza la aleación, sino que reduce el volumen de austenita que potencialmente podría transformarse en martensita.

Para estabilizar la fase austenita, decidimos aumentar la cantidad de Mn, comenzando recientemente con los primeros ensayos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el EMF para diferentes procesamientos termomecánicos de una aleación Fe-22Mn-3,5Si-10Cr-5Ni (% en peso) con memoria de forma.

2. Metodología

La aleación, colada en lingotes de 10 mm de espesor, fue homogeneizada a 1100°C durante 12 hs y enfriada en el horno. Los lingotes se laminaron a 1000°C hasta alcanzar 1,7 mm de espesor, aplicando reducciones de 10% por pasada. Posteriormente, se laminaron 3 lotes a 650, 800 y 1000°C respectivamente, hasta alcanzar el espesor final de 1mm, también con reducciones de 10%. En todos los casos se llevó la chapa al horno entre

cada pasada de laminación, a fin de mantener la temperatura. Luego, muestras de cada lote fueron recocidas por 30 minutos a diferentes temperaturas entre 500 y 1000°C. Al final de cada procesamiento, las muestras se enfriaron por inmersión en agua. Las combinaciones de laminado y recocido así obtenidas constituyen los diferentes tratamientos estudiados.

Las fases presentes se analizaron mediante difracción de rayos X en el intervalo $2\theta = [40^\circ-80^\circ]$ en un goniómetro Philips X-pert pro MPD con radiación de Cu. La microestructura se estudió en un microscopio óptico (MO) Olympus PME 3, de platina invertida, con dispositivo NIC.

El grado de recuperación de forma (GRF) se evaluó mediante ensayos de flexión aplicando una deformación de 2,5% seguido de retransformación a 500°C. Las probetas utilizadas fueron de 3x1x65mm. El GRF se calculó en base a los ángulos resultantes de la deformación (θ aplicado) y luego de la retransformación (θ recuperado), según la Ec. 1. Ambos estados y ángulos respectivos se muestran en la Fig. 1.

$$GRF(\%) = \frac{\theta_{recuperado}}{\theta_{aplicado}} \cdot 100 \quad (1)$$

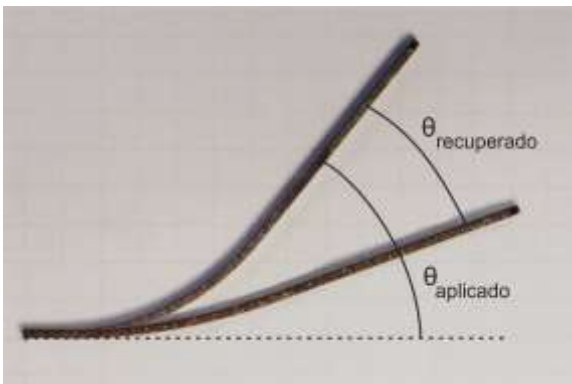


Figura 1. Una de las probetas ensayadas para determinación del GRF.

3. Resultados y Discusión

3. 1. Análisis de la estabilidad de fases.

En la Fig. 2 se presentan los difractogramas obtenidos para el material homogeneizado, laminado a 800°C y para el mismo laminado luego de recocido a: 600°C, 800°C y 1000°C. En todos los casos la estructura es predominantemente austenítica.

En el lingote homogeneizado (Fig. 2.a) se observan los picos característicos de la fase austenita, y otros de baja intensidad correspondientes a martensita ϵ inducida térmicamente. Esto indica que la temperatura M_s es superior a la ambiente para el material homogeneizado. Esta observación coincide con Sato *et al.* [1], quienes mostraron que el aumento en la temperatura M_s en este tipo de aleaciones tal cual coladas, es consecuencia de la baja densidad de dislocaciones en la matriz austenítica.

Los picos de baja intensidad indicados como int.(310), int.(311) e int.(510), corresponden a un intermetálico tipo $Fe_5Ni_3Si_2$, recientemente identificado por nuestro grupo. Este compuesto podría haber precipitado

durante el lento enfriamiento dentro del horno desde la temperatura de homogeneización.

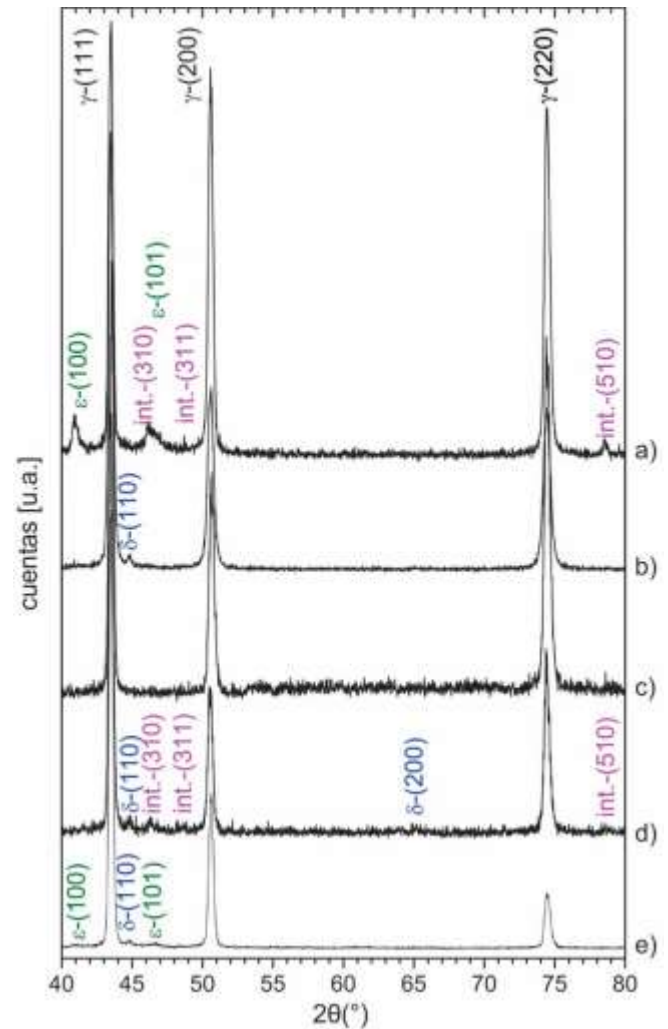


Figura 2. Difractogramas superpuestos de diferentes muestras: a) Lingote homogeneizado; b) Laminado a 800°C; c) Laminado 800°C y recocido 600°C; d) Laminado 800°C y recocido 800°C; e) Laminado 800°C y recocido 1000°C.

El difractograma de la Fig. 2.b muestra que esta fase no aparece luego de completarse el laminado a 800°C. Esto puede atribuirse a que los precipitados se disolvieron durante la primera etapa de laminado, que fue común a todos los procesamientos y se efectuó a 1000°C. La ausencia de picos característicos de martensita ϵ indica que la temperatura M_s es inferior a T.A. probablemente como consecuencia de los defectos introducidos en la austenita durante el laminado. Adicionalmente un pico de baja intensidad, que también se detectó en otros difractogramas, se identificó como característico de δ -ferrita.

El difractograma de la Fig. 2.c muestra que la chapa recocida a 600°C es completamente austenítica. En tanto que, a consecuencia del recocido a 800°C, precipita la fase tipo $Fe_5Ni_3Si_2$ como lo indican los picos característicos que se observan en la Fig. 2.d.

En la Fig. 2.e (chapa laminada a 800°C y recocida a 1000°C) se detectan picos característicos de martensita ϵ , de baja intensidad. Esto indica que la temperatura M_s queda por encima de la T.A., lo que se asocia a una

disminución en la densidad de dislocaciones en el material. El análisis micro estructural (sección 3.2) mostró una recristalización completa luego del recocido a 1000°C.

Por otro lado, en el difractograma de estas muestras no se detectan picos característicos del intermetálico, confirmando que el mismo no es estable a esa temperatura.

Finalmente, la evolución en la altura relativa de los picos de austenita, indica que el material presenta diferente textura en estado colado, laminado y recocido.

3. 2. Análisis microestructural.

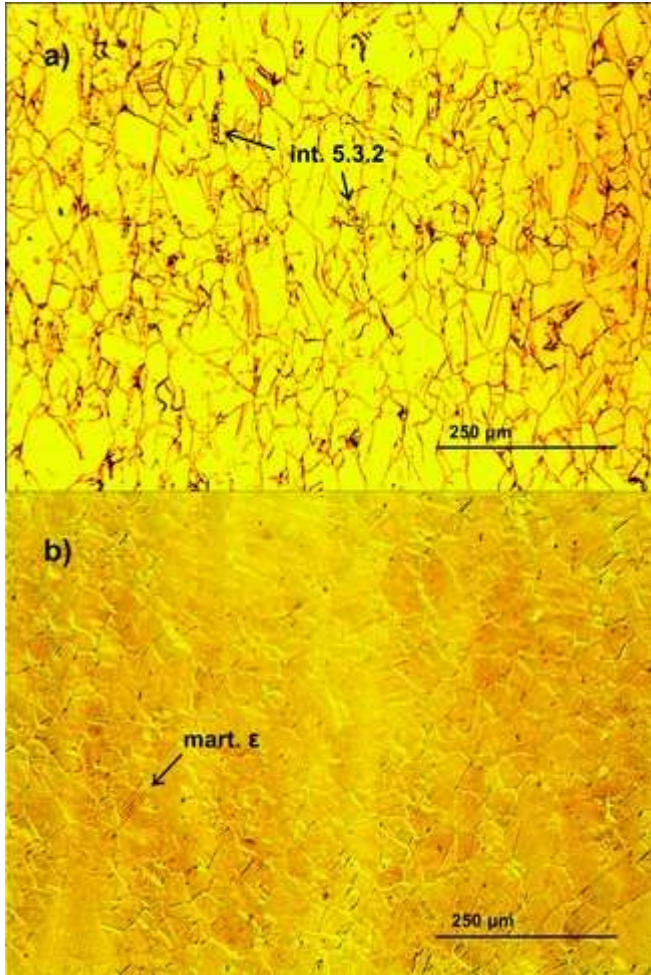


Figura 3. Micrográficas ópticas, atacadas con Villela:
a) Laminada a 650°C, x100; b) Laminada a 650°C y recocida a 1000°C, x100 (NIC).

La microestructura de muestras correspondientes a las distintas condiciones de procesamiento fue estudiada mediante M.O. La Fig. 3 muestra dos casos representativos del conjunto.

La imagen de la Fig. 3.a corresponde a la microestructura de una chapa laminada a 650°C; los granos se encuentran deformados y tienen un tamaño promedio de 37 µm. Pueden observarse pequeñas porciones de una segunda fase parcialmente alineadas, probablemente correspondiente al intermetálico tipo $Fe_5Ni_3Si_2$.

En la imagen correspondiente a la microestructura de una chapa laminada a 650°C y recocida a 1000°C (Fig.

3.b) se observan granos de tamaño de 32 µm promedio y morfología poligonal, típica de recristalización. Algunas placas de martensita ϵ de origen térmico se desarrollan en el interior de los granos austeníticos, de borde a borde, en acuerdo a lo que indica el difractograma de la Fig 2.e.

3. 3. Evaluación del Grado de Recuperación de Forma.
Para determinar el GRF en cada condición estudiada, se realizaron ensayos de flexión sobre probetas correspondientes a cada tratamiento, tal como ya se ha descrito. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Como puede apreciarse, los resultados presentan una dispersión de valores, lo que puede asociarse a los diferentes estados microestructurales. De hecho, puede observarse en la tabla que los valores más elevados se dan para temperaturas de recocido entre 650 y 700°C. En tales casos, la estructura detectada con rayos X es completamente austenítica y según lo observado con M.O., no se ha iniciado recristalización. Respecto a la temperatura de laminado, no se observa una tendencia clara en los resultados. Los ensayos realizados no brindan suficiente información para asegurar la conveniencia de una u otra temperatura. De todas formas esos valores no superan el 60%, siendo muy inferiores a los resultados obtenidos por nuestro grupo [5-6] utilizando una aleación de 15% de Mn.

Tabla 1. Grados de Recuperación de Forma

Temp. Recocido (°C)	Temp. Laminado (°C)		
	650	800	1000
sin	21%	35%	
500	42%	48%	39%
550	53%	48%	43%
600	55%	51%	45%
650	57%	55%	50%
700	58%	58%	60%
800	22%	28%	31%
1000	24%	24%	26%

4. Conclusiones

En este trabajo fue analizada una aleación Fe-22Mn-3,5Si-10Cr-5Ni (% en peso) con memoria de forma sometida a diferentes procesamientos de laminado a 650, 800 y 1000°C y subsiguiente recocido a temperaturas entre 500 y 1000°C. Los estudios realizados permiten indicar que:

- En todos los casos la estructura es predominantemente austenítica, según lo determinado mediante difracción de rayos X.

- Un intermetálico de tipo $Fe_5Ni_3Si_2$, puede formarse en la zona de temperatura cercana a los 800°C. El mismo se disuelve por encima de los 1000°C.

- Los recocidos a temperaturas superiores a los 800°C activan procesos de recristalización en las chapas laminadas a 650 y 800°C.

- Los grados máximos de recuperación de forma, del orden del 60%, se obtuvieron para las muestras recocidas entre 650 y 700°C.

Estos valores son inferiores a los esperados para esta aleación. Se propone a futuro ajustar los parámetros de procesamiento termomecánico a fin de optimizar el EMF de este material. Eventualmente será necesario volver a estudiar la composición química.

Agradecimientos

El autor agradece al CONICET por su beca doctoral comenzada en abril de 2015 y el apoyo financiero de ANPCyT (PICT 1341) y SCyT-UNR (PID ING443).

Referencias

[1] A. Sato, K. Soma, E. Chishima, T. Mori. *J. Physique C4* (1982), 797–802.

[2] M. Sade, A. Baruj, H. E. Troiani. *New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels*. Buenos Aires (2008).

[3] A. Druker, S. Hereñú, A. Baruj, J. Malarría. *CONAMET/SAM* (2006).

[4] A. Druker, A. Baruj, J. Malarría. *Materials Characterization* **61** (2010), 603-612.

[5] A. Druker, P. La Roca, P. Vermaut, P. Ochín, J. Malarría. *Mat. Sci. Eng. A556* (2012), 936-945.

[6] A. Druker, A. Perotti, I. Esquivel, J. Malarría. *Materials and Design* **56** (2014), 878–888.



Modificaciones microestructurales y de microdureza generadas por el proceso de impactos láser (LSP)

F. D. Farías, F. N. Di Rino

Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina.

fdiri@hotmail.com tecla26.6@gmail.com

Directora: S. Hereñú

Instituto de Física Rosario-CONICET, UTN-FRSN, Rosario, Argentina.

Grupo Colaborador: I. Alvarez- Armas^{1,2}, L. Spadaro¹, G. Gómez-Rosas³, S. Rosales-de los Santos³.

¹ Instituto de Física Rosario-CONICET.

² UNR-FCEIA, Rosario, Argentina.

³ Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

El tratamiento superficial por ondas de choque generadas por láser llamado proceso de impactos láser (Laser Shock Peening, LSP) es una técnica reciente que se utiliza industrialmente para conseguir mejores propiedades mecánicas (dureza, fatiga, etc.) sobre materiales metálicos. En este trabajo se evaluará, a través de transmisión, la modificación microestructural ocasionada por el LSP bajo diferentes parámetros de aplicación del láser en una aleación de aluminio (Al 6061-T6) y un acero inoxidable superferrítico (UNS S 44600). Posteriormente, se correlacionará dicha evolución microestructural con mediciones de microdureza Vickers. En la superficie del acero UNS S 44600 se encuentra un aumento de la dureza asociado a una alta densidad de dislocaciones. Por otro lado, en la aleación Al 6061-T6 el aumento significativo de la dureza no se encuentra en la superficie sino entre 0,5 mm a 1mm de profundidad. Desde la superficie hasta 0.5mm, se encontraron zonas con alta densidad de dislocaciones y zonas libres de dislocaciones mientras que entre 0,5 mm a 1mm la alta densidad de dislocaciones se vuelve homogénea.

Palabras clave: acero inoxidable superferrítico, aluminio, procesos de impactos con láser, dureza, microestructura.

Keywords: superferritic stainless steel, aluminum, laser shock processing, hardness, microstructure.

1. Introducción

El proceso de impactos láser (laser shock processing, LSP) es un proceso mecánico (deformación en frío) en el que pulsos de láser impactan la superficie que se desea tratar con una elevada intensidad de energía y se generan ondas de choque [1,2]. La llegada de un pulso láser enfocado a la superficie provoca la generación de un plasma de elevada temperatura que se propaga en la dirección del haz y sentido contrario. Por conservación de la cantidad de movimiento, la expansión del plasma provoca la generación de una onda de choque que se propaga hacia el interior del material provocando deformación. Con el fin de evitar la propagación rápida del plasma se coloca un medio transparente a la radiación delante de la superficie del material. Actualmente se utiliza agua como medio confinante [3]. Otro elemento habitualmente empleado en la preparación del proceso es un recubrimiento absorbente en la superficie del material, no solamente por aumentar la eficacia del acoplamiento de energía en el medio material, sino por ejercer un papel protector de la superficie de efectos térmicos que sobre ella puedan producirse durante el proceso [4]. El recubrimiento absorbente más ampliamente utilizado es la pintura negra debido a su alta disponibilidad comercial y su elevada eficacia. De este modo, la deformación plástica causada por la onda de choque

produce cambios en la microestructura cercana a la superficie metálica. Esto da como resultado mejoras en las propiedades mecánicas, como incremento de la dureza que se traduce en una mayor resistencia a la fatiga, resistencia a la tracción y resistencia al desgaste [5-7]. El incremento de dureza producido por el LSP de la superficie irradiada disminuye con la profundidad dentro del material. La magnitud del endurecimiento superficial depende no solo de las condiciones utilizadas en el LSP sino también del tipo y microestructura de la aleación. El objetivo del presente trabajo es estudiar la relación de la dureza generada mediante el tratamiento LSP con los cambios microestructurales en dos tipos de materiales: acero UNS S 44600 y aluminio Al 6061-T6.

2. Metodología

Los materiales estudiados son:

1) Acero inoxidable superferrítico UNS S 44600, cuya composición química es: C: 0.058; Cr: 23.58; Ni: 0.33; Mo: 0.13; Mn: 0.65; Si: 0.4; Cu: 0.15; V: 0.13; P: 0.02; N: 0.098, Nb: 0.09 en por ciento en peso. Este acero fue provisto en forma de barra cuadrada laminada en caliente de 50,8 mm x 101,6 mm x 500 mm. A partir de la barra se cortaron placas de 80 mm x 40 mm y 5 mm de espesor en la dirección de laminación.

2) Aluminio Al 6061-T6 cuya composición química es en porcentaje en peso: Al: 96; Si: 0.40-0.80; Fe: 0.7; Cu: 0.15-0.40; Mn: 0.15; Mg: 0.8-1.2; Cr: 0.04-0.3; Zn: 0.25; Ti: 0.015. Se utilizaron placas laminadas de Al 6061-T6 con dimensiones de 4 cm x 3 cm y un espesor de 6 mm, inicialmente se desbastan aproximadamente 1 mm de espesor, posteriormente se lijan con papel de Carburo de Silicio (SiC), con tamaños de grano de 100, 220 y 600, esto con la finalidad de quitar los esfuerzos residuales generados por el laminado.

Las condiciones de prueba fueron las siguientes: tipo de láser: Nd:YAG; frecuencia de emisión láser: 10 Hz; energía por pulso: 1 J; longitud de onda: 1064 nm; diámetro del pulso láser: 1,5 mm; duración del pulso: 6 ns; densidad de potencia: aprox. 10 GW/cm²; densidades de barrido: 2500 pulsos/cm² y 5000 pulsos/cm²; configuración: chorro de agua; capa protectora: no; área tratada: UNS S 44600: 20 mm x 20 mm a ambos lados de cada placa y Al 6061-T6 20 mm x 20 mm un solo lado de la placa.

La microestructura del material es analizada a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se realizaron mediciones de microdureza Vickers a lo largo del espesor de la placa tratada con LSP. Se utilizó una carga de 245.2 mN y un tiempo de mantenimiento de 10 segundos. Se realizaron 10 mediciones por cada muestra las desviaciones estándar +/-10.

3. Resultados y discusión

Se analizó para ambos materiales, mediante observaciones por TEM, la microestructura de dislocaciones en láminas delgadas obtenidas de rebanadas cortadas a diferentes profundidades de la superficie.

En el acero UNS S 44600 tratado con LSP, para todas las densidades de pulso empleadas, se observó una diferencia notable en las láminas delgadas de rebanadas próximas a la superficie en comparación al acero sin LSP, Fig.1. Mientras que la microestructura del acero sin LSP presenta dislocaciones aisladas, Fig.1 (a), se observa una elevada densidad de dislocaciones en la superficie del acero con LSP, Fig.1 (b) y (c). Es importante destacar que en el presente trabajo se encontró que la densidad de dislocaciones en la superficie de muestras tratadas con LSP varía de acuerdo a la densidad de pulsos empleadas. La muestra tratada a 2500 pulsos/cm², Fig.1 (b), posee menor densidad de dislocaciones que la tratada a 5000 pulsos/cm², Fig.1 (c).

En la Fig. 2, se muestra la microestructura de Al 6061-T6 sin LSP. Dentro de los primeros 0,5mm se observa una alta densidad de dislocaciones, Fig. 2 (a). Esto puede ser atribuido al proceso de laminado. Desde 0.5mm hasta 1mm, la alta densidad de dislocaciones observada en los primeros 0,5 mm disminuye considerablemente, Fig. 2 (b). Por otro lado, en muestras tratadas con LSP, independientemente de la densidad de pulsos empleada, el pronunciado incremento en la densidad de dislocaciones se encuentra entre 0,5mm y 1mm, Fig.3. Desde la superficie hasta 0.5mm, se encontraron zonas con alta densidad de dislocaciones y zonas libres de dislocaciones, Fig.3 (a), mientras que entre 0,5 mm a

1mm la alta densidad de dislocaciones se vuelve homogénea, Fig.3 (b).

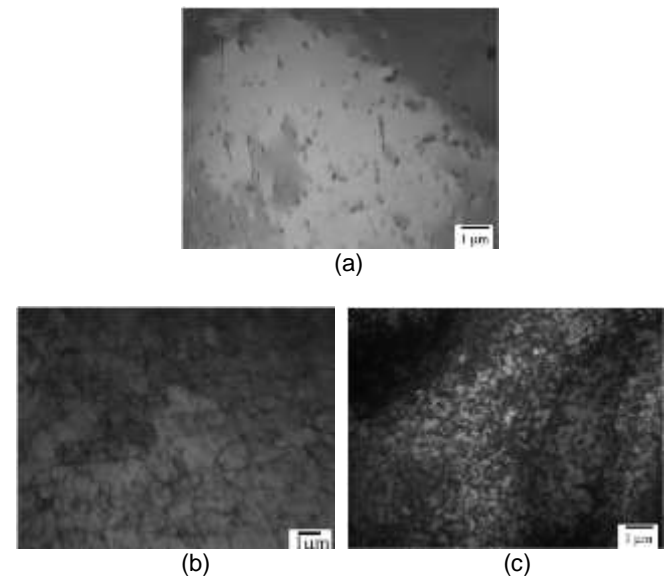


Figura 1. Estructura de dislocaciones de la superficie del acero UNS S 44600 (a) sin LSP; con LSP (b) 2500 pulsos/cm² y (c) 5000 pulsos/cm²

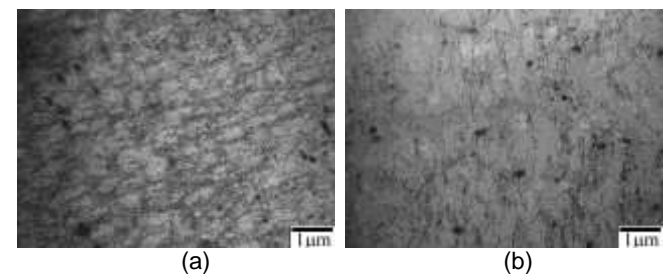


Figura 2. Estructura de dislocaciones de Al 6061-T6 sin LSP (a) Superficie a 0,5mm (b) 0,5mm a 1mm

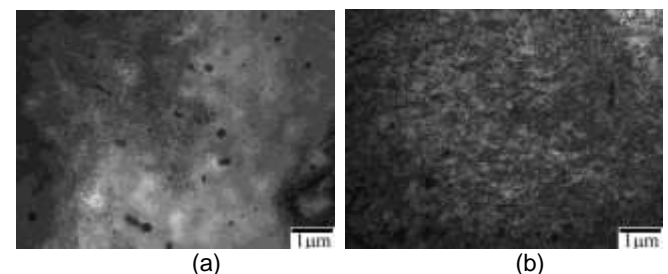


Figura 3. Estructura de dislocaciones de Al 6061-T6 con LSP (2500 pulsos/cm² y 5000 pulsos/cm²) (a) Superficie a 0,5mm (b) 0,5mm a 1mm.

La dureza obtenida del acero UNS S 44600 sin LSP fue de 200. En la Figura 4 se observa el perfil de microdureza de la sección transversal de la placa tratada en las diferentes condiciones: 2500 pulsos/cm² 5000 pulsos/cm². Es evidente en esta figura el significativo aumento de dureza en la superficie del material (aprox. entre 20% y 30%) producto del endurecimiento por deformación causado por el LSP.

Este hecho es corroborado por la alta densidad de dislocaciones observada en la superficie del acero, Fig. 1 (b) y (c). Además, es relevante destacar que a mayor densidad de pulso, coincidente con una más pronunciada densidad de dislocaciones, la dureza es mayor.

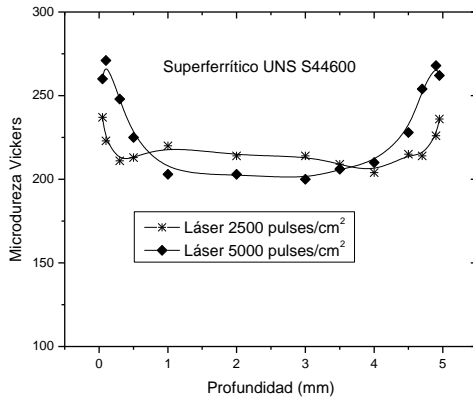


Figura 4. Perfiles de microdureza Vickers del acero inoxidable superferrítico UNS S 44600 con LSP.

La dureza de Al 6061-T6 sin LSP fue de 100. Dado que en Al 6061-T6 tratado con LSP se encontró la misma estructura de dislocaciones independiente de la densidad de pulsos empleada se hicieron mediciones de dureza solo para 5000 pulsos/cm². Un incremento de dureza, Fig.5, es observado coincidente con la zona donde se encontró la mayor densidad de dislocaciones, Fig.3 (b), entre 0,5mm y 1mm. Es posible que en los primeros 0,5mm los efectos térmicos del proceso eliminen parte de las dislocaciones producto del laminado. Solo después de 0,5mm de la superficie los efectos de LSP se hacen evidentes en este material.

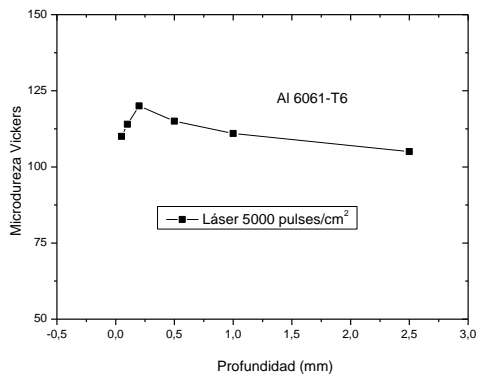


Figura 5. Perfiles de microdureza Vickers de Al 6061-T6 con LSP 5000 pulsos/cm².

4. Conclusiones

El LSP produce deformación plástica tanto en acero UNS S 44600 como en la aleación de Aluminio Al 6061-T6. Esto es corroborado por una mayor densidad de dislocaciones y un incremento de dureza respecto al material sin LSP. Sin embargo, mientras que en el acero UNS S 44600 estos efectos son encontrados en la superficie, en la chapa de Aluminio Al 6061-T6 se hallan entre 0,5mm y 1mm. Este trabajo permite ratificar

la importancia del análisis en cada aleación de los cambios microestructurales y de fase producidos por el LSP, con el fin de interpretar los resultados mecánicos.

Agradecimientos

Este trabajo fue sustentado a través del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, el convenio de cooperación bilateral MINCYT –CONACYT y PICT 2013 de Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica

Referencias

- [1] C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y-W. Mai. *International Journal of Fatigue* **24** (2002), 1021-1036.
- [2] B. P. Fairand, A. H. Clauer. *J. Appl. Phys.* **45** (1979), 1497-1505.
- [3] B. P. Fairand, A. H. Clauer, R. G. Jung, B. A. Wilcox. *Applied Physics Letters* **25** (1974), 431-433.
- [4] Y. Y. Xu, X. Dong Ren, Y. K. Zhang, J. Z. Zhou, X. Q. Zhang. *Key Engineering Materials* **353-358** (2007), 1753-1756.
- [5] A. K. Gujba, M. Medraj. *Materials* **7** (2014), 7925 - 7974.
- [6] C. Rubio-González, C. Felix-Martinez, G. Gomez-Rosas, J. L. Ocaña, M. Morales, J. A. Porro. *Materials Science and Engineering A* **528** (2011), 914-919.
- [7] U. Sanchez-Santana, C. Rubio-Gonzalez, G. Gomez-Rosas, J. L. Ocaña, C. Molpeceres, J. Porro, M. Morales. *Wear* **260** (2006), 847-854.



Polímeros inteligentes con aplicaciones en liberación controlada de fármacos y captación de metales pesados

F. M. Pardini

Área Materiales Poliméricos - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CCT La Plata CONICET) Av. 52 entre 121 y 122 (1900), La Plata, Argentina

franpardini@hotmail.com

Director: J. I. Amalvy

Área Materiales Poliméricos - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CCT La Plata CONICET) Av. 52 entre 121 y 122 (1900), La Plata, Argentina.

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

En el presente trabajo se propone sintetizar sistemas poliméricos funcionales que puedan aplicarse tanto para la incorporación y liberación de fármacos, así como también para la captación de iones metálicos que puedan estar presentes en aguas contaminadas. Para ello se sintetizaron sistemas híbridos pH-responsivos de poliuretano/poli(2- (dietilamino)etil metacrilato) con diferentes proporciones del monómero acrílico (10, 30 y 50 % p/p). Dicha síntesis se llevó a cabo por medio de una polimerización en dispersión del monómero acrílico, 2-(dietilamino)etil metacrilato (DEA) en presencia de un poliuretano preformado conteniendo grupos vinílicos terminales (PU). Los sistemas obtenidos en forma de películas se ensayaron como matrices responsivas para liberación de principios activos y captación de metales pesados. Los sistemas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y grado de hinchamiento. Los ensayos de carga y liberación se realizaron utilizando Rodamina 6G (R6G) como droga modelo, mientras que para los experimentos de captación de metales se utilizó cobre (Cu^{2+}) como metal modelo. Los resultados experimentales de caracterización muestran un aumento en el grado de hinchamiento y en el tamaño de poro a medida que se incrementa el contenido de DEA en el sistema. Asimismo se observó una mayor captación del metal para los sistemas con mayor proporción de acrílico, en las condiciones evaluadas (pH 4,0 y 25 °C). El mismo comportamiento también se pudo observar en los ensayos de liberación de R6G, donde el sistema compuesto por un 50 % p/p de DEA fue el más eficiente en las condiciones antes mencionadas. Los resultados obtenidos muestran que las matrices híbridas de PU/DEA sintetizadas pueden ser aplicadas tanto en sistemas liberadores de fármacos como también en sistemas captadores de metales pesados.

Palabras clave: polímeros funcionales, liberación controlada de fármacos, captación de metales pesados, híbridos pH-responsivos de poliuretano/poli(2-dietilamino)etil metacrilato.

Keywords: functional polymers, drug delivery, heavy metal uptake, polyurethane/poly(2-diethylamine)ethyl methacrylate pH-responsive hybrids

1. Introducción

Los polímeros inteligentes o responsivos son materiales muy atractivos para la aplicación en diversas áreas de la industria (biomédica, farmacéutica, agrícola, etc.), debido a que poseen la particularidad de modificar su estructura y sus propiedades físicas en respuesta a un estímulo externo como puede ser el pH, fuerza iónica o temperatura. Especialmente la utilización de hidrogeles estímulo-responsivos pueden ser de gran importancia como sistemas de transporte de fármacos [1,2] o como agentes acomplejantes que permitan la eliminación de iones metálicos en soluciones acuosas, tales como efluentes líquidos industriales y aguas residuales. Si bien existen métodos convencionales de remoción de metales, el uso de polímeros con estas características permite alcanzar una alta eficiencia y selectividad [3].

El monómero acrílico 2-(dietilamino)etil metacrilato (DEA) es una amina terciaria que se utiliza para sintetizar polímeros sensibles al cambio de pH y que al poseer un átomo de nitrógeno con un par libre de electrones es capaz también de formar complejos del tipo de coordinación con metales como el cobre [4]. Sin embargo su baja resistencia mecánica y estabilidad en soluciones acuosas impide su utilización como sistema puro. Una solución es la combinación de materiales poliméricos para obtener sistemas con propiedades especiales y particulares. Por ejemplo, los poliuretanos (PU) son polímeros versátiles que permiten la funcionalización de sus cadenas y pueden ser copolimerizados con monómeros acrílicos, además de poseer propiedades mecánicas excepcionales y una muy buena transparencia. En este trabajo se propone el uso de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico, donde el componente acrílico es estímulo-responsivo y se

encuentra unido químicamente con el poliuretano, con el fin de emplearlos como matrices capaces de incorporar y liberar fármacos y de absorber metales pesados. Al introducir DEA en la red poliuretánica se pretende obtener un sistema mecánicamente estable, y con propiedades pH-responsivas que, frente a las condiciones apropiadas, modifique su estructura y permita el ingreso del metal a la matriz o la liberación del principio activo incorporado, dependiendo del objetivo deseado.

En el presente trabajo se describen la síntesis y caracterización por microscopía electrónica de barrido y grado de hinchamiento de polímeros híbridos con diferentes cantidades de PU y DEA (de 10 a 50 % p/p) ligeramente entrecruzados con poli(propilenglicol) diacrilato (PPGDA) y se los evalúa como posibles sistemas capaces de captar metales pesados así como también sistemas liberadores de fármacos. Además se analiza la influencia de la DEA en la eficiencia de captación y liberación, utilizando Cu^{+2} y Rodamina 6G (R6G) como metal y droga modelo respectivamente.

2. Metodología

2.1. Síntesis de los polímeros

2.1.1 Síntesis de la dispersión de prepolímero

La síntesis del prepolímero se realizó mediante una reacción de condensación mezclando un diisocianato (diisocianato de isoforona) y un diol (poli(propilenglicol)), con la inclusión de monómeros funcionales (metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido dimetil propiónico) [5].

2.1.2 Síntesis de las dispersiones híbridas de PU/DEA.

La dispersión del PU se fraccionó en varias partes y se agregaron diferentes cantidades de DEA, PPGDA como agente entrecruzador y poli(etilenglicol) metacrilato (PEGMA) como estabilizador estérico. La polimerización de la mezcla de PU-DEA/PPGDA/PEGMA se realizó en masa utilizando un reactor de vidrio (1000 ml) con control de temperatura y APS como iniciador. La polimerización conduce a la formación de sistemas híbridos de PU/DEA con una unión química entre el poliuretano y las fracciones de DEA. Estos sistemas híbridos fueron denominados en forma abreviada como "H90/10" para el sistema compuesto por 90 % p/p de PU y 10 % p/p de DEA. En la tabla 1 se muestran las formulaciones de base típica utilizada en este trabajo.

Tabla 1. Receta para preparar 100 g de dispersión acuosa de híbridos y PU al 30 % p/p.

Sistema	DEA (%p/p)	Dispersión PU (g)	DEA/PPGDA/PEGMA (g)	Agua (g)
PU	0	94.84	---	5.160
H90/10	10	85.46	2.82/0.05/0.51	11.42
H70/30	30	66.67	8.46/0.15/1.52	23.95
H50/50	50	47.89	14.1/0.25/2.54	36.49

2.1.3 Síntesis de dispersión de PU polimerizado

La dispersión de poliuretano polimerizado (PU) fue preparada de la misma forma que los sistemas híbridos, pero sin el agregado de DEA y se utilizó como material de referencia para comparar con los demás sistemas (ver Tabla 1).

2.1.4 Preparación de las películas de polímero

Luego de la polimerización, las películas se prepararon por deposición (*casting*) de las dispersiones sobre un molde apropiado. Luego del secado, las películas se cortaron en círculos (25 mm de diámetro) y se curaron a 60°C por 48 h.

2.2 Mediciones

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Los cambios morfológicos de los polímeros se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo FEI-Quanta 200 (Holanda) en el modo de alto vacío y operado a un voltaje de aceleración entre 15 y 20 kV. Las películas híbridas de PU/DEA y de PU se dejaron hasta equilibrio en solución buffer por 24 h, y luego se congelaron a -80 ° C en freezer y a continuación se liofilizaron durante 24 h. Para mejorar la conductividad, las películas cortadas se montaron sobre portamuestras de aluminio SEM y se revistieron, por bombardeo iónico, con una capa fina de oro previo a la observación.

2.2.2 Grado de Hinchamiento

El grado de hinchamiento (GH) de las películas se determinó por inmersión de las muestras en solución buffer a pH 4,0 y 8,0. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado.

El GH en equilibrio (Q_{∞}) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$Q_{\infty} = ((W_{s,\infty} - W_d) / W_d) \times 100 \quad (1)$$

donde $W_{s,\infty}$ es el peso de la película hidratada en equilibrio y W_d es el peso de la película seca.

2.2.3 Liberación de R6G

Las películas se aditaron sumergiéndolas en una solución con R6G a pH 8,0 por 96 h y luego se secaron a 30°C por 24 h. Para los estudios de liberación, la película seca con la R6G incorporada se ubicó dentro de un recipiente con solución buffer a pH y temperaturas deseadas y se tomaron muestras a diferentes tiempos. Las medidas de la concentración de R6G se realizaron por medio de espectroscopia UV-visible a 526 nm.

2.2.4 Captación del Metal

La captación de cobre se llevó a cabo por inmersión de las películas poliméricas en una solución acuosa de CuSO_4 a diferentes concentraciones. Las determinaciones se realizaron por absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Varian SpectrAA 300 Plus. Las medidas se realizaron a pH 4,0, temperatura ambiente y por triplicado. La cantidad de Cu^{+2} absorbido se calculó por diferencia de concentración entre la solución inicial y la solución final una vez alcanzado el equilibrio (7 días).

3. Resultados y Discusión

3.1. Grado de hinchamiento

En la Figura 1 se presenta el GH a pH 4,0 y 8,0 en función de la proporción PU/DEA.

El PU posee un GH ~ 15 % a pH 4,0, sin embargo a pH 8,0, el GH aumenta considerablemente debido a la ionización de los grupos carboxílicos de la cadena. En cambio, en los sistemas híbridos se observa que el incremento en la proporción de DEA a pH 4,0 produce un aumento en el GH. Este comportamiento se debe a la protonación de los grupos amino de la DEA y al incremento de la fuerza de repulsión electrostática entre los grupos iónicos. El incremento en el volumen interno, a su vez, permite que el agua ingrese dentro de la matriz [6,7]. El sistema 90/10 al tener solo un 10 % p/p de DEA no muestra una diferencia importante en el GH al variar el pH. Este comportamiento es esperable ya que el número de grupos amino es relativamente bajo.

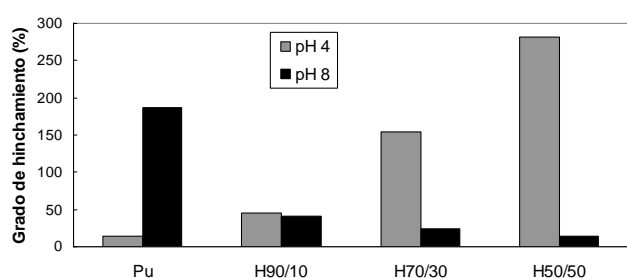


Figura 1. Grado de hinchamiento de las películas híbridas y de PU a pH 4,0 y 8,0.

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 2 se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la sección transversal de los sistemas poliméricos hidratados a pH 4,0 y 8,0. Se puede apreciar que a pH 8,0 los híbridos PU/DEA se encuentran en un estado morfológico “colapsado” o “cerrado”. Mientras que a pH 4,0, su estado morfológico se modifica desde una estructura mas bien “cerrada” (sistema H90/10) hasta alcanzar un estado “abierto” con una mayor densidad de poros (sistemas H70/30 y H50/50) a medida que aumenta la proporción de acrílico. Este comportamiento se debe a la expansión de la matriz en respuesta al cambio de pH. Como era de esperar, al incrementar el contenido de DEA, el estado “abierto” de la matriz es más pronunciado permitiendo de ese modo una mayor hidratación, como se pudo observar en la Figura 1. Por otra parte en el PU el comportamiento es inverso, a pH 4,0 presenta una morfología cerrada mientras que a pH 8,0 se aprecia la presencia de poros denotando un estado morfológico abierto.

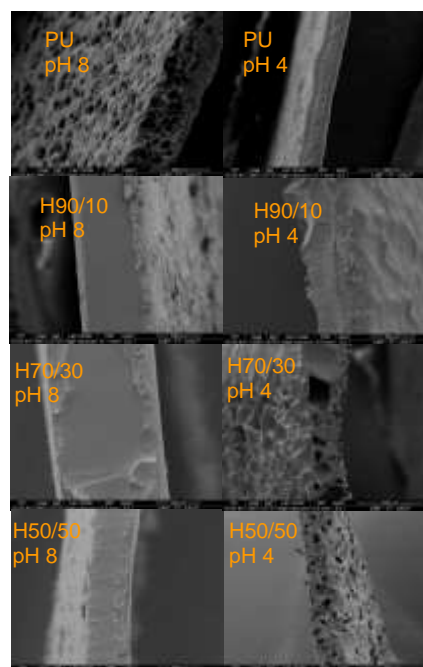


Figura 2. Imágenes de SEM de las películas híbridas PU/DEA y PU hidratadas a pH 4,0 y 8,0.

3.3. Liberación de Rodamina 6G

En la Figura 3 puede verse como el incremento de DEA en los sistemas híbridos aumenta considerablemente la cantidad de droga liberada a pH 4. Esto es consecuencia de una mayor cantidad de grupos amino protonables, los cuales al ionizarse producen una expansión de la matriz y un aumento del tamaño de poro, y de ese modo permiten una liberación más rápida del principio activo. Además otro factor que se debe tener en cuenta es el efecto de la repulsión electrostática que se da entre la R6G y los grupos amino de los híbridos a ese pH. Dicha fuerza favorece la salida del principio activo de la matriz.

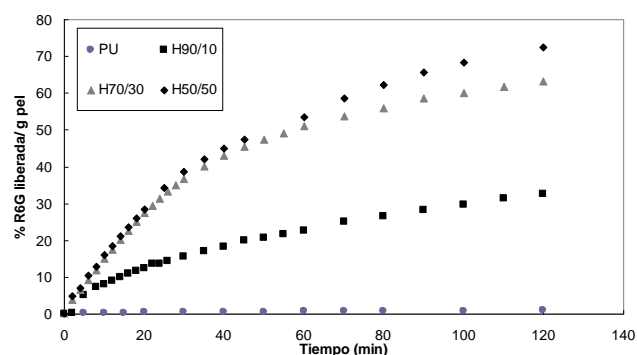


Figura 3. Curvas de liberación de R6G en función del tiempo, a pH 4,0 y 37 °C, de los sistemas híbridos y PU.

3.4. Captación del metal

En la Figura 4 puede observarse que la captación de Cu^{2+} es mayor en los sistemas híbridos con mayor proporción de DEA, para todas las concentraciones de cobre ensayadas. Este comportamiento se debe a que al haber más cantidad de grupos amino en las cadenas poliméricas, se favorece la formación del complejo con el cobre. Además se puede apreciar que

a mayor concentración inicial del metal se obtiene una captación de Cu^{+2} más elevada en el rango analizado, seguramente debido a un mayor gradiente de concentración.

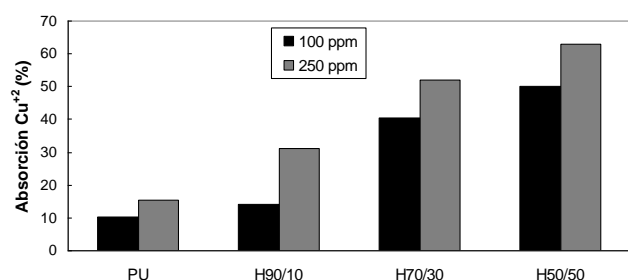


Figura 4. Captación de cobre en función de la concentración inicial del metal para las películas híbridas PU/PDEA y PU a pH 4,0.

4. Conclusiones

Los sistemas híbridos de PU/DEA mostraron un aumento en el GH y un cambio morfológico importante (SEM) al variar el pH. Además resultaron ser capaces de, por un lado, incorporar y liberar R6G, y por el otro, de captar iones metálicos (Cu^{+2}) en solución.

El aumento de la cantidad del componente acrílico (DEA) en dichos sistemas se traduce en una mayor incorporación del metal y en una mayor liberación del principio activo. La cantidad de cobre captado depende de la composición de los sistemas y de la concentración inicial del metal en el rango analizado.

La copolimerización entre el PU y DEA permite preparar sistemas poliméricos híbridos con buenas propiedades de formación de película y características pH-responsivas adecuadas para aplicaciones en liberación controlada de fármacos y captación de metales pesados.

Agradecimientos

El autor agradece al CONICET y a la CIC por el apoyo económico, a Javier I. Amalvy por la dirección y a Oscar R. Pardini y Paula A. Faccia por la colaboración experimental. FMP y PAF son becarios CONICET, JIA y ORP son miembros de la CIC.

Referencias

- [1] P.A. Faccia, J.I. Amalvy. *J. Appl. Polym. Sci.* **127** (2013), 1974-1980.
- [2] F.M. Pardini, J.I. Amalvy. *J. Appl. Polym. Sci.* **131** (2014), 39799.
- [3] B.L. Rivas, A. Maureira, Geckeler, K. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006), 180-185.
- [4] O.R. Pardini, J.I. Amalvy, N.François, M.E. Daraio. *J. Appl. Polym. Sci.* **104** (2007), 4035 – 4040.
- [5] J.I. Amalvy, E.J. Wanless, Y. Li, V. Michailidou, S.P. Armes, Y. Duccini. *Langmuir* **21** (2004), 8992-8999.
- [6] K. Nam, J. Watanabe, K. Ishihara. *Int. J. Pharm.* **275** (2004), 259-269.
- [7] C. Yanfeng, Y. Min. *Radiat. Phys. Chem.* **61** (2001), 65-68.



Modificación química de almidón termoplástico a escala laboratorio

M. P. Guarás

Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Solís 7575-(B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

paula.guaras@fi.mdp.edu.ar

Director: L. N. Ludueña

Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Solís 7575-(B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

Muchos problemas ambientales son causados por los polímeros convencionales procedentes del petróleo, debido a su carácter recalcitrante (inerte al ataque microbiano) y a su gran durabilidad. Con el fin de reducir la contaminación, la investigación de polímeros biodegradables de origen natural ha sido un campo de investigación muy activo y en los últimos tiempos ha despertado gran interés. El almidón es un recurso abundante, económico y biodegradable. Posee una estructura adecuada para la producción de biopolímeros. Sin embargo, esta debe ser modificada debido a que se degrada a una temperatura inferior a su temperatura de fusión lo cual dificulta su procesamiento. El almidón puede adquirir carácter termoplástico (TPS), mediante la desestructuración del gránulo cuando este es procesado con un plastificante adecuado a una temperatura determinada. Si bien es posible la fabricación de plásticos a partir de almidón nativo, estos no son aptos para su utilización como material de envases, debido a sus pobres propiedades mecánicas y su elevada hidrofiliidad. En consecuencia, se han desarrollado numerosos métodos de modificación físicoquímicos que se aplican al almidón con el fin de reforzar sus características positivas, reducir sus cualidades no deseables y agregar nuevos atributos. La derivatización del almidón es un tipo de modificación química mediante el cual se sustituyen los grupos hidroxilos del mismo, por otros grupos con la funcionalidad deseada. En el presente trabajo la derivatización se realizó con anhídrido maleico, mezclándolo con el plastificante utilizado para la gelatinización del almidón dentro de la extrusora produciendo la gelatinización y la modificación en el mismo proceso. Se estudiarán las propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), se analizarán las propiedades mecánicas, de absorción de humedad y morfológicas de los materiales obtenidos y se realizará la comparación con el almidón termoplástico sin modificar.

Palabras clave: almidón termoplástico, modificación química, hidrofiliidad, propiedades mecánicas.

Keywords: thermoplastic starch, chemical modification, hydrophilicity, tensile properties

1. Introducción

Debido a los problemas de contaminación ambiental causados por el uso de polímeros sintéticos de origen petroquímico, el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables se transformó en un campo de investigación de gran interés.

El almidón, es un material potencialmente útil para la producción de polímeros biodegradables debido a su natural abundancia y su bajo costo. Posee una estructura macromolecular adecuada para la producción de biopolímeros. Los gránulos de almidón están formados por macromoléculas organizadas en capas. Dos estructuras poliméricas diferentes componen los almidones: la amilosa y la amilopectina. Las moléculas de amilopectina son significativamente más grandes que las moléculas de amilosa. Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización y la parte amorfa está formada por regiones ramificadas de amilopectina y amilosa [1].

La degradación térmica del almidón en su estado natural comienza a una temperatura inferior a su

temperatura de fusión y por lo tanto no puede ser procesado por técnicas industriales convencionales de procesamiento de polímeros, tales como la extrusión. Sin embargo, el almidón natural puede adquirir carácter termoplástico (TPS), mediante su desestructuración que se da dentro del gránulo de almidón cuando este es procesado en presencia de una cantidad específica de plastificante a una temperatura determinada. El proceso de desestructuración, consiste en la transformación de los gránulos semicristalinos en una matriz homogénea de polímero amorfo.

El almidón termoplástico por si solo es inadecuado debido a que posee algunas desventajas, tales como: fragilidad en ausencia de plastificantes adecuados, posee naturaleza hidrofílica y significativa dependencia de sus propiedades con la humedad ambiente; y presenta migración eventual de plastificante al ambiente [2].

Es por ello que se recurre a la modificación del almidón de modo de diversificar la estructura y funcionalidad para adaptarse a diversas aplicaciones. La introducción de grupos éster juega un rol de

plastificación interna y reduce el grado de cristalinidad del material, por lo que la pequeña molécula de plastificante puede penetrar de mejor manera en la molécula de almidón para su plastificación. Por otro lado, los grupos ester mejoran la hidrofobicidad de los materiales basados en almidón. El anhídrido maleico (MAH) tiene alta reactividad en la preparación de almidón esterificado [3].

En el presente trabajo, una formulación de almidón termoplástico (almidón, plastificante y aditivos) optimizado en estudios anteriores, se seleccionó. Fue utilizada, una proporción de 69,5/30/0,5% en peso de almidón de maíz/glicerol/ácido esteárico para la producción de almidón termoplástico. El mismo fue modificado con anhídrido maleico en distintas proporciones, 1%, 2% y 3%. Los materiales se mezclaron en un mezclador tipo Brabender, a 120°C y una velocidad de mezclado de 60rpm. Luego se prepararon films mediante moldeo por compresión. Las propiedades térmicas (calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)), propiedades mecánicas (máquina universal de ensayos), morfológicas (Difracción de rayos X (DRX)) y las propiedades de absorción de humedad de las películas obtenidas se caracterizaron.

2. Metodología

2.1. Materiales

El almidón de maíz se utilizó en forma de polvo. El plastificante utilizado fue glicerol (EG, JT Baker). Se utilizó ácido esteárico (AE Shuchardt Merck OHG) como un lubricante para el procesamiento. El anhídrido maleico (MAH, Anedra de grado analítico) se disolvió en una pequeña cantidad de acetona. Hidróxido de sodio (NaOH) fue utilizado como agente de neutralización de reacción. Dependiendo de la cantidad de anhídrido maleico añadido se le dieron distintos nombres a las mezclas, 1AM, 2AM y 3 AM conteniendo 1%, 2% y 3% de MAH respectivamente. A la mezcla sin modificar se la llamo TPS30.

Se disolvió el anhídrido maleico en acetona y fue rociado sobre el almidón. Luego se agregó el glicerol y el ácido esteárico, se homogeneizó y se colocó manualmente en un mezclador tipo Brabender. Previo a retirar la mezcla, se agregó hidróxido de sodio, de modo de neutralizar la reacción de derivatización. Una vez extraídas las mezclas, fueron conformadas mediante moldeo por compresión en films de 0.07 cm de espesor, 15 cm de ancho y 20 cm de largo, durante 10 minutos a 120 °C de temperatura sin presión, luego 10 minutos a 120 °C y una presión de 50 kg/cm², y por último los moldes de la prensa se enfriaron con agua hasta 30 °C y los films obtenidos fueron retirados de la misma.

2.2. Experimental

La caracterización térmica se llevó a cabo mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido TA Instrument Q2000. Se utilizó una cápsula de aluminio vacía como referencia. Se pesaron 4 mg de cada muestra y se colocaron en cápsulas de aluminios cerradas de forma hermética. Las muestras se enfriaron a -60 °C, y luego se calentaron hasta 200 °C

a una velocidad de barrido de 10 °C/min. Finalmente, se enfriaron hasta temperatura ambiente.

La caracterización térmica se llevó a cabo mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Instrument Q2000. Se pesaron aproximadamente 4 mg de cada muestra y se colocaron en cápsulas de aluminio cerradas de forma hermética. Se utilizó una cápsula de aluminio vacía como referencia. Las muestras se enfriaron a -60 °C, y luego se calentaron desde dicha temperatura hasta 200 °C a una velocidad de barrido de 10 °C / min. Finalmente, se enfriaron hasta temperatura ambiente a velocidad controlada. Se realizaron pruebas de termogravimetría mediante un Shimadzu TGA-50. Las muestras se calentaron a velocidad constante, 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, en atmósfera de nitrógeno.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina Instron 4467 utilizando una celda de carga de 100N y a una velocidad de travesa de 1 mm / min. Antes de llevar a cabo el ensayo, las muestras fueron acondicionadas a 65% de humedad relativa durante 48 horas a temperatura ambiente.

Se llevaron a cabo ensayos de absorción de humedad en muestras de 20 mm² de superficie en forma de cuadrados. Previo a las mediciones de absorción de humedad, las muestras se secaron en una estufa de vacío a 30-35 °C durante 48 h. Las muestras se acondicionaron en recipientes herméticos a temperatura ambiente con 90% de humedad relativa, usando una solución de glicerina y agua. La cantidad de agua absorbida por las muestras fue determinada pesando periódicamente, hasta que se alcanzó un peso constante. La absorción de agua (W) fue dada por la siguiente ecuación:

$$W(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde M_t es la masa al tiempo t y M_0 es la masa inicial.

Se analizó la morfología de las mezclas mediante patrones de DRX obtenidos en un equipo Expert Instrument ($K_{\alpha}\text{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$) desde $2\theta = 3^\circ$ hasta 60° ($2^\circ/\text{min}$) a temperatura ambiente. El generador de voltaje fue de 40 kV y la corriente fue de 40 mA.

3. Resultados y Discusión

3.1. Propiedades Mecánicas

Las propiedades de tracción, tales como módulo de Young (E), tensión de fluencia (σ_y) y elongación a la rotura (ϵ_b) se evaluaron a partir de las curvas tensión-deformación. En la Tabla 1 pueden observarse los resultados obtenidos. La elongación a la rotura aumento para todas las muestras que contiene MAH con respecto al TPS sin modificar. Para 3% MAH las propiedades mecánicas comienzan a disminuir con respecto a los que contiene 1% y 2% MAH. En cuanto a la tensión de fluencia, no se observaron cambios apreciables, con respecto al TPS. Con el aumento de la cantidad de MAH, el grado de cristalinidad del TPD modificado disminuye gradualmente. Por lo tanto, la resistencia a la tracción disminuye y el alargamiento a la rotura aumenta con el aumento de la cantidad de

MAH. Si bien es lo que se espera, esto no fue lo que sucedió para 3% MAH.

Tabla 1. Propiedades mecánicas del TPS y el TPS modificado con 1%, 2% y 3% MAH

Muestra	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)
TPS30	0.15±0.01	0.27±0.07	28.6±4.2
1AM	1.79±0.02	0.28±0.01	56.3±2.3
2AM	1.64±0.16	0.28±0.02	66.1±11.1
3AM	1.17±0.01	0.19±0.01	52.0 ±9.8

3. 2. Absorción de humedad

Con el objetivo de probar que la modificación del TPS mediante la técnica de derivatización puede mejorar la hidrofiliidad del mismo, se midió la absorción de humedad del TPS y del TPS con 1, 2 y 3% de MAH. Los resultados pueden observarse en la Fig. 1. Claramente puede observarse una mejora en la absorción mediante la modificación del TPS con MAH. Una de las mayores dificultades en el uso del almidón termoplástico es su gran afinidad con el agua y su poca estabilidad frente a cambios de humedad. EL TPS es hidrofílico debido a que contiene numerosos grupos hidroxilo en su estructura. El anhídrido maleico contiene enlaces éster hidrofóbicos (C=O). Cuando se lleva a cabo la derivatización del TPS, parte de los grupos hidroxilos del almidón se sustituyen por enlaces éster. Esto facilita la disminución en la absorción del almidón, mejorando la resistencia a la absorción de agua del TPS [3].

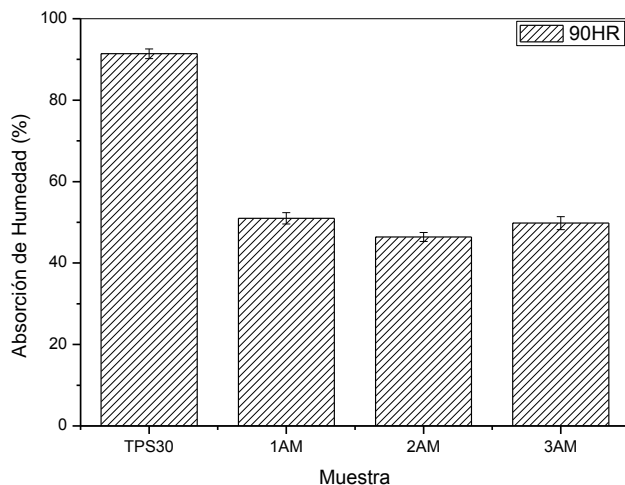


Figura 1. Absorción de humedad del TPS solo y modificado con 1%, 2% y 3% MAH.

3. 4. Análisis morfológico

Los gránulos de almidón nativo exhiben diferentes tipos de espectros de difracción de rayo-X. El tipo A es característico de los almidones provenientes de cereales [4]. El espectro de cristalinidad del almidón nativo se convierte en uno tipo B en el TPS [5]. La cristalinidad tipo B en TPS es considerada como la suma de la cristalinidad residual de la amilopectina y la recristalización de ambas, amilosa y amilopectina. Cuando se procesa almidón con etilenglicol, se observa una reducción significativa de la cristalinidad y el material comienza a verse más transparente. La cristalinidad decrece con el aumento de los tratamientos realizados [6]. La formación de una

nueva estructura puede ser también deducida mediante la aparición de nuevos picos, los más evidentes se encuentran en 2θ aproximadamente igual a 12.8° y 19.8° . La presencia de estos picos indica que el material mantiene una estructura semi-cristalina. Con el aumento del contenido de MAH, los picos de los espectros disminuyen su intensidad, lo cual indica que la cristalinidad de las muestras decrece [3].

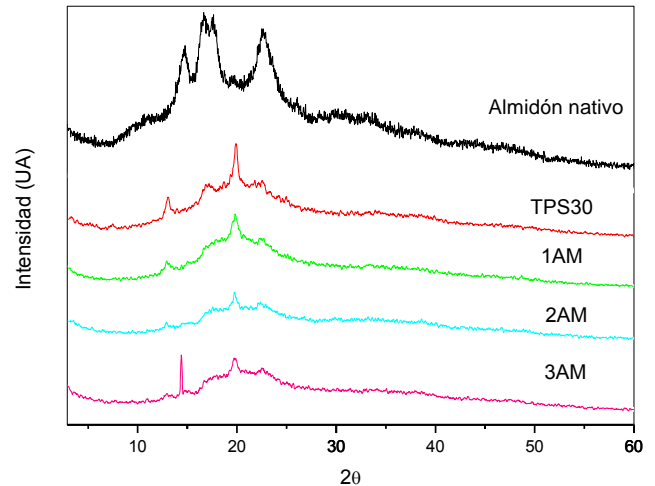


Figura 2. Espectro de DRX del almidón nativo y las mezclas de almidón termoplástico modificadas y sin modificar.

3. 3. Análisis térmico

Se realizaron ensayos de DSC al TPS y al TPS modificado con MAH. Los resultados pueden observarse en la Fig. 2. Las curvas de flujo de calor para el TPS, presentan un cambio de capacidad calorífica. Este descenso en temperatura se atribuye a la transición vítrea del material. Autores tales como A.L. Da Róz, et.al; han reportado valores de T_g similares al obtenido para la mismas formulación de TPS de este trabajo. En el termograma del TPS no se ve una temperatura de fusión, esto es debido a que en la presencia de plastificante y determinadas condiciones de temperatura y corte, el gránulo de almidón nativo se desestructura, rompiendo los enlaces de hidrogeno dando como resultado la destrucción de la naturaleza cristalina del almidón. En los termogramas del TPS modificado pueden verse picos endotérmicos de fusión. Las temperaturas de fusión del TPS modificado rondan entre 151°C y 154°C , como puede observarse. La diferencia entre el comportamiento a la fusión del TPS modificado se atribuye al proceso de derivatización, mediante el cual se modificó toda la estructura del TPS [7].

Las curvas de TGA de TPS y TPS modificado se muestran en la Fig. 3. Hasta los 200°C , las curvas son parecidas a las de TPS, donde hasta dicha temperatura se observan la pérdida de agua y la descomposición del plastificante principalmente. Cuando se alcanza la temperatura de descomposición del almidón, se ve que la descomposición del TPS modificado comienza unos grados antes que la del TPS. Este fenómeno puede atribuirse al hecho de que la estructura cristalina del MTPS ha sido dañada en cierta medida después de la reacción de

derivatización. Las cadenas de TPS modificado son más débiles que las de TPS, por lo que debilitaron la fuerza entre las cadenas y extendieron la distancia entre las moléculas. Esto produjo como consecuencia que bajo la acción de la temperatura, el TPS modificado sea más fácil de descomponer que el TPS. Con el aumento de la cantidad de MAH, la temperatura de descomposición térmica del TPS modificado disminuyó. Esto también se relaciona con la estructura cristalina del TPS modificado, ya que el grado de cristalinidad disminuye con la cantidad de MAH creciente [3]. Esta hipótesis se corroboró con los ensayos de difracción de rayos X reportados anteriormente.

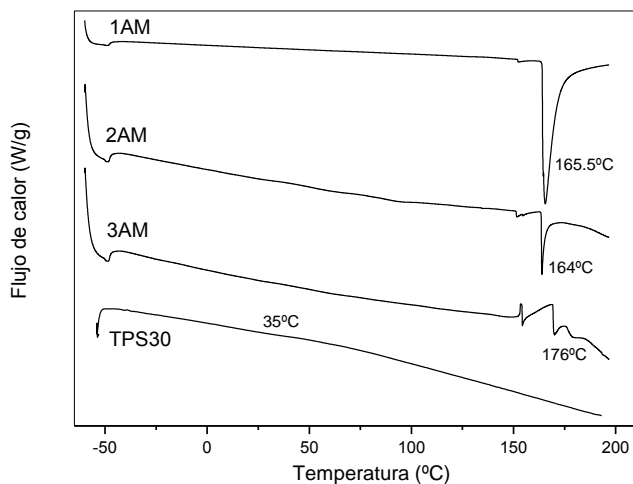


Figura 3. Termogramas de DSC del TPS y TPS modificado con 1%, 2% y 3% de MAH.

4. Conclusiones

Resumidamente, fue posible modificar TPS mediante extrusión reactiva. Mediante la acción de la temperatura y el corte inducido se produjo la derivatización del TPS. Las propiedades mecánicas mostraron una mejora en cuanto a módulo y elongación a la rotura para las muestras con 1% y 2% MAH, mientras que la de 3% MAH solo mejoró la elongación a la rotura. En cuanto a la absorción de humedad, se observó una mejora notable. Los grupos funcionales hidrofóbicos introducidos con la adición de MAH facilitaron la disminución de la absorción del almidón. Por lo tanto, la reacción de derivatización mejoró significativamente la resistencia al agua del TPS, tal como se esperaba. Las propiedades térmicas de los materiales mostraron diferencias claras entre el TPS modificado y sin modificar. Se pudo observar la aparición de un pico endotérmico de fusión. Este hecho evidencia que el proceso de modificación mediante derivatización del TPS fue logrado. No se observó un aumento en la estabilidad térmica del TPS. Fue posible observar que con el aumento de la cantidad de MAH, la temperatura de descomposición térmica del TPS modificado disminuyó. Este evento puede relacionarse con la estructura cristalina del TPS modificado, ya que el grado de cristalinidad disminuye con el aumento del contenido de MAH. La cristalinidad de los materiales se evaluó mediante la técnica de DRX, mediante el cual se observó que la cristalinidad

del material disminuye con el aumento del contenido de MAH.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la ANPCyT (FSNANO004) por el financiamiento de este trabajo.

Referencias

- [1] D. F. Diaz Cajiao, Universidad EAN Facultad de Posgrados especialización en gerencia de proyectos Bogotá (2012).
- [2] G. R. Avilés. *Ingeniería y Ciencia*, **2(4)** (2006), 5-28.
- [3] Y. Zuo, J. Gu, L. Yang, Z. Qiao, Y. Zhang. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (2014), 1-13.
- [4] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball. *International Journal of Biological Macromolecules* **23(2)** (1998), 85-112.
- [5] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. de Wit, J. F.G. Vliegthart. *Carbohydrate Polymers* **29(3)** (1996), 225-232.
- [6] A. L. Da Róz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, A. A. S. Curvelo. *Carbohydrate Polymers* **63(3)** (2006), 417-424.
- [7] J. M. Raquez, J-M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B-Y. Shin, R. Narayan, P. Dubois. *Carbohydrate Polymers* **74** (2008), 159-169.



Propiedades mecánicas y reológicas de películas de gelatina-aceite de soja epoxidado obtenidas por moldeo por compresión

M. L. G. Granados

INTEMA-CONICET. Facultad de Ingeniería-UNMDP. Mar del Plata, Argentina.

mgonzalezgranados@fi.mdp.edu.ar

Directora: R. A. Ruseckaite

INTEMA-CONICET. Facultad de Ingeniería-UNMDP. Mar del Plata, Argentina

Grupo Colaborador: J. F. Martucci

INTEMA-CONICET. Facultad de Ingeniería-UNMDP. Mar del Plata, Argentina

Tópico sugerido: Polímeros

Resumen

Se analizaron las propiedades reológicas, mecánicas y de solubilidad en agua de películas de gelatina bovina (BGe) plastificadas con glicerol (Gly, 30g/100g gelatina) y modificadas in situ durante el mezclado intensivo seguido de moldeo por compresión, por agregado de cantidades variables de aceite de soja epoxidado (ESO) como aditivo hidrofobizante, co-plastificante y agente de entrecruzamiento potencial. Se evidenció que formulaciones con contenido de 30% ESO no son viables debido a la exudación del aceite durante el procesamiento. Para concentraciones de 0 a 15% ESO, se observó un incremento en el material soluble total con el aumento del ESO lo que se asocia a la presencia de reacciones de entrecruzamiento en los sistemas. El análisis de los grupos amino libres sobre las películas mostró que el ESO reacciona con la matriz proteica generando dos tipos de interacciones: entrecruzamiento y grupos pendientes. A partir de los resultados de las propiedades mecánicas y reológicas de los sistemas, se observó que la formulación con 10% ESO mostró el mayor efecto plastificante asociado a la presencia de gran cantidad de grupos pendientes.

Palabras clave: películas de gelatina, análisis dinámico mecánico, envases para alimentos.

Keywords: gelatin films, dynamical mechanical analysis, food packaging

1. Introducción

Dentro de los materiales biodegradables aptos para el envasado de alimentos, la gelatina es un insumo atractivo por su costo razonable y su origen renovable [1]. Para transformar la gelatina en películas se emplean diversos métodos entre ellos el procesamiento termoplástico [2] que requiere el agregado de aditivos a fin de transformarla en un material maleable. Sin embargo la adición de los plastificantes más comúnmente utilizados (polioles) incrementa la hidrofiliidad de las películas producidas [3]. Se han empleado distintas alternativas para incrementar la resistencia a la humedad de las matrices proteicas. Una alternativa es el uso de agentes de entrecruzamiento que introducen enlaces covalentes entre las cadenas proteicas, involucrando grupos laterales polares (amino, hidroxilo o ácido) [4, 5,6]. Otra manera es la utilización de aditivos hidrofóbicos, como los aceites vegetales [7, 8, 9].

En el presente trabajo se planea obtener películas basadas en gelatina bovina, plastificadas con glicerol y aditivadas con aceite de soja epoxidado (ESO) mediante mezclado intensivo seguido por moldeo por compresión. El ESO es un aditivo hidrofobizante, que actuaría como co-plastificante del sistema y podría generar entrecruzamiento mediante la formación de enlaces covalentes entre los grupos epoxi y los amino

de la proteína. Las películas se caracterizaron en términos de sus propiedades ópticas, mecánicas, reológicas y se evaluó su estabilidad en ambientes húmedos.

Como antecedente, nuestro grupo ya ha utilizado reactivos poliepoxiados como agentes de entrecruzamiento de películas de gelatina con alta eficiencia [10]. Con base en estos resultados, se propone utilizar el agente de soja epoxidado (ESO) como agente hidrofobizante y potencial entrecruzante de películas de gelatina bovina obtenidas por mezclado intensivo seguido de moldeo por compresión.

2. Metodología

2.1 Obtención de las películas. Se mezclan 10 g de gelatina bovina (BGe, Rousselot, Argentina) con glicerol (30% p/p en base seca de proteína) y aceite epoxidado de soja (ESO, Unipox, Argentina) en cantidades variables (5 - 30% en base seca de proteína). Se humecta la mezcla con agua (100% p/v base seca de proteína) a pH 9 y se homogeniza el sistema a 60°C en un mezclador intensivo tipo Haake durante 10 min a 30 rpm. Las mezclas se almacenan en heladera antes del prensado.

Para la obtención de las películas se procede al prensado (120 °C, 50 kg/cm², 10 min) en prensa hidráulica con control electrónico de temperatura

(EMS, Argentina), posterior enfriamiento bajo presión hasta temperatura ambiente, liberación de la presión y desmolde.

2.2 Métodos.

Se determinó la eficiencia del entrecruzamiento a través del porcentaje de grupos amino libres (FAG) mediante espectrofotometría UV-visible, utilizando la reacción con ninhidrina. La absorbancia a 570nm resulta proporcional a la cantidad de grupos amino libres.

El material soluble total (TSM) se determinó gravimétricamente [3]. Tres muestras de cada formulación se acondicionaron en cámara de humedad controlada a $65\pm 2\%$ HR y $25\pm 2^\circ\text{C}$. Luego las muestras se pesaron (m_h) y se sumergieron en 30 mL de agua destilada por 24 h a $25\pm 2^\circ\text{C}$. Transcurrido de este tiempo, las muestras se recuperaron, se secaron a 105°C hasta peso constante (m_f) y el TSM se calculó como:

$$\text{TSM}(\%) = 100 \times \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (1)$$

Para obtener el valor de m_0 a partir de m_h , se calculó el contenido de humedad inicial de las películas (MC). Para ello, otras muestras se acondicionaron del mismo modo, se pesaron en balanza (m_h) analítica y se secaron a 105°C hasta peso constante (m_0). El contenido inicial de humedad (MC) se determinó como a (empleando una cámara de humedad constante a $63\pm 1\%$ HR):

$$\text{MC}(\%) = 100 \times \frac{m_h - m_0}{m_0} \quad (2)$$

El espesor de las películas se midió con un micrómetro manual $0-25\pm 0.01$ mm (Mitutoyo) en cuatro puntos aleatorios de cada película.

La morfología de la sección transversal de las películas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips 505. La superficie a observar fue recubierta por una fina película de oro.

Las propiedades mecánicas en tracción se realizaron utilizando una máquina de ensayos Universal (Instron 4467) con una celda de carga de 0.5kN y una velocidad de tracción de 3 mm/min. La tensión de rotura (σ_b), la elongación a la rotura (ϵ_b) y el módulo elástico (E) se determinaron siguiendo la norma ASTM 638 94 D.

El análisis reológico de las películas en modo torsión se realizó utilizando un reómetro Anton Paar Physica MCR 301. Se utilizaron probetas de 10×70 mm, con una distancia entre soportes de 50 mm. Se realizaron barridos desde 5 hasta 120°C a 1Hz, 0.3% de deformación y $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

El análisis estadístico de los resultados se llevó a cabo utilizando el software OriginPro 8.0 (OriginLab Co.). Para detectar diferencias significativas entre las medias de las propiedades se realizó el análisis de varianza (ANOVA), seguido del test de Tukey ($p < 0.05$). En las tablas, valores seguidos por la misma letra no presentan cambios significativos.

3. Resultados

El aspecto visual de las películas destinadas a envasado tiene un impacto directo en la apariencia del alimento envasado. En sistemas multicomponentes como el de este trabajo, la transparencia puede utilizarse como un criterio de compatibilidad entre componentes [11]. Se observó visualmente (Fig. 1) que para todas las formulaciones planteadas, la adición de ESO incrementó en forma significativa la opacidad de las películas de gelatina plastificadas con glicerol (BGe), lo que podría deberse a que el aceite no se emulsiona completamente a una concentración (que no se estableció para este trabajo) entre 10 y 30%. Un comportamiento similar fue observado por Perez-Gago y Col en [12] y lo asignaron a la segregación por haber alcanzado la concentración crítica. Macroscópicamente se observó que la mezcla con 30% ESO exudaba parte del agente hidrófobo, lo que indicaría que este porcentaje supera el límite de admisibilidad por la matriz proteica.

El efecto hidrofobizante del ESO se evidenció en el contenido de humedad de las películas (Tabla 1, MC). La incorporación de ESO hasta 15% produce un descenso en la capacidad de absorber agua del sistema, como ya ha sido observado por Pereda y col [9]. Para las películas con 30% de ESO, el valor de MC se incrementa, lo que se condice con la exudación del ESO observada macroscópicamente.

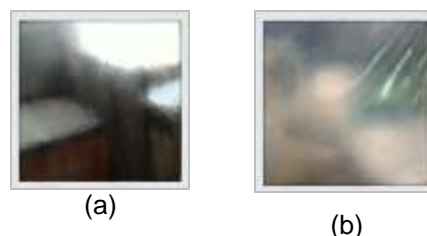


Figura 1. Aspecto macroscópico de las películas (a) control, (b) 30%ESO

Debido a la potencialidad del ESO como agente entrecruzante, se determinó el número de grupos amino libres y el material soluble total de las películas luego del procesamiento. En la Tabla 1 se resumen los resultados. La película control (BGe) se desintegró por completo luego de 24h de inmersión en agua (TSM: 100%) indicando que el procesamiento no induce entrecruzamiento, resultados similares fueron obtenidos por otros autores [13]. La incorporación de ESO produce un leve descenso ($p < 0.05$) en el TSM, lo que se asocia a cierto grado de entrecruzamiento del sistema. Sin embargo, la reducción observada en el número de grupos amino libres (FAG) es considerablemente superior, lo que estaría indicando que el ESO reacciona con la matriz proteica generando entrecruzamiento y grupos pendientes (masking) [14]. Los parámetros mecánicos de las películas se presentan en la Tabla 2. Cabe destacar que en las películas proteicas, los parámetros mecánicos se encuentran fuertemente influenciados por el contenido de humedad, ya que el agua es el plastificante por excelencia de estos sistemas [15].

Tabla 1*. Grupos Amino Libre (FAG), material soluble total (TSM), contenido de humedad (MC) y espesor de las películas.

MUESTRA	FAG (%)	TSM (%)	MC (%)	ESPESOR μm
BGe	100.0 \pm 0.0a	100.0 \pm 0.0a	20.6 \pm 0.5a	85.3 \pm 7.8a
BGe-5ESO	91.3 \pm 6.18b	-	19.4 \pm 0.4a,b	83.7 \pm 6.1a
BGe-10ESO	69.3 \pm 2.35c	99.2 \pm 0.51b	19.0 \pm 0.5b	84.3 \pm 9.7a
BGe-15ESO	76.1 \pm 1.69d	-	14.3 \pm 0.3c	77.0 \pm 7.0a
BGe-30ESO	64.9 \pm 1.95e	98.1 \pm 0.48c	17.6 \pm 2.2d	80.7 \pm 6.4a

* Valores seguidos por la misma letra no presentan cambios significativos, $p < 0.05$.

La adición de 5%ESO indujo un incremento significativo en el módulo elástico y en la resistencia a la rotura, acompañado de una reducción en la elongación a la rotura. Esto se asoció por una parte a la reducción en el contenido de humedad (MC, Tabla 1) y, probablemente a un leve efecto entrecruzante de este agente. Al incrementar a un 10%ESO (sin cambios significativos en MC, Tabla 1) se produjo un descenso significativo en la resistencia y el módulo elástico acompañado por un incremento en la elongación, sugiriendo que el efecto plastificante prevalece sobre el entrecruzante y confirmando que el consumo de grupos amino resultó en la formación de grupos pendientes. Otros autores informan resultados similares en películas de BGe con almidón dialdehído polimérico, [16].

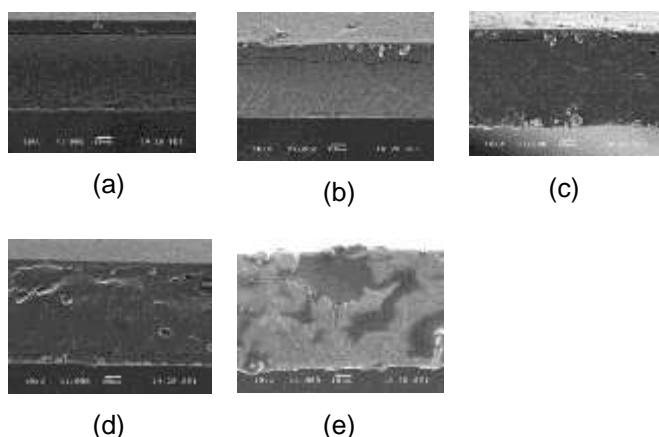


Figura 2. Imágenes SEM (a) BGe (b) BGe-5ESO (c) BGe-10ESO (d) BGe-15 ESO (e) BGe-30 ESO

La figura 2 evidencia cambios morfológicos con el incremento de la concentración de ESO en la formulación. Particularmente, la formulación con 5% ESO resultó homogénea mientras que para 15% y 30% ESO, se manifiesta una clara separación de fases que se vuelve macroscópica para la concentración mayor de ESO.

Este análisis permite suponer que hay un límite de miscibilidad para el ESO por parte de la matriz polimérica y que este se encuentra a una concentración cercana al 10% ESO, donde prima la acción plastificante, por encima de la entrecruzante. Cabe mencionar que hay tres componentes en el sistema y que el glicerol es mucho mejor plastificante que el ESO, ya que el primero se une a través de

puentes de hidrógeno a la gelatina. Así, todo el ESO que no reaccione por uniones covalentes (masking o entrecruzamiento) quedará en el volumen libre, por lo que a la menor sollicitud (o con el tiempo) será exudado. Esto se constató experimentalmente en muestras con 15% ESO en las que se evidenció una superficie grasosa (Figura 3) compatible con ESO.



Figura 3. Marca dejada por residuo aceitoso de película BGe-15ESO

A partir de los ensayos reológicos en torsión pueden estimarse las temperaturas correspondientes a transiciones presentes en las películas. La Tabla 2 muestra los valores de la transición alfa del sistema, que puede asociarse a las Tg de los materiales; obtenidas como las temperaturas del máximo observado en la gráfica del módulo de pérdida (Figura 4b).

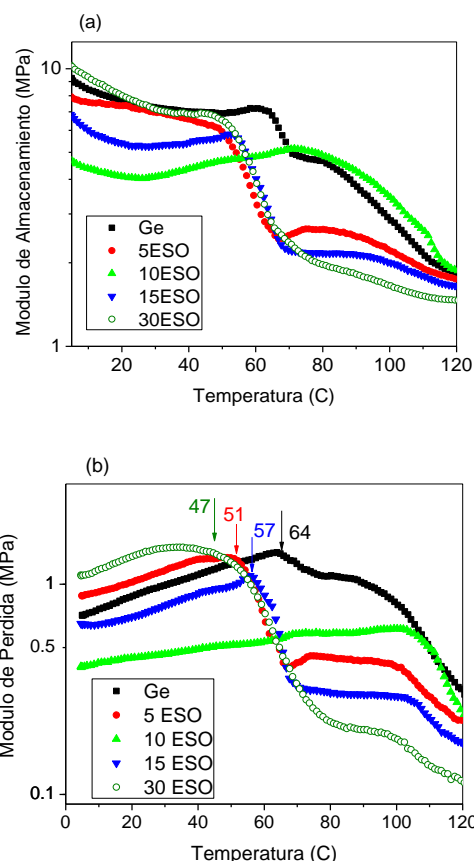


Figura 4. (a) Modulo de Almacenamiento (b) módulo de pérdida de las películas

En todas las formulaciones ensayadas, la presencia de ESO produce una reducción en la Tg, para la

formulación de BGe-10ESO no se puede estimar esta temperatura al menos en el rango medido, lo que indicaría que la transición alfa podría estar a temperatura subambiente. Esto estaría de acuerdo con el marcado efecto que se observa para esta formulación en las propiedades mecánicas en tracción asociado a la presencia de numerosos grupos pendientes que plastificarían el sistema.

A temperatura ambiente, el módulo de almacenamiento de las películas BGe, BGe-5ESO, BGe-30ESO no presenta diferencias marcadas (figura 4a), el efecto es más pronunciado para las formulaciones con 15 y 10%ESO, lo que indica que producen un mayor efecto plastificante sobre el sistema.

Tabla 2*. Propiedades mecánicas en tracción y temperatura de transición alfa (T_α) de las películas de gelatina con ESO.

MUESTRA	ϵ_b (%)	E (MPa)	σ (MPa)	T_α (°C)
BGe	92.6±5.9a	29.8±5.4a	3.9±0.74a	64
BGe-5ESO	63.3±6.2b	67.3±27.2b	4.4±0.44b	51
BGe-10ESO	159.4±11.2c	4.6±0.48c	1.2±0.15c	--
BGe-15ESO	68.8±1.8d,b	77.1±7,93d,b	7.1±0.81d	57
BGe-30ESO	60.1±11.5b	32.8±2,72e,b	2.5±0.24a	47

* Valores seguidos por la misma letra no presentan cambios significativos, $p < 0.05$.

4. Conclusiones

A partir de los resultados se evidenció la presencia de reacción química entre los oxiranos presentes en el ESO y los grupos amino de la gelatina. La disminución de los grupos amino libres sumados a la baja estabilidad dimensional de las películas en agua permiten inferir que la reacción preponderante es la formación de grupos pendientes (*masking*) y no el entrecruzamiento químico. De acuerdo con los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas y del análisis dinámico mecánico, es posible afirmar que el ESO en concentraciones de 10% se comporta como plastificante del sistema. Concentraciones inferiores muestran que prima el efecto entrecruzante por encima del plastificante y a concentraciones superiores a 10 % ESO el sistema no admite más aceite y tenderá a exudarlo de forma más o menos notoria dependiendo de la concentración.

Referencias

- [1] A. Gennadios. Protein-Based Films and Coatings, CRC Press (ed.) 1st edition; (2002).
- [2] V.M. Hernandez Izquierdo. J.M. Krochta. *J Food Sci*, **73** (2008), R30-R39.
- [3] J. F. Martucci. Relación Estructura Propiedades En Materiales Basados En Gelatina. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional De Mar Del Plata (2008).
- [4] J.F. Martucci. R.A. Ruseckaite. *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009), 2166–2178.
- [5] A. Bigi. M. Borghi. G. Cojazzi. A.M. Fichera. S. Panzavolta. N. Roveri. *J. Therm. Anal. Calorim.* **6** (2000), 451 – 459.
- [6] A.N. Fraga. R.J.J. Williams. *Polymer.* **26** (1985), 113-118.
- [7] X, Zhang. M. Do. L. Kurniawan. G.G Qiao. *Carb. Res.* **345** (2010), 2174-2182.

- [8] W. Ma. C. Tang. S. Yin. X. Yang. Q. Wang. F. Liu. Z. Wei. *Food Res. Inter.* **49** (2012), 572-579.
- [9] M. Pereda. M. I. Aranguren. N.E. Marcovich. *Food. Hydro.* **24** (2012), 800-808.
- [10] J.F. Martucci, M.L.G. Granados, R.A. Ruseckaite. Anales. 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol). 2013.
- [11] J.F. Martucci. A.E.M. Accareddu. R.A. Ruseckaite. *J. Mat. Sci.* **47** (2012), 3282–3292.
- [12] M.B. Perez-Gago. J.M. Krochta. *J. Agr. Food Chem.* **49(2)** (2001), 996–1002.
- [13] R. Sothornvit. C.W. Olsen. T.H. Mc Hugh. J.M. Krochta. *J Food Sci.* **68** (2003), 1985-1999.
- [14] R. Zeeman. Cross-Linking of Collagen – Based Materials. Doctoral Thesis. Twente University, 1998.
- [15] M.G. Adeodato. M. Altenhofen da Silva. L. Oliveira dos Santos. M. Masumi. *Eur. Polym. J.* **47**, (2011), 254–263.
- [16] J.F. Martucci, R.A. Ruseckaite. *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009), 2166–2178.



Películas nanocompuestas magnéticas usando como matrices biopolímeros con propiedades quelantes

G. Kloster

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata,
Mar del Plata, Argentina

gianina.kloster@gmail.com

Directora: M. A. Mosiewicki

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata,
Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

Se obtuvieron y caracterizaron películas magnéticas nanocompuestas a partir de los biopolímeros quitosano y alginato. Las películas fueron preparadas por "casting" de suspensiones obtenidas a partir de la combinación de sales de hierro y quitosano o alginato e hidróxido de sodio. Se prepararon películas con y sin plastificante y con distintas concentraciones de nanopartículas de magnetita, NPM (2, 5, 7 y 10% en peso). Se observó comportamiento súper-paramagnético en todas las películas a excepción de la de quitosano sin glicerol y 2% NPM. Se evaluaron los efectos del contenido de NPM y del agregado de plastificante sobre las propiedades las películas compuestas y se estudiaron también las diferencias relacionadas con la matriz biopolimérica utilizada.

Palabras clave: nanocompuestos, biopolímeros, propiedades magnéticas, tratamiento de aguas residuales

Keywords: nanocomposites, biopolymers, magnetic properties, treatment of wastewater

1. Introducción

El uso de biopolímeros en la obtención de películas compuestas con propiedades funcionales es un campo de investigación en continuo crecimiento, tanto a nivel nacional como internacional, debido a las múltiples propiedades que pueden obtenerse mediante una adecuada combinación de matriz y refuerzo, lo que consecuentemente da lugar a una variada gama de potenciales aplicaciones. A lo anterior se suma el hecho de que los materiales obtenidos serán al menos parcialmente biodegradables debido a la utilización de matrices naturales.

Los polímeros naturales pueden obtenerse mediante procesos relativamente sencillos y no son perjudiciales para el medio ambiente. En particular, el quitosano y alginato son polisacáridos biodegradables, biocompatibles, no tóxicos y excelentes formadores de películas, de carácter catiónico y aniónico, respectivamente [1,2].

Estos polisacáridos son capaces de formar complejos con iones de metales pesados, por lo que su empleo en el tratamiento de suelos y aguas residuales, entre otras aplicaciones de interés tecnológico, puede resultar una vía promisoría para disminuir el efecto dañino que causan estos contaminantes en el medio ambiente.

El quitosano es un biopolímero proveniente de la deacetilación parcial o total de la quitina, principal constituyente del exoesqueleto de crustáceos. Los grupos amino e hidroxilo de este polisacárido actúan como sitios activos para la adsorción metálica [3]. Por otro lado, el alginato de sodio se extrae de las

especies de alga marrón y de algunas especies de bacterias. La presencia de grupos carboxilato en el alginato posibilita la formación de complejos con una gran variedad de iones [4].

Recientemente se ha comenzado a estudiar la síntesis de óxidos de hierro (magnetita, maghemita y hematita) en tamaño nanométrico y a buscar nuevas aplicaciones relacionadas a su tamaño, el cual le proporciona propiedades especiales tales como súper-paramagnetismo, a lo que se suman su no toxicidad y biocompatibilidad [5,6].

La dispersión de una fase de óxidos de hierro con propiedades magnéticas en películas formadas por estos biopolímeros resulta particularmente interesante debido a que si estas partículas alcanzan tamaños suficientemente pequeños, pueden orientarse en presencia de un campo magnético. Esto permitiría reemplazar o mejorar tecnologías existentes en el tratamiento de contaminantes tóxicos con la ventaja de que la respuesta al campo magnético externo permitiría recuperar fácilmente el material compuesto luego de su uso y/o activar la adsorción/desorción del metal pesado por el mismo mecanismo

Por lo tanto, se presentan en este trabajo los métodos de síntesis y las propiedades físicas y magnéticas de películas nanocompuestas obtenidas a partir de estos polímeros naturales quelatantes y nanopartículas de magnetita generadas por precipitación "in situ".

2. Metodología

2.1. Experimental

Se prepararon películas nanocompuestas de quitosano y de alginato, a partir de los

correspondientes polímeros, cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio.

Las películas de quitosano se generaron a partir de una solución al 2% p/v de biopolímero en solución 1% v/v de ácido acético, y de una solución de sales de hierro 0.2 mol/L ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$) preparada en ácido acético 1% v/v. Estas soluciones se mezclaron en las proporciones adecuadas de manera de obtener películas con concentraciones de nanopartículas de magnetita (NPM) de 0, 2, 5, 7, y 10 % en peso. Las mezclas se colaron en placas de Petri y se llevaron a estufa a 35°C hasta evaporación del solvente. Luego, las películas obtenidas se sumergieron en una solución de hidróxido de sodio 5 mol/L, lo que dio lugar a la precipitación de las nanopartículas de magnetita en la matriz. Por último, se lavaron las películas con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH.

Las películas de alginato de sodio se prepararon a partir de una solución 2% p/v de polímero en solución 0.30 mol/L de NaOH, a la que se le agregó la proporción adecuada de la solución de sales de hierro (misma concentración que la utilizada para las películas de quitosano pero usando como solvente agua destilada) de manera de obtener las mismas concentraciones de NPM. A diferencia de las películas de quitosano, la precipitación de magnetita se produjo al mezclar las dos soluciones. Luego se coló la mezcla obtenida en placas y se evaporó el solvente en estufa. Ambos tipos de películas se repitieron con la incorporación de plastificante (glicerol) en un 30% en peso con respecto del polímero. Éste se añadió al preparar la solución polimérica.

2. 2. Caracterización

Para analizar la morfología de las películas, se observó la sección transversal de las mismas (obtenida por fractura frágil) mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El equipo utilizado fue un microscopio Jeol modelo JSM-6460LV.

Para estudiar las propiedades mecánicas se efectuaron ensayos de tracción usando una máquina universal de ensayos Instron 8501. Las muestras se acondicionaron previamente en ambiente de 65% de humedad relativa. Se ensayaron entre cuatro y cinco muestras de cada película.

Por último, se analizó la respuesta magnética de las películas a través de un magnetómetro SQUID (Quantum Design, MPMS XL). Se estudiaron tanto las curvas de magnetización isotérmica como las Zero field cooling/field cooling (ZFC/FC).

3. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra las películas obtenidas con glicerol agregado, con las de quitosano fotografiadas antes de la inmersión en solución de NaOH. Se puede observar que el aumento en el porcentaje de nanopartículas magnéticas genera películas más frágiles y quebradizas cuando se utiliza el quitosano como matriz. En cambio, las películas de alginato no muestran este comportamiento. En ambos sistemas el

color es más oscuro al aumentar el porcentaje de nanopartículas.

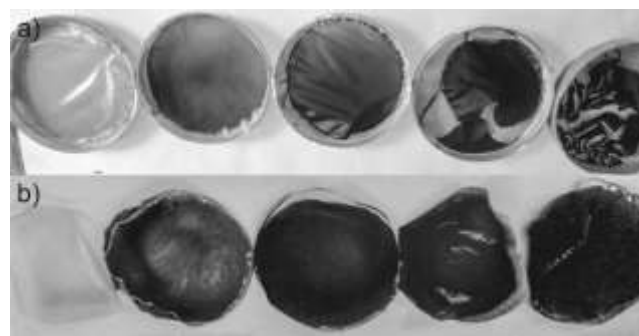


Figura 1. Películas de quitosano (a) y de alginato (b) plastificadas. De izquierda a derecha: 0, 2, 5, 7 y 10 % NPM

En la Figura 2 se observan las micrografías SEM de la sección transversal de películas preparadas con 5% NMP y sin plastificante. Se pueden observar mayores irregularidades en la película de alginato (b).

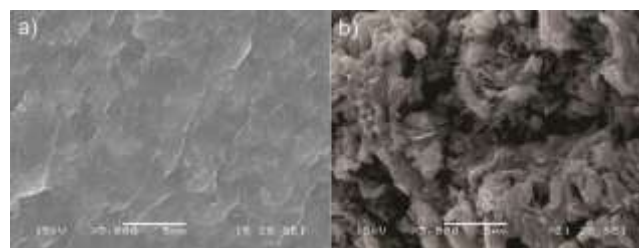


Figura 2. Imágenes SEM de películas con 5% NPM y sin plastificante. a) quitosano; b) alginato.

La Tabla 1 resume las propiedades mecánicas (tracción uniaxial) de las películas plastificadas. En las películas de quitosano se puede observar un aumento en el módulo y la resistencia en tracción al incrementarse el contenido de NPM. Este comportamiento podría atribuirse a la rigidez aportada por las nanopartículas y a la compatibilidad entre matriz y refuerzo. Por otro lado, al utilizarse el alginato como matriz, tanto el módulo como la resistencia en tracción disminuyen con la concentración de NPM, lo que podría atribuirse a las interacciones desarrolladas entre las partículas nanomagnéticas, de carga superficial positiva y el polímero, de carga negativa, las cuales disminuirían las interacciones polímero-

Tabla 1. Resultados del ensayo de tracción efectuado en las muestras plastificadas.

	%NMP	Módulo (MPa)	Tensión última (MPa)	Deformación última (%)
Quitosano	0	1156±290	34.5±2.7	19.0±4.4
	2	1390±436	36.2±5.3	11.5±8.2
	5	1319±199	35.0±1.7	8.7±1.8
	7	1921±446	42.8±6.4	6.9±2.4
Alginato	0	673±321	20.0±3.5	22.1±2.9
	2	528±159	13.6±2.9	6.9±2.3
	5	232±60	8.7±1.0	12.3±1.7
	7	165±28	9.5±1.4	13.4±2.2

polímero, debilitando la estructura de la matriz. En ambos casos, la deformación a ruptura de los nanocompuestos es menor que la de las respectivas matrices.

Las propiedades magnéticas se analizaron a partir de curvas isotérmicas de magnetización en función del campo a diferentes temperaturas. En la Figura 3 se muestran estos resultados para las películas con 5% NPM sin plastificar. A temperaturas bajas (2K) se observa histéresis en ambas curvas. A mayores temperaturas (300K) hay ausencia de histéresis, comportamiento característico de sistemas super-paramagnéticos. Además, las películas de quitosano muestran mayor magnetización a altos campos que las de alginato, para un mismo contenido de NMP.

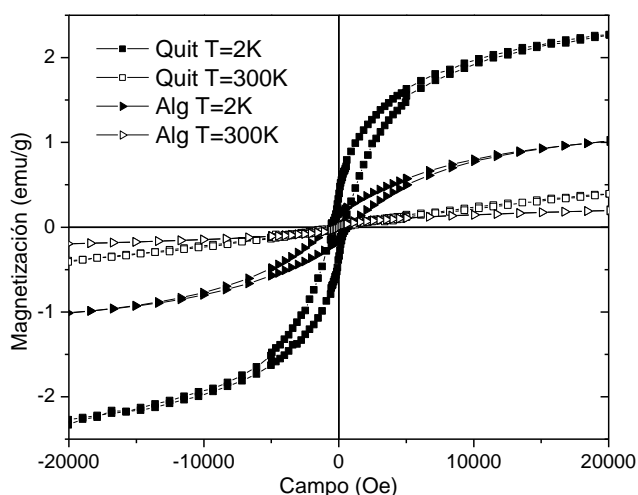


Figura 3. Curvas de magnetización vs. campo magnético para las muestras con 5% NPM sin glicerol a 2 y 300 K.

Para complementar el análisis, se realizaron curvas ZFC-FC. En la Figura 4 se muestran los resultados para las películas plastificadas, con 5 y 7% NPM. En las muestras con alginato se puede observar un máximo en la curva ZFC, el cual corresponde a la temperatura de bloqueo (T_B) e indica comportamiento súper-paramagnético. El resto de las muestras (2 y 10% NPM) también presentan T_B , y ésta se incrementa a medida que aumenta el contenido de magnetita, lo que implica tamaños más grandes de partículas.

En las películas de quitosano, en cambio, se observan dos T_B s, lo cual se asocia a una distribución bimodal de tamaños. Esto puede asociarse a la estructura separada en fases que forman las películas de quitosano plastificado con glicerol, en la cual se diferencian zonas más ricas en plastificante y por lo tanto menos rígidas, y zonas más ricas en quitosano, de mayor rigidez [7].

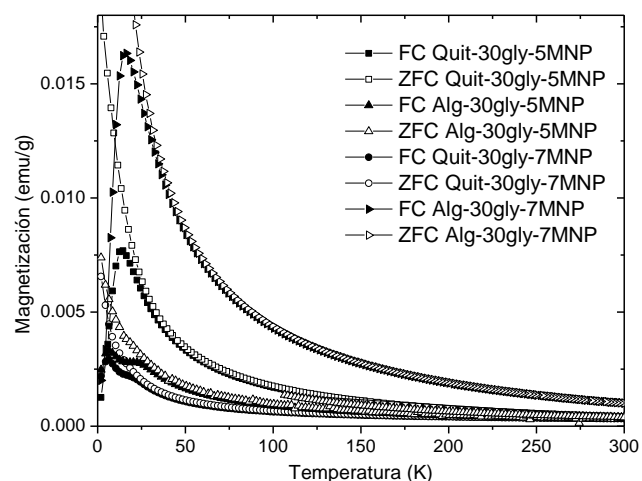


Figura 4. Curvas de magnetización vs. temperatura para las muestras plastificadas con 5 y 7% NPM.

4. Conclusiones

Se obtuvieron y caracterizaron películas de quitosano y alginato, reforzadas con hasta 10% en peso de nanopartículas de magnetita. Las películas de quitosano presentaron un aumento del módulo elástico y resistencia a la tracción con la incorporación de las nanopartículas, mientras que en las películas de alginato se observó la tendencia contraria.

Se observó comportamiento super-paramagnético en la mayoría de las películas obtenidas: las de alginato presentaron este comportamiento en todas las composiciones mientras que las de quitosano sólo a partir de 5% en peso de NPM.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CONICET, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Referencias

- [1] X.Q. Xu, H. Shen, J.R. Xu, M.Q. Xie, X.J. Li. *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006), 2158–2164.
- [2] G. Lawrie, I. Keen, B. Drew, A. Chandler-Temple, L. Rintoul, P. Fredericks, L. Grøndahl, *Biomacromolecules*. **8** (2007), 2533–2541.
- [3] E. Guibal, *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004), 43–74.
- [4] R. Karthik, S. Meenakshi, *Int. J. Biol. Macromol.* **72** (2015), 711–717.
- [5] M.E. McHenry, D.E. Laughlin, *Acta Mater.* **48(1)** (2000), 223–238.
- [6] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, *Desalination* **263(1–3)** (2010), 240–248.
- [7] M. Pereda, A. Dufresne, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, *Carbohydr. Polym.* **101** (2014), 1018–1026.



Obtención de biocompuestos para regeneración de tejido óseo

L. Medina

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP), La Plata, Argentina.

medinalara@inifta.unlp.edu.ar

Director: M. S. Cortizo

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP), La Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: M. S. Belluzo

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP), La Plata, Argentina

Resumen

En la actualidad, la ingeniería de tejidos ha puesto principal atención en la obtención de materiales porosos biodegradables capaces de inducir la formación o reparación de nuevo tejido. En particular, en el caso de la regeneración ósea, estos materiales pueden combinar componentes constitutivos del hueso (tales como hidroxapatita-HA) con polímeros naturales no citotóxicos y biodegradables. Tanto la estructura como las propiedades mecánicas de estos materiales deben ser adecuadas para permitir la adhesión, proliferación y diferenciación celular. Así, una vez implantando en el sitio de la lesión, estos biomateriales deben promover y guiar la reparación ósea con una cinética acorde a su velocidad de degradación.

El objetivo de este trabajo fue obtener compuestos biodegradables combinando nano HA con complejos polielectrolíticos formados por quitosano (Qo – polielectrolito catiónico) y carboximetilcelulosa (CMC – polielectrolito aniónico).

Los biocompuestos se prepararon a partir de una solución de Qo 1% p/v en ácido acético 0,25% p/v y una solución acuosa de CMC 1% p/v. La hidroxapatita de dimensiones nanométricas fue obtenida en nuestro laboratorio. Los biocompuestos se obtuvieron por goteo de la solución de CMC sobre la mezcla Qo – HA (previamente homogeneizada) en presencia de ultrasonido y con agitación constante. Finalmente, los biocompuestos se liofilizaron hasta peso constante.

Para evaluar morfológicamente las matrices Qo- CMC -HA, se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM), en la que se pudo apreciar la formación de una estructura porosa, con un tamaño de poro apropiado para el crecimiento celular. Se evaluaron las interacciones entre los componentes Qo- CMC -HA mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR), evidenciando un tipo de unión característica entre ellos debido a la aplicación de ultrasonido. Finalmente, se evaluó el comportamiento hidrogel de estos compuestos mediante estudios de hinchamiento y de estabilidad.

Los resultados obtenidos muestran que estos biocompuestos resultan promisorios como soporte para la regeneración de tejido óseo.

Palabras clave: biocompuestos, nano HA, quitosano, carboximetilcelulosa

Keywords: biocomposites, nano HA, chitosan, carboxymethylcellulose

1. Introducción

En el área biomédica, y en particular en ingeniería de tejido óseo, se ha puesto principal atención a la obtención de materiales porosos biodegradables para inducir la formación de hueso usándolo como un soporte o “scaffold” para el crecimiento celular, con algunas ventajas sobre otras técnicas como autoinjerto y aloinjerto [1]. Es importante lograr un material cuya porosidad, resistencia mecánica, y características topológicas sean propicias para el desarrollo de las células. Además, estos materiales pueden combinar algún componente constitutivo del hueso (tal como la hidroxapatita) con polímeros biodegradables, naturales, no tóxicos para mejorar las propiedades de los materiales obtenidos. Actualmente, compuestos basados en hidroxapatita a nanoescala (HA) y polímeros orgánicos han sido ampliamente utilizados para este propósito.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es obtener un nuevo material compuesto degradable que combine

nano-HA con un complejo polielectrolito basado en dos polímeros naturales: quitosano (Qo - polielectrolito catiónico) y carboximetilcelulosa (CMC - polielectrolito aniónico), empleando ultrasonido (US) para su compatibilización.

2. Metodología

2.1 Preparación de las matrices

Las matrices se obtuvieron a partir de soluciones 1% p/v de Qo en 0,25% p/v de ácido acético y 1% p/v CMC en agua; la nano-HA utilizada se obtuvo por un procedimiento desarrollado en nuestro laboratorio [2]. Las matrices se obtuvieron por goteo a velocidad controlada de la solución de CMC sobre la solución de Qo-HA, previamente homogeneizada, bajo agitación constante y en presencia de ultrasonido. Finalmente, el biomaterial se depositó sobre platos de cultivo y se liofilizó hasta alcanzar peso constante, generando así las matrices para su posterior estudio.

2.2 Caracterización de los biomateriales

La estructura de la matriz se analizó por microscopía de fluorescencia (FM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las interacciones entre los componentes del material compuesto se estudiaron mediante FTIR-ATR. Finalmente, el comportamiento hidrogel de la matriz se determinó mediante pruebas de hinchamiento y, a fin de valorar la estabilidad de los compuestos, se realizaron pruebas de degradación. Las mismas consistieron en colocar matrices de un tamaño definido en una solución de buffer fosfato (PBS) pH 7,4 a 37°C durante 7 días. Luego de ese período las matrices fueron secadas hasta peso constante, y se calculó la pérdida porcentual de masa.

2.3 Pruebas de hinchamiento

Cinco piezas de las matrices preparadas con un peso seco conocido (P_0), de tamaño igual y definido, fueron sumergidas en una solución de PBS pH 7,4 a 37 °C, por un período de tiempo tal que les permitiera alcanzar el equilibrio. Las muestras hinchadas fueron retiradas de la solución, el exceso de agua eliminada con papel absorbente y luego pesadas (P_f). El porcentaje de hinchamiento o "swelling" (%S) se evaluó mediante el uso de la ecuación. (1):

$$\%S = \frac{P_f - P_0}{P_0} \times 100 \quad (1)$$

3. Resultados y Discusión

Las imágenes de la morfología de las matrices obtenidas por SEM (Fig. 1A y 1B) mostraron una estructura porosa tridimensional para la matriz Qo-CMC-HA, con un tamaño medio de poro entre 200-800µm, adecuado para su posterior aplicación en estudios de proliferación celular.

Similares observaciones se alcanzaron mediante el análisis por FM (Fig. 2).

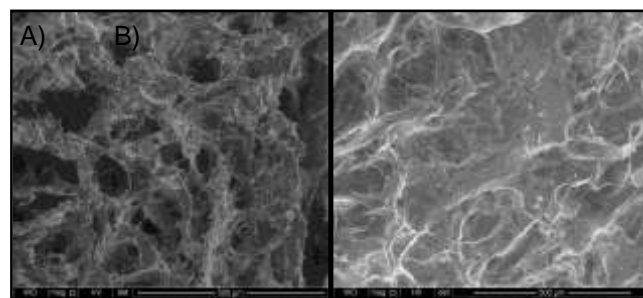


Figura 1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las matrices Qo-CMC-HA de la A) sección transversal y B) la superficie del biocompuesto.

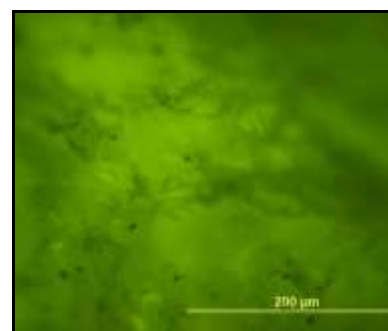


Figura 2. Microscopía de Fluorescencia (FM) de las matrices Qo-CMC-HA.

La Figura 3 muestra los espectros FTIR de las matrices Qo-CMC-HA (en rojo), y de la HA (en azul). En el espectro del "scaffold" a 3299 cm^{-1} se puede observar la característica banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace O-H de los grupos OH presentes en el biomaterial. Además, el espectro muestra dos bandas importantes, una relacionada con un grupo éster (1728 cm^{-1}), no presente en los polisacáridos de partida y otra banda asociada con un grupo amida (1598 cm^{-1}). En el espectro de la HA, las bandas a 3572, 3409 y 632 cm^{-1} corresponden a los grupos OH estructurales (libres y asociados) en la HA. La banda a 1090 cm^{-1} indica la presencia de un grupo PO_4^{-3} , indicada en ambos espectros [3].

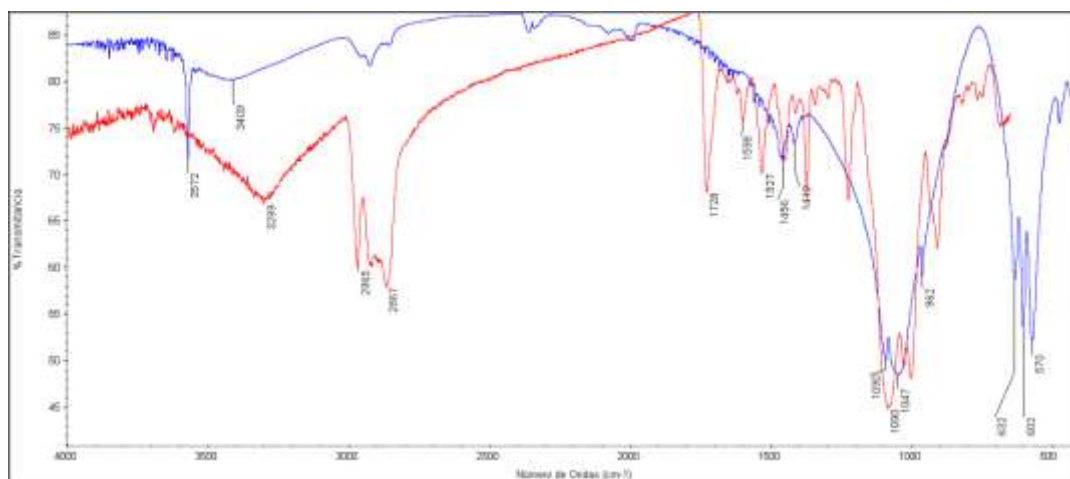


Figura 3. Espectro FTIR de la HA (Azul), y de las matrices Qo-CMC-HA (Rojo).

Estas observaciones sugieren que el Qo y la CMC se encuentran unidos covalentemente por un enlace éster en el "scaffold" Qo-CMC-HA que podría generarse como consecuencia de la aplicación de US durante la preparación de las matrices. Nuestra propuesta se basa en la formación de un grupo funcional éster por reacción de un ácido carboxílico (de la CMC) y algún grupo funcional hidroxilo (de cualquiera de los polisacáridos presentes) por acción del ultrasonido. Desde hace algunos años se conoce que muchas reacciones de la química orgánica se ven facilitadas por la acción del ultrasonido [4,5]. Entre ellas se puede mencionar las investigaciones realizadas vía sonoquímica con el objetivo de mejorar los rendimientos en reacciones de esterificación a temperatura ambiente y cortos tiempos de reacción [6].

Finalmente, los estudios de hinchamiento revelaron un %S = 1288%, lo que demuestra el comportamiento de hidrogel característico de este tipo de matrices. Las pruebas de degradación a 7 días mostraron una pérdida en el peso de las matrices de $27,59 \pm 2,27\%$.

4. Conclusiones

Los resultados de FM y de SEM mostraron una estructura porosa tridimensional para los materiales compuestos Qo-CMC-HA incluyendo HA de dimensiones nanométricas. El tamaño medio de poro fue adecuado para la proliferación celular. El análisis mediante FTIR-ATR mostró interacciones específicas entre los componentes en el biocompuesto y la presencia de la HA en la estructura final. Asimismo se ha demostrado mediante los estudios de hinchamiento que el biomaterial desarrollado exhibe el comportamiento característico de un hidrogel.

Con estos resultados obtenidos se demuestra que estas matrices se comportan como hidrogeles cuya estructura tridimensional, porosidad y estabilidad las hacen biomateriales candidatos para la regeneración de tejidos óseo. Se planea la evaluación de las propiedades mecánicas de las matrices, con el objetivo de verificar su aplicación en regeneración ósea.

Agradecimientos

L. Medina agradece a CONICET por su beca doctoral. Este trabajo ha sido parcialmente subsidiado por UNLP (11/X644).

Referencias

- [1] L. Jiang, Y.Li, Zhang L., X. Wang. *Materials Science and Engineering C* **29** (2009), 193-198.
- [2] J.M. Fernandez., M.S. Molinuevo, M.S.Cortizo, A.M. Cortizo. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* **5(6)** (2011), 126-135.
- [3] R. M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill *Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*. Ed. Diana, Mexico (1981).
- [4] R. Miethchen. *Ultrasonics* **30** (1992), 173-179.
- [5] N. Kardos, J.L. Luche. *Carbohydrate Research* **332** (2001), 115-131.

- [6] C. B. Hobuss, D. Venzke, B. S. Pacheco, A. O. Souza, M. A. Z. Santos S. Moura, F.H. Quina, K. G. Fiametti, J.V. Oliveira, C.M.P. Pereira. *Ultrasonics Sonochemistry* **19** (2012), 387-389



Curvas de ruptura para la remoción de azul de metileno por adsorción con quitosano en columnas de lecho fijo

E. Gallardo

Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles - ITPN, FIUBA, CABA, Argentina

gallardoerika.a@gmail.com

Directoras: N. Francois, S. Maioco

Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles - ITPN, FIUBA, CABA, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

El presente trabajo estudia la aplicación de hidrogeles de quitosano en la adsorción de un colorante (Azul de Metileno) utilizando ensayos discontinuos y columnas rellenas de lecho fijo.

El funcionamiento de la columna rellena, se estudió modificando el caudal de alimentación o la altura del lecho. Se describieron las condiciones dinámicas del sistema a través de la construcción y modelado de las curvas de ruptura (relación entre las concentraciones correspondientes al fluido a la salida de la columna y a la alimentación, en función del tiempo).

Los resultados experimentales muestran que el rendimiento de la columna mejora cuando se incrementa la altura del lecho y disminuye el flujo volumétrico. Un aumento de 2 a 7 cm en la altura del lecho representó un aumento de 10 a 60 minutos en el tiempo de ruptura y una disminución del caudal de 3 a 1 ml/min tuvo como consecuencia un aumento del tiempo de ruptura de 3 a 10 min.

Los datos experimentales se ajustaron de acuerdo a los modelos: BDST (Bed Depth Service Time), Clark y Thomas.

El modelo que ajusta mejor los resultados experimentales es el de Thomas.

Palabras clave: quitosano, azul de metileno, adsorción, columnas rellenas, curvas de ruptura

Keywords: chitosan, methylene blue, adsorption, fixed bed column, breakthrough curves

1. Introducción

Diversas industrias tales como la textil, cosmética, y papelería utilizan colorantes orgánicos, los cuales son muy difíciles de eliminar debido a su gran estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica [1]. La aplicación de biopolímeros como el quitosano (poly β -(1-4)-2-amino-2 deoxy-D-glucosa), en la adsorción de colorantes resulta una alternativa novedosa con respecto a los adsorbentes habitualmente utilizados debido a las ventajas comparativas que presenta [2,3]. Su bajo costo y la versatilidad de prepararlo de diferentes maneras como membranas, fibras, esponjas, geles y nanopartículas o formando materiales compuestos permiten utilizarlo en numerosos procesos. Además, cabe mencionar su capacidad de ser reutilizable luego de un adecuado proceso de desorción.

El Azul de Metileno (AM) fue seleccionado como colorante modelo por formar una monocapa sobre el adsorbente sólido [4].

En este trabajo se ha estudiado la aplicación de geles de quitosano (Q) en la adsorción de Azul de Metileno (AM), utilizando columnas rellenas de lecho fijo. Se realizaron ensayos cinéticos en procesos discontinuos y se obtuvo la isoterma de adsorción que se ajustó con modelos de dos parámetros (Langmuir y Freundlich) [5-6].

El funcionamiento de las columnas de relleno se describió con la construcción y el modelado de las curvas de ruptura. Los modelos utilizados fueron BDST, Clark y Thomas.

2. Metodología

2.1. Experimental

2.1.1. Materiales

Se utilizó Q provisto por Sigma Aldrich (peso molecular medio y grado de deacetilación: 83%). Se preparó una dispersión de Q al 3,2 % m/m con ácido acético (Anedra p.a) 5% m/m. Los bastones de adsorbente (longitud \approx 1,5cm) se prepararon por extrusión sobre una solución de NaOH 2,5 M (Anedra p.a). Se eliminó el exceso de álcali por sucesivos lavados con agua destilada.

Se utilizó AM como colorante modelo (Merck). Se preparó una solución concentrada de 20 ppm y luego por diluciones sucesivas se obtuvieron soluciones 2,20; 5,00 y 9,75 ppm. Se utilizó agua desionizada preparada en un sistema Milipore Simplicity.

2.1.2. Ensayos discontinuos

Se llevaron a cabo a 25 °C. Se colocaron en frascos color caramelo, 40 mL de la solución acuosa de AM a la concentración considerada y 15 \pm 1 mg de bastones de Q. El pH se reguló con una solución buffer de pH 6. La concentración de AM se observó en función del tiempo midiendo la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro Shimadzu uv-visible a la máxima longitud de onda de absorción (660nm).

La concentración se calculó conociendo el coeficiente de absorción molar que se determinó experimentalmente ($\epsilon=67489$).

La capacidad de adsorción (q) es un parámetro asociado a la efectividad del adsorbente. Se calculó de acuerdo a la ecuación (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{W} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de colorante [mg/L], C_f es la concentración del AM al tiempo t [mg/L], W es la masa de adsorbente seco [g] y V el volumen de la solución de AM [L].

2.1.3. Isotermas de adsorción

Se obtienen graficando la capacidad de adsorción de equilibrio (mg de adsorbato/ g adsorbente) que se obtienen de los experimentos cinéticos discontinuos, en función de la concentración de equilibrio del colorante en la solución (ppm).

Cuando se utilizan bajas concentraciones de AM el equilibrio suele alcanzarse luego de varios días por lo que la concentración del colorante de equilibrio (C_e) se obtuvo ajustando los datos cinéticos experimentales con una ecuación empírica [7,8] del tipo:

$$C = (C_0 - C_e) e^{-at} + C_e \quad (2)$$

Donde C es la concentración del colorante al tiempo t , C_0 es la concentración inicial y a es el parámetro de ajuste.

El modelo de Langmuir responde a la ecuación (3), propone que toda la superficie de adsorción es equivalente, formándose una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. No contempla ninguna interacción entre las moléculas adyacentes adsorbidas y considera que el calor asociado a la adsorción es igual en todos los sitios.

$$q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), Q_{max} es la máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente (mg/g), C_e la concentración de equilibrio del AM [ppm] y b es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción (L/mg).

El modelo de Freundlich brinda una relación empírica apta para sistemas de adsorción heterogéneos que implica un tipo de adsorción multicapa. Dentro de las limitaciones del modelo, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose primero las de mayor afinidad y luego el resto. Este modelo asume que no hay quimisorción y no existe interacción entre moléculas [8].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3b)$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio del AM [ppm], K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción [(mg/g)(ppm)^{-1/n}] y n es el factor de heterogeneidad

2.1.4. Ensayos dinámicos

Se utilizó una columna de vidrio de 2,5 cm de diámetro interno y 13 cm de longitud. Como soporte del relleno se utilizaron esferas de vidrio. Se alimentó la solución del colorante 5 ppm a 25°C y una velocidad constante utilizando una bomba peristáltica Gilson Minipuls 3. El fluido fue bombeado en sentido ascendente de manera de evitar canalizaciones.

El funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante las curvas de ruptura donde se representa la concentración normalizada en función del tiempo.

Los modelos seleccionados para el ajuste de los datos experimentales son:

1. Modelo BDST (Bed Depth Service Time)

Este modelo asume que la velocidad de adsorción está controlada por la interacción superficial entre el adsorbato en solución y el adsorbente disponible [9].

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\exp\left(\frac{K_{AD} N_0 Z}{U_0} + K_{AD} C_0 t\right)} \quad (4)$$

Donde N_0 es la capacidad dinámica del lecho [mol/L], Z es la altura de lecho [cm], C_0 es la concentración inicial del AM [mol/L], U_0 es la velocidad lineal de flujo de alimentación de la solución de colorante [cm/min] y K_{AD} es la constante de velocidad del modelo [L/mol.min]

2. Modelo de Thomas

Es un modelo de amplia utilización para ajustar el comportamiento de lechos fijos. Deriva de una cinética de segundo orden y considera que la adsorción está controlada por la transferencia de masa que se da en la interfase. Desestima la dispersión axial y considera las condiciones de operación constantes (presión y temperatura) [10,11].

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} q_0 X}{Q} - k_{TH} C_0 t\right)} \quad (5)$$

k_{TH} es la constante de velocidad [mLmin⁻¹mg⁻¹], q_0 es la masa de adsorbato por gramo de adsorbente [mg.g⁻¹], X es la masa de adsorbente [g], Q es el caudal [mLmin⁻¹] y t es el tiempo [min].

3. Modelo de Clark

Este modelo supone que la isoterma de adsorción se ajusta con el modelo de Freundlich y que la velocidad de adsorción responde a un modelo de pseudo primer orden.

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp^{-rt}}\right)^{1/n-1} \quad (6)$$

Siendo n el coeficiente obtenido del ajuste de la isoterma de adsorción con el modelo de Freundlich, r la velocidad de transferencia de masa [dm³/min] y A es una constante del modelo adimensional.

2.1.5. Tratamiento de datos

En todos los casos se realizaron ajustes no lineales utilizando el programa MatLab versión 7.8.0 [12]

3. Resultados y Discusión

3.1 Isotermas de adsorción

La Tabla 1 muestra los resultados del ajuste no lineal de la isoterma utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich. Los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos indican que el mejor ajuste corresponde al modelo de Freundlich. El valor de $n > 1$ implica que la adsorción es favorable en esas condiciones [13].

Langmuir		
Q_{max} [mg/g]	b	R^2
41,7	0,015	0,9603
Freundlich		
K_F [(mg/g)(ppm) ^{-1/n}]	n	R^2
0,74	1,21	0,9736

Tabla 1. Parámetros de ajuste de la isoterma de adsorción a 25°C utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich

3.2. Curvas de ruptura

Se denomina punto de ruptura al valor máximo en la concentración del adsorbato que se establece a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se lo llama tiempo de ruptura.

Las experiencias se realizaron variando la altura de lecho y la velocidad de alimentación.

Se ajustarán las curvas experimentales con los modelos mencionados previamente con el objeto de encontrar los parámetros de cada modelo y así calcular los tiempos de ruptura que serán comparados con los obtenidos experimentalmente.

3.2.1. Efecto de la altura del lecho

La adsorción depende de la cantidad de adsorbente utilizada, o lo que es lo mismo de la altura de lecho. A medida que se incrementa la altura del lecho existe una mayor disponibilidad de sitios activos que redundan en una mayor capacidad de adsorción [13]. Cuando la altura de lecho se reduce predomina el fenómeno de dispersión axial en la transferencia de masa por lo que el colorante no tiene suficiente tiempo para difundir en toda la masa del adsorbente. Se realizaron los experimentos a caudal constante de 1 mL/min a 25°C con dos alturas de lecho (2cm y 7 cm). En la Figura 1 se puede apreciar que un aumento de la altura de lecho de 2 a 7 cm significó un incremento del tiempo de ruptura de 10 a 60 minutos. Esto implica que, un aumento del 250% de la altura del lecho genera un 500 % de incremento en el tiempo de ruptura, donde se verifica que la relación de concentraciones de adsorbato en el influente y en el efluente alcanza el valor establecido correspondiente al punto de ruptura ($C/C_0=0,15$).

3.2.2. Efecto del caudal

La forma de la curva de ruptura es indicativa del proceso de adsorción; una curva muy empinada

muestra un tiempo de residencia insuficiente que afecta negativamente el proceso.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de la columna cuando se modifica el caudal de 1 a 3 mL/min siendo la concentración inicial de 5 mg/dm³ utilizando una altura de lecho de 2 cm.

Se observa que el tiempo de ruptura disminuye con el aumento del caudal volumétrico de 20 min con un caudal de 1 mL/min a 10 min con un caudal de 3 mL/min, esto se debe a la disminución del tiempo de residencia del adsorbato en la columna.

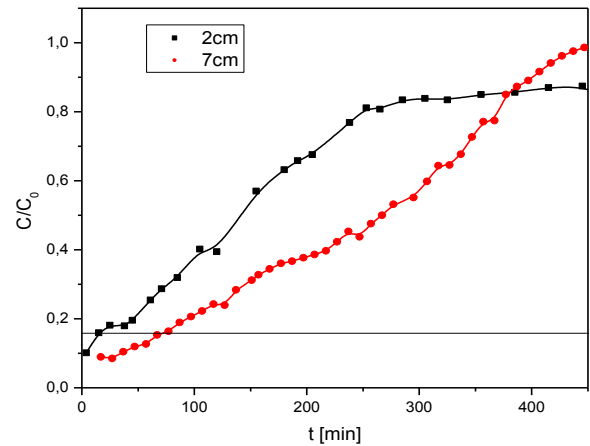


Figura 1. Curvas de ruptura obtenidas para: caudal=1 mL/min, T=25°C, Co=5 mg/dm³ y altura de lecho 2cm o 7cm.

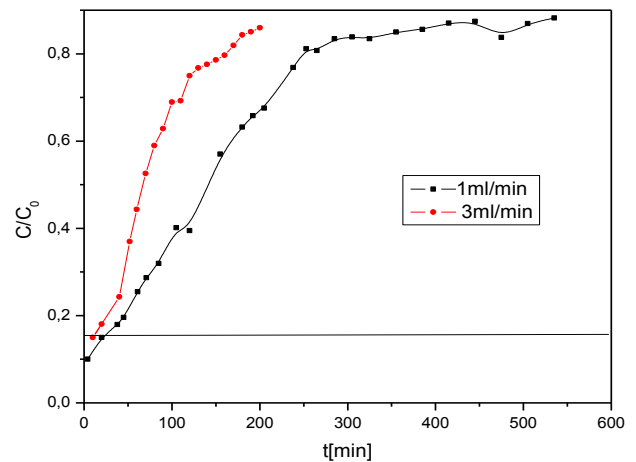


Figura 2. Curvas de ruptura con la siguientes condiciones de operación: T=25°C, Co=5 mg/dm³, altura de lecho= 2cm y caudal=1mL/min o 3mL/min

3.3. Aplicación de los modelos

Los resultados experimentales han sido ajustados a cada uno de los modelos descriptos anteriormente con el objeto de evaluar qué modelo o modelos resultan óptimos para describir el comportamiento de la columna.

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos. En la Figura 3 se puede apreciar que el modelo BDTs resulta adecuado para la relación C/C_0 en el rango comprendido entre 0,1 y 0,45.

Por otro lado se observa que el modelo de Thomas provee un mejor ajuste para una porción mayor de la curva de ruptura, correspondiente a valores de C/C_0 entre 0,1 y 0,75.

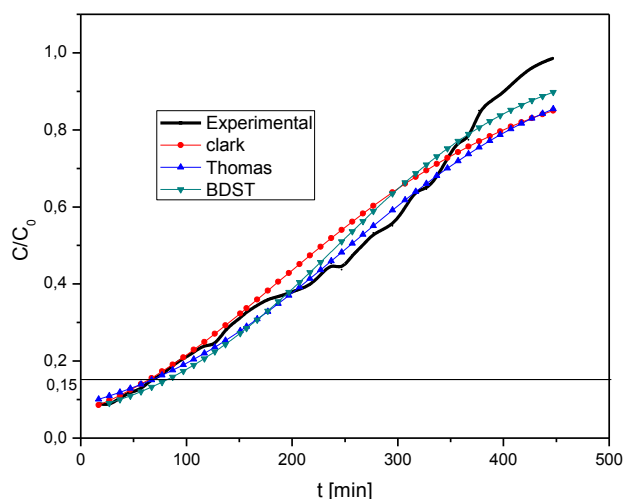


Figura 3. Ajuste de las curvas de ruptura obtenidas a $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=5\text{ mg/dm}^3$, altura de lecho= 7cm y caudal = 1 ml/min,

El modelo de Clark que se basa en sistemas en equilibrio, provee un ajuste adecuado para la región de la curva de ruptura comprendida entre valores de C/C_0 en el rango de 0,1 a 0,45.

Con los parámetros obtenidos para cada uno de los modelos (datos no mostrados) se calcula el tiempo de ruptura

En la Tabla 2 se presentan los valores calculados y los experimentales con las dos alturas de lecho utilizadas. Se observa que para la menor altura de lecho el tiempo calculado más próximo al tiempo experimental lo genera el modelo BDST mientras que para la mayor altura de lecho el mejor valor lo genera el modelo de Thomas.

Tabla 2. Tiempo de ruptura experimental (t_{exp}) y calculado (t_{cal}) para C_0 : 5 ppm, Q : 1mL/min y altura de lecho: 2 y 7 cm.

Modelo	Altura de lecho [cm]	t_{exp} [min]	t_{cal} [min]
BDST	2	10	9,16
THOMAS	2	10	17,53
CLARK	2	10	13,14
BDST	7	60	72,97
THOMAS	7	60	63,15
CLARK	7	60	70,02

Las dispersiones mayores en los tiempos de ruptura calculados respecto al valor experimental se concentran en la menor altura de lecho donde la dispersión axial no es despreciable.

Los tiempos de residencia cuando se utiliza un caudal de 1mL/min son 9,8 minutos para una altura de lecho de 2 cm y 34,3 minutos para una altura de lecho de 7 cm.

Debido a que los tiempos de ruptura obtenidos experimentales resultan superiores a los tiempos de residencia, sobre todo a mayor altura de lecho, se puede considerar que la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa no son significativas [15].

4. Conclusiones

Los experimentos discontinuos de adsorción de un colorante catiónico (Azul de Metileno) con un hidrogel de quitosano, usado como material adsorbente, responden a una cinética de pseudo segundo orden. La isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Freundlich.

De las curvas de ruptura se concluye que el tiempo de ruptura aumenta con el incremento de la altura del lecho y disminuye con el incremento del flujo volumétrico de la solución de alimentación.

El modelo que mejor describe las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente resultó ser el modelo BDST para menor altura de lecho, mientras que a mayor altura de lecho, el modelo adecuado es el de Thomas.

Referencias

- [1] M.S. Chiou, P. Ho, Y. Ho, H.Y. Li. *Dyes Pigme.* **60** (2004), 69–84.
- [2] A. Bhatnagar, M.Sillanpaa. *J. Colloid Int. Sci.* **152** (2009), 26-38.
- [3] G. Crini, P.M. Badot. *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008), 399-447
- [4] K. Elwakeel. *J. Hazdar. Mat.* **167** (2009), 383-392.
- [5] I. Langmuir, *JACS* **38** (1916), 2221-2295.
- [6] H. Freundlich. *Z Phys. Chem.* **57** (1957), 385-432.
- [7] P. Podzus, M.V. Debandi, M.E. Daraio. *Physica B.* **407** (2012), 3131-3133.
- [8] L. Oliveira, A. Franca, M. Thiago, S. Alves, D.F. Rocha. *J. Hazdar. Mat.* **155** (2008), 507-512.
- [9] G. Crini, H.N.Peindy. *Dyes Pigme.* **77** (2006), 204-211
- [10] H.C. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944), 1466-1664
- [11] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acibos, T. Vermenlem. *Ind. Eng. Chem. Funda.* **5** (1966), 212-223.
- [12] S. Parima, M. Prasad, U. Bhaskar. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010), 2882-2888.
- [13] W. WanNga, L.Teong, R.Toh, M.Hanafiah. *J. Chem. Eng.* **209** (2012), 46-53.
- [14] R. E Treybal, *Mass Tranfer Operation.* Mc Graw Hill, 3ra edición (1980).
- [15] J. S. Valencia Rios, G. C. Castellar Ortega. *Redalyc.* **66** (2013),141-158.



Películas de quitosano-almidón: preparación y análisis del efecto del tratamiento térmico

A. Gobbi

Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles, ITPN (UBA-CONICET). Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. C1063ACV. Buenos Aires. ARGENTINA.

alejandro.gobbi@gmail.com

Directoras: N. J. François, M. V. Debandi.

Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles, ITPN (UBA-CONICET). Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. C1063ACV. Buenos Aires. ARGENTINA.

Tópico: Polímeros

Resumen

El quitosano es un polisacárido derivado de la quitina capaz generar películas biodegradables. Este biopolímero posee propiedades únicas entre las que podemos mencionar su biocompatibilidad, bioadhesividad y falta de toxicidad que lo hacen un candidato ideal para la preparación de películas biodegradables. Como contrapartida posee un costo relativamente elevado lo que limita su empleo para tal fin.

Con la intención de modificar las propiedades de las películas y abaratar los costos, se pueden preparar películas a partir de mezclas de biopolímeros. El almidón es un polímero natural biodegradable de bajo costo, compuesto de amilosa y amilopectina.

Se han seleccionado quitosano y almidón de papa para preparar y caracterizar películas con potenciales aplicaciones en la industria alimentaria y del packaging.

Las películas fueron preparadas con distintas proporciones másicas de quitosano:almidón (70:30, 50:50 y 30:70).

Se evaluó el efecto de distintos tratamientos térmicos sobre el comportamiento de las distintas matrices frente a la incorporación de solvente y a la permeabilidad al vapor de agua.

Se realizaron dos tipos de tratamientos térmicos (TT): Tratamiento Térmico en Estufa (TTE) a 100°C y humedad relativa del 2%; y Tratamiento Térmico en presencia de Vapor de Agua (TTV) a 100°C y atmósfera saturada de vapor, utilizando las películas sin tratamiento como referencia. Se comprobó que ninguno de los tratamientos térmicos produce la descomposición de los biopolímeros utilizados y que resultan efectivos para modificar significativamente el comportamiento de las matrices.

Ambos TT mejoran el comportamiento de barrera disminuyendo la permeancia de las películas, siendo el TTV el más efectivo para todas las composiciones ensayadas.

Ambos TT ocasionan un aumento del grado de hinchamiento produciendo películas que mantienen su integridad estructural durante períodos de exposición al solvente más prolongados. Las modificaciones producidas por el TTV son muy sensibles a la composición polimérica.

Palabras clave: quitosano, almidón, biopolímeros, tratamientos térmicos, películas.

Keywords: chitosan, starch, biopolymers, thermal treatments, films.

1. Introducción

En los últimos años la creciente preocupación por el impacto ambiental ha favorecido el desarrollo de películas poliméricas a partir de recursos renovables.

El quitosano (QS) es un biopolímero derivado de la quitina (el segundo polímero más abundante del mundo) con gran potencial para generar películas biodegradables. Es un polisacárido compuesto por una mezcla de cadenas de unidades $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa. Se obtiene mediante la desacetilación de la quitina que se encuentra principalmente en los exoesqueletos de los crustáceos [1], [2].

El quitosano es un polisacárido catiónico debido a la presencia de grupos aminos primarios en su estructura.

Durante las últimas dos décadas, el QS ha sido utilizado como excipiente en formulaciones farmacéuticas o cosméticas. Debido a su propiedad

bioadhesiva, que le permite interactuar con todo tipo de tejidos ha sido utilizado en odontología, ortopedia, oftalmología y en procedimientos quirúrgicos. También posee acción fungistática, bacteriostática, anticancerígena y antiolesterémica [3].

Las pruebas clínicas llevadas a cabo para promover el uso de biomateriales basados en QS no reportan ningún tipo de reacción alérgica o inflamatoria luego de implantación, inyección, aplicación tópica o ingestión en el cuerpo humano [3].

El almidón (A) es un polímero de la glucosa en el cual las unidades de monosacáridos se encuentran unidas principalmente por enlaces α -1,4 glucosídicos. Es generado naturalmente a partir de la fotosíntesis por gran variedad de plantas, y su función principal es la reserva de carbohidratos. Se lo encuentra naturalmente en forma de gránulos semicristalinos compuestos por amilosa, amilopectina y una pequeña proporción de lípidos y proteínas.

La amilosa es una molécula lineal compuesta por unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -1,4 glucosídicos. Presenta una estructura helicoidal en la que los átomos de hidrógeno se encuentran en el interior y los grupos hidroxilo en el exterior [4].

La amilopectina es una macromolécula altamente ramificada. Se compone de cadenas cortas con enlaces α -1,4 glucosídico y puntos de ramificación con enlaces α -1,6 [4].

Los gránulos de A exhiben propiedades hidrofílicas y fuertes asociaciones intermoleculares, gracias a las uniones puente de hidrógeno originadas por los grupos hidroxilo en la superficie del gránulo [5, 6]. Al dispersar gránulos de A en agua fría, se someten a un hinchamiento reversible. Si se calienta la solución, se observa un proceso llamado gelatinización, caracterizado por cambios físicos irreversibles y la destrucción de la estructura granular. Cuando el gel se enfría, los enlaces de hidrógeno polímero-agua se reemplazan con puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas formando una red en el gel. A nivel molecular, este proceso de reasociación se denomina retrogradación. De esta manera las cadenas poliméricas se reordenan produciendo zonas cristalinas debido a la formación de enlaces puente hidrógeno entre las mismas [6].

Una de las propiedades térmicas críticas para productos basados en el A es la temperatura de transición vítrea (T_g). Se define como la temperatura a la cual el material cambia de un estado vítreo a un estado gomoso. Ésta transición suele ser asociada al movimiento molecular de la estructura amorfa [7].

Las mezclas de QS-A exhiben buenas propiedades filmogénicas, las cuales son atribuidas a las uniones puente de hidrógeno inter e intramoleculares formadas entre los grupos amino del QS y los grupos hidroxilo del A [5]. Las películas preparadas a partir de las mezclas poseen propiedades mecánicas (tensión a la rotura y porcentaje de elongación) y permeabilidad al vapor de agua distintas respecto a las películas obtenidas con los polímeros puros [1].

En este trabajo se estudiarán los efectos del Tratamiento Térmico, en presencia y en ausencia de vapor de agua, en películas preparadas con mezclas de QS y A.

2. Metodología

2.1. Preparación de las películas

Se utilizaron QS de peso molecular medio y grado de deacetilación del 85 % (Aldrich-Chemistry), A de papa hidrolizado (Sigma-Aldrich) y ácido láctico (AL) 85-90% m/m (Cicarelli) pa.

Las soluciones filmogénicas fueron preparadas mezclando una dispersión de QS en AL al 1% m/v con A gelatinizado mediante agitación mecánica. Se prepararon las mezclas poliméricas con tres relaciones másicas de QS-A (70:30, 50:50 y 30:70), manteniendo una concentración total de polímero constante (3% m/m).

Las películas fueron obtenidas por el método de casting y secado de las mezclas filmogénicas en cápsulas de Petri de vidrio. El secado involucra dos etapas. En la primera se colocan las cápsulas en

estufa a $50 \pm 1^\circ\text{C}$ durante una hora y luego se colocan a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta peso constante.

2.2. Tratamientos Térmicos

Se realizaron dos tipos de tratamientos térmicos: Tratamiento Térmico en Estufa (TTE) y Tratamiento Térmico en presencia de Vapor de agua (TTV).

En el TTE se sometieron los films a un calentamiento a 100°C durante 1 hora en atmósfera con humedad relativa del 2%.

En el TTV los films se sometieron a un calentamiento a 100°C durante 1 hora en atmósfera saturada con vapor de agua.

2.3. Ensayo de Permeabilidad al Vapor de Agua

Se utilizó el método desecante descrito por la norma ASTM E 96:00.

Se utilizaron celdas de acrílico de $7,07 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$ de área de transferencia. Las experiencias se llevaron a cabo a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y 75% de humedad relativa.

Las variaciones de peso de las celdas se registraron con una balanza analítica ACCULAB.

Se graficaron los pesos en función del tiempo y se ajustaron los resultados experimentales con una recta. La pendiente de la recta resultante es la velocidad de transmisión de vapor.

Se calcularon la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVT) y la permeancia (P) según las ecuaciones (1) y (2):

$$WVT = \frac{G}{t \cdot A} \quad (1)$$

$$P = \frac{WVT}{\Delta P_v} = \frac{WVT}{P_v^{sat} \cdot (H_{r1} - H_{r2})} \quad (2)$$

Siendo G/t = pendiente de la recta, A = área de transferencia de la celda, P_v^{sat} = presión de vapor de saturación a la temperatura del ensayo, y H_{r1} = humedad relativa en la cámara y H_{r2} = humedad relativa dentro de la celda.

2.4. Ensayo de incorporación de solvente

La capacidad de incorporación de solvente se determinó sumergiendo las películas en agua desionizada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ midiendo a intervalos de tiempo preestablecidos la masa de la película húmeda. El porcentaje de absorción másico de agua (Q%) se calculó con las ecuaciones (3) y (4):

$$Q(t) = \frac{m_{\text{película húmeda}} - m_{\text{película seca}}}{m_{\text{película seca}}} \quad (3)$$

$$Q\%(t) = Q(t) \times 100 \quad (4)$$

Siendo $m_{\text{película húmeda}}$ = masa de la película a tiempo t , y $m_{\text{película seca}}$ = masa inicial de la película.

3. Resultados y Discusión

Debido a que los tratamientos térmicos se efectuaron a 100°C que es una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del almidón pero

inferior a las temperaturas de descomposición de ambos polímeros, ninguno de los TT produjo cambios detectables a simple vista en las películas.

3. 1. Permeabilidad al Vapor de Agua

Los valores de Permeanza (P) para las distintas relaciones de Quitosano-Almidón (QS-A) se muestran en la Fig. 1.

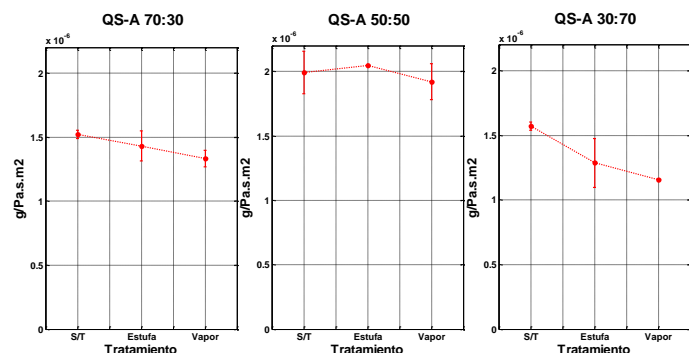


Figura 1. Permeanza de películas de Quitosano-Almidón sin tratamiento térmico (S/T), con TTE y con TTV para las distintas composiciones.

Se observó que tanto para la relación de QS-A 70:30 como para QS-A 30:70 la permeanza disminuyó con la aplicación de los tratamientos térmicos, siendo el TTV el que genera la mayor modificación. La relación de QS-A 50:50 presentó los valores más altos de P y la menor sensibilidad a los tratamientos térmicos.

Valores bajos de P resultan útiles para las potenciales aplicaciones en packaging, sobretodo en medios que presentan humedad relativa elevada. El uso de TT produce materiales con P similares a la obtenida para films de quitosano 3% m/m ($P_{\text{quitosano 3\%}} = 1,3518 \cdot 10^{-6} \pm 3,27 \cdot 10^{-8} \text{ g/s.Pa.m}^2$) [8]. La ventaja del uso de mezclas radica en la reducción del costo del material obtenido como consecuencia de utilizar un porcentaje significativo de un polímero de bajo costo.

Valores altos de P son buscados para aplicaciones en medicina y farmacología, como en los parches transdérmicos bioadhesivos para la liberación controlada de drogas [9].

3. 2. Incorporación de solvente

Los valores de Q se graficaron en función del tiempo como se puede ver en la Fig. 2.

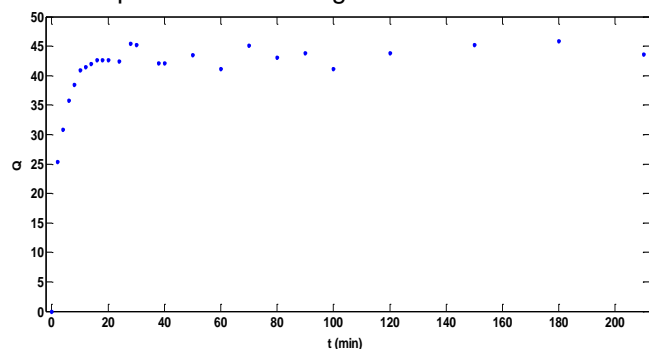


Figura 2. Fracción de agua incorporada (Q) en función del tiempo. Película de QS-A 30:70 con TTV.

En la mayoría de los casos se alcanzó un valor de equilibrio de absorción de agua denominado absorción máxima ($Q_{\text{máx}}$). Los valores de $Q_{\text{máx}}$ se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de $Q_{\text{máx}}$ para las distintas composiciones de QS-A y para cada tratamiento.

Composición	Tratamiento	$Q_{\text{máx}}$
QS-A 70:30	S/T	$23,0 \pm 0,8$
	TTE	$6,9 \pm 0,1$
	TTV	$4,3 \pm 0,2$
QS-A 50:50	S/T	$14,1 \pm 2,4$
	TTE	$6,7 \pm 0,6$
	TTV	$7,9 \pm 1,5$
QS-A 30:70	S/T	Pérdida de Estructura Fílmica
	TTE	$28,7 \pm 1,8$
	TTV	$49,4 \pm 5,4$

La Tabla 1 evidencia la marcada influencia que tiene el tratamiento térmico sobre el comportamiento de las películas en la absorción de agua líquida. El TT incrementa el período durante el cual se mantiene la estructura de la película sin pérdida de masa, pues logra que aquellas que comenzaban a romperse alrededor de los 50 minutos mantengan su estructura durante períodos prolongados de tiempo (210 minutos, ver Fig. 2).

Debido a que la incorporación de agua genera la pérdida de la estructura fílmica de las películas de QS-A 30:70 sin TT, que conlleva a una pérdida de masa, no se pudo obtener un valor preciso de $Q_{\text{máx}}$. Por este motivo, se tomó como punto de comparación el Q a los 40 minutos, tiempo suficiente como para que las películas hayan absorbido una cantidad de agua representativa, pero sin pérdida de material polimérico.

Para las películas preparadas exclusivamente con quitosano el Q a los 40 minutos tiene un valor de 16,18 [8], y no se puede determinar el $Q_{\text{máx}}$ porque las curvas de Q en función del tiempo crecen monótonamente sin alcanzar un valor de equilibrio.

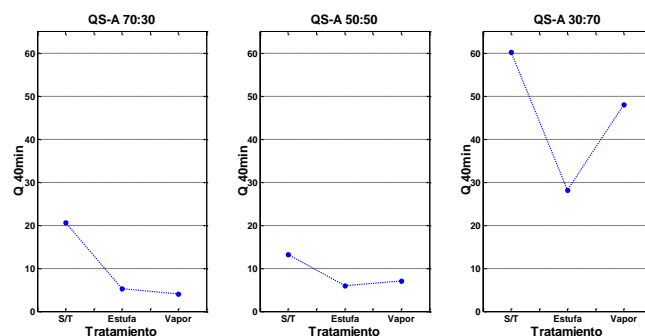


Figura 3. Incorporación de solvente a $t=40\text{min}$ para las tres relaciones de QS-A y los distintos tratamientos.

En la Fig. 3 se presentan los valores de Q a los 40 minutos para las distintas composiciones y tratamientos térmicos.

El Q es mayor que el obtenido para la película de quitosano excepto para la mezcla 50:50 donde las interacciones entre las cadenas poliméricas resulta máxima [1].

Se puede apreciar la influencia de ambos tratamientos, siendo mucho más significativa para aquellas películas que presentan concentraciones altas de uno de los polímeros (QS-A 70:30 y QS-A 30:70).

A medida que aumenta la proporción de almidón, el TTV tiene menor impacto en la capacidad de absorción de solvente. Esto podría estar asociado a la elevada hidrofiliidad del almidón. Se observó que la Q% se redujo respecto a las correspondientes Q% sin tratamiento en un 80,3% para las muestras QS-A 70:30, en un 46,4% para las películas QS-A 50:50 y un 20,2% para los films de QS-A 30:70.

La composición 50:50 es la que presenta un comportamiento anómalo ya que los TT no afectan los valores de P y arrojan valores similares de Qmax %. Esto podría deberse a que el número de interacciones entre los grupos NH_3^+ del Q y los grupos OH^- del A sea máxima y no se modifique demasiado como consecuencia del TT.

4. Conclusiones

El agregado de almidón aumenta la P respecto a las películas de quitosano puro, debido a que el almidón es un polímero altamente hidrofílico.

Los TT disminuyeron la permeanza respecto a las películas sin TT excepto para la composición 50:50.

El TTE produce una deshidratación de las películas favoreciendo las interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas.

El TTV introduce en la estructura moléculas de agua que podrían actuar como plastificante y ser responsables de una estructura con mayor número de puentes de hidrógeno.

Se observó que en las películas sometidas a ambos TT, la capacidad de absorción de agua aumenta proporcionalmente con el aumento del contenido de A.

Referencias

- [1] Y. Xu, K. Kim, M. Hanna, D. Nag. *Ind. Crop. Prod.* **21** (2005), 185–192.
- [2] T. Bourtoom, M. Chinnan. *LWT-Food. Sci. Technol.* **41** (2008), 1633-1641.
- [3] V. Bansal, P. Sharma, N. Sharma, O. Pal, R. Malviya. *Adv. in Biol. Res.* **5** (2011), 28-37.
- [4] E. Zavareze, A. Guerra Dias. *Carbohydr. Polym.* **83** (2011), 317–328.
- [5] D. Lu, C. Xiao, S. Xu. *Express Polym. Lett.* **3** (2009), 366–375.
- [6] T. Mehling, I. Smirnova, U. Guenther, R. Neubert. *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009), 2472–2479.
- [7] D. Nawapat, W. Thawien. *Food Res. Int.* **20** (2013), 1313-1322.
- [8] M. Debandi, C. Bernal, N. François. *J. Argent. Chem. Soc.* **101** (2014), 172.
- [9] C. Padula, G. Colombo, P. Castellani, G. Massimo, P. Santi. *J. Control. Release.* **88** (2003), 277-285.



Propiedades térmicas de films PLA-quitosano compatibilizados obtenidos por casting

D. Merino

Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica – INTEMA. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

danila.merino@fi.mdp.edu.ar

Directoras: V. Alvarez¹, C. Casalongué²,

¹Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica – INTEMA.

²IIB. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

En este trabajo se obtuvieron films híbridos PLA-Quitosano compatibilizados con diisocianato de hexametileno por el método de casting y posterior prensado. Los films fueron preparados con diferentes contenidos de quitosano (10, 20 y 30% en peso) y a continuación se estudiaron sus propiedades térmicas mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido y sus propiedades químicas mediante FTIR. Se encontró que el agente compatibilizante reacciona completamente y que el aumento en el contenido de quitosano afecta las propiedades térmicas de las mezclas disminuyendo su temperatura de descomposición, su T_g y T_f e incrementando su cristalinidad.

Palabras clave: ácido poli(láctico), quitosano, materiales híbridos

Keywords: poly(lactic) acid, chitosan, hybrid materials

1. Introducción

Actualmente, el crecimiento de las preocupaciones ambientales sobre los materiales de embalaje de plástico a base de petroquímicos no biodegradables ha despertado el interés en el uso de alternativas biodegradables procedentes de fuentes renovables. Entre los plásticos más prometedores que cumplen con estos requisitos se encuentra el ácido poliláctico (PLA), ya que es termoplástico, biodegradable, biocompatible, posee alto módulo y buena procesabilidad. [1] Por su parte, el quitosano (CS) es un biopolímero catiónico, no tóxico y biodegradable, derivado de la quitina, el segundo polímero más abundante sobre la superficie terrestre después de la celulosa. El mismo posee actividad antimicrobiana contra diferentes grupos de microorganismos, como bacterias, hongos y levaduras. [2] De esta manera, el quitosano puede ser empleado para crear envases que logren extender la durabilidad de productos alimenticios, actuando como envase antimicrobiano. [3] Sin embargo, este polímero presenta la desventaja de ser frágil y altamente sensible a la humedad. Una forma de sobrellevar este problema es mediante la mezcla con otro polímero, siempre y cuando se mantenga la biodegradabilidad del material en su conjunto. [2]

En este trabajo se describe el procedimiento de preparación de films PLA-CS, utilizando como agente compatibilizante diisocianato de hexametileno (HDI) al 3% en peso del total de la muestra y los resultados obtenidos de su posterior caracterización térmica (mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA)) y química (mediante

espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)). Por esta última técnica se confirmó la formación de enlaces entre estos polímeros gracias a la acción del agente compatibilizante. Las mezclas PLA-CS se realizaron en las proporciones 10, 20 y 30 %p/p de CS y se compararon con las propiedades del PLA puro.

2. Metodología

2.1. Materiales

Para la realización de este trabajo se utilizó PLA (PLA2003D) provisto por NatureWorks y quitosano de bajo peso molecular, adquirido en Sigma-Aldrich (CAS 9012-76-4). El diisocianato de hexametileno (HDI), la acetona y el ácido acético fueron proporcionados por Flucka-Sigma Aldrich, Química DEM y Biopack, respectivamente.

2.2. Experimental

Se prepararon una solución de PLA 1%p/v en acetona y una solución de quitosano 1%p/v en ácido acético 1% v/v. Para ello se pesaron las cantidades especificadas en la Tabla 1 y se agitaron con sus respectivos disolventes durante 2 h. A continuación se añadió a la solución de PLA el agente compatibilizante, HDI al 3% p/p de la masa de polímero total.

La solución se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a 60 °C en baño María. Luego, se agregó gota a gota sobre la solución de quitosano. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a 60 °C y luego se mantuvo la agitación durante 1 h más a temperatura ambiente. A continuación, se vertió sobre

un cristizador de 15 cm de diámetro cubierto con papel teflón y se secó en estufa a 70 °C. Finalmente, las diferentes mezclas fueron prensadas a 175 °C durante 5 minutos a una presión de 80 kg/cm² utilizando una prensa hidráulica. Se obtuvieron films de 0.1 mm de espesor.

Tabla 1. Cantidades empleadas en la preparación de los films

Nombre	Quitosano (g)	HAc 1%v/v (ml)	PLA (g)	Acetona (ml)
PLA	-	-	2.00	200
PLA90CS10	0.19	19.4	1.75	175
PLA80CS20	0.39	38.8	1.55	155
PLA70CS30	0.58	58.2	1.36	136

2.3 Caracterización de las muestras

Las propiedades térmicas de las mezclas PLA-CS fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los TGA fueron realizados en un equipo TGA Q500 Hi-Res TA. Las muestras (de entre 4-9 mg) fueron calentadas desde 30 °C hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno. Este análisis fue realizado con el fin de determinar las temperaturas de degradación de la mezcla. Los ensayos de DSC se realizaron en un calorímetro Shimadzu en atmósfera de N₂ a 10 °C/min desde 25 grados a 250 °C, con la finalidad de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_f) entalpía de fusión (ΔH_f) y porcentaje de cristalinidad (X_c). El grado de cristalinidad se calculó utilizando la ecuación (1) considerando la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino como 93 J/g [4] y la fracción en peso del PLA en la mezcla (w_{PLA}).

$$\chi (\%) = \frac{\Delta H_f}{w_{PLA} \Delta H_{f100\%}} * 100\% \quad (1)$$

La compatibilidad química entre las moléculas de polímero se estudió mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y por microscopía óptica (MO). Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un equipo modelo Nicolet 6700 Thermo Scientific, en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹ con 32 escaneos y 4 cm⁻¹ de resolución. El microscopio utilizado fue un microscopio óptico de reflexión Leica, modelo DMI 3000M. Las imágenes se tomaron con un aumento de 10X.

3. Resultados

Las mezclas PLA/CS compatibilizadas con HDI fueron caracterizadas por FTIR. Este método permite detectar la formación de enlaces amida entre los grupos diisocianato del agente compatibilizante y el grupo carboxilo terminal del PLA y los grupos uretano obtenidos por la reacción del diisocianato con los hidroxilos del PLA y el CS. En la **Fig. 1** se presentan los espectros obtenidos para los componentes individuales (PLA y CS) y sus mezclas.

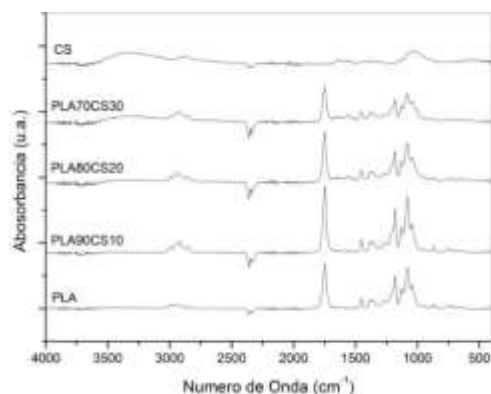


Figura 1. Espectros de absorción infrarroja para el CS puro, las mezclas PLA70/CS30, PLA80/CS20, PLA90/CS10 y el PLA puro.

En el espectro de PLA se observaron sus picos característicos: bandas a 2994.9, 2942.8, y 2923.6 cm⁻¹, correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de CH₃ (asimétrico), CH₃ (simétrico), y CH, una banda intensa a 1747 cm⁻¹ de vibración de estiramiento de C=O y otra a 1265 cm⁻¹ correspondiente a su flexión, mientras que el estiramiento C–O de los grupos éster se encontró a 1180 cm⁻¹ [6].

Las mezclas PLA80/CS20 y PLA70/CS30 presentaron los picos esperados relacionados a la absorción de los grupos amida (3350 cm⁻¹, estiramiento N-H; 1550 y 1648 cm⁻¹, flexión y estiramiento N-H de amida primaria, respectivamente), lo cual estaría indicando un cierto grado de compatibilización. En cuanto a la mezcla PLA90/CS10 las bandas no pudieron ser identificadas, debido posiblemente a la baja concentración de CS [6]. Es importante destacar que en los espectros no se observa la banda a 2266 cm⁻¹ de la frecuencia de vibración de estiramiento de N=C=O, lo cual indica su ausencia y en consecuencia una completa reacción del agente compatibilizante, lo que se encuentra de acuerdo con la aparición de las bandas de grupos amida [6].

En la Fig. 2 se presentan los termogramas del PLA, CS y las mezclas obtenidas de la combinación de estos componentes en las proporciones previamente especificadas.

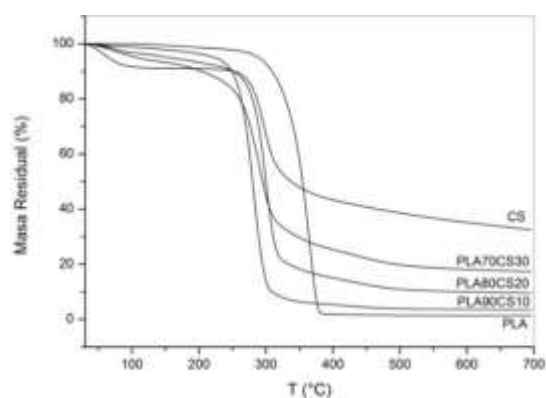


Figura 2. Termogramas de CS puro, mezclas PLA70/CS30, PLA80/CS20, PLA90/CS10 y PLA puro.

Las temperaturas de degradación se muestran en la Tabla 1. Las mismas fueron obtenidas a partir de un gráfico de dTGA.

Tabla 1. Temperaturas de degradación de CS, PLA y sus mezclas compatibilizadas

Muestra	T _{pico1} (°C)	T _{pico2} (°C)
CS	57.8	298.3
PLA	-	363.9
PLA90CS10	53.43	281.3
PLA80CS20	71.73	300.0
PLA70CS30	71.06	290.1

Se observó que para el PLA puro solo hay un pico de degradación a 363.9 °C, mientras que para el quitosano puro se observaron dos eventos de degradación. El primero de ellos a 57.8 °C, asociado con la evaporación de agua absorbida y unida y a residuos de ácido acético y el segundo, a 298.3 °C, puede atribuirse a la degradación de la estructura del polímero, incluyendo la deshidratación de los anillos sacáridos y la descomposición de las unidades acetiladas y desacetiladas [4].

Por su parte, las mezclas PLA/CS presentaron dos eventos de degradación. El primero, en todos los casos inferior a los 100 °C, puede ser asociado a la evaporación de agua y demás volátiles. La temperatura de degradación posterior representa la degradación solapada de ambos componentes y se encuentra, en todas las mezclas, cercana a la temperatura de degradación del CS puro.

En la Tabla 2 se presentan las pérdidas de masa de cada muestra analizada en su intervalo de temperatura. Adicionalmente, en la Tabla 2 se presentan las temperaturas a las cuales la pérdida de masa es del 10% (T_{-10%}).

Tabla 2. Intervalos de temperatura y pérdidas de masa observadas para CS, PLA y sus mezclas.

Muestra	ΔT _{pico1} (°C)	Δm _{pico1} (%)	ΔT _{pico2} (°C)	Δm _{pico2} (%)	T _{-10%} (%)
CS	118.9	8.9	546.6	58.6	251.9
PLA	-	-	269.9	98.1	309.5
PLA90CS10	32.1	0.7	439.1	95.4	259.0
PLA80CS20	67.3	3.1	595.2	87.3	251.6
PLA70CS30	95.5	5.9	601.5	76.7	204.2

Se observa que un aumento en el contenido de CS resulta en una disminución de la estabilidad térmica de la mezcla en comparación a la temperatura de degradación de PLA puro.

Se observó un contenido de 8.9% de agua en el quitosano empleado y cantidades inferiores a ésta en las mezclas PLA-CS: 0.7% para PLA90CS10, 3.1% para PLA80CS20 y 5.9% para PLA70CS30. Estos incrementos en el contenido de agua están de acuerdo con el aumento en el contenido de quitosano en las muestras. En cuanto a las mezclas, se observó un decrecimiento en la pérdida de masa involucrada en el segundo evento de degradación resultando en

una masa residual mayor cuanto mayor es el contenido de CS presente, tal como es esperado debido al alto porcentaje de residuo de CS a 700 °C (Tabla 3).

La Tabla 3 presenta los porcentajes de masa residual para cada mezcla. Utilizando estos valores se puede estimar el contenido porcentual de CS y PLA en cada muestra. Para ello se tienen en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$M_{res} = w_{PLA} \cdot m_{r\text{PLA}} + w_{CS} \cdot m_{r\text{CS}} \quad (2)$$

$$w_{PLA} = 1 - w_{CS} \quad (3)$$

Donde M_{res} representa la masa residual de la muestra; w_{PLA} es la fracción másica de PLA en la muestra, $m_{r\text{PLA}}$ la masa residual del PLA, w_{CS} es la fracción en peso de CS en la muestra y $m_{r\text{CS}}$ es la masa residual de quitosano.

Tabla 3. Masa residual porcentual y contenido de CS en las mezclas.

Muestra	M res. (%)	CS (% p/p)
CS	32.63	-
PLA	1.45	-
PLA90CS10	3.54	6.7
PLA80CS20	9.56	26.0
PLA70CS30	17.38	51.0

A partir de las mismas se determinó el contenido porcentual de CS en las mezclas, encontrándose contenidos del 6.7% para PLA90CS10, 26% PLA80CS20 y 51% en peso para PLA70CS30. Como se puede apreciar, para el caso de PLA90CS10 el contenido de CS es inferior al esperado y ocurre lo opuesto en los otros casos. Esto estaría relacionado a los diferentes grados de compatibilización de los materiales obtenidos. A simple vista se observó que las mezclas PLA80CS20 y PLA70CS30 presentaron una separación de fases mayor lo cual se relaciona con una mayor concentración de cada componente en las diferentes zonas y en consecuencia se obtuvo un porcentaje mayor al esperado en CS.

Del análisis de los gráficos de DSC que se muestran en la Fig. 3 se obtuvieron la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_f) entalpía de fusión (ΔH_f) y porcentaje de cristalinidad (X_c). (Tabla 4). Para el PLA puro, se encontró una temperatura de transición vítrea de 51.5°C mientras que para las mezclas este valor disminuyó en torno a los 47.5°C. Esto puede deberse a la degradación térmica del PLA y en consecuencia una disminución en su peso molecular. [7] Se observó además una disminución en la temperatura de cristalización de las mezclas en comparación con el PLA puro. Esto podría indicar que el quitosano actúa como agente nucleante, promoviendo una rápida cristalización del PLA. Sin embargo, estas diferencias también pueden ser asociadas con la disminución del peso molecular de PLA. Para el PLA puro se observaron dos picos de

fusión. Las mezclas con quitosano presentaron este mismo comportamiento que fue disminuyendo hasta que el pico más pequeño desaparece por completo en la mezcla con mayor contenido de quitosano.

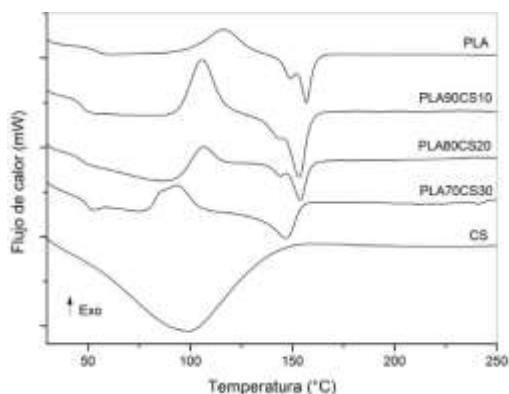


Figura 3. DSC PLA y CS puros, y de las mezclas PLA70/CS30, PLA80/CS20 y PLA90/CS10.

Adicionalmente se encontró que el agregado de quitosano produce una disminución en la temperatura de fusión del PLA. Este comportamiento puede atribuirse a las fuertes interacciones intermoleculares entre el quitosano y el PLA, resultando en la formación de cristales más delgados [7]. En cuanto a la cristalinidad del material, se encontró que el aumento de contenido de quitosano produce un aumento en la cristalinidad del material, lo que se relaciona con el efecto nucleante de este último en el proceso de cristalización del PLA.

Tabla 4. Propiedades térmicas de PLA, CS y sus mezclas.

Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_f) entalpía de fusión (ΔH_f) y porcentaje de cristalinidad (X_c).

Muestra	T_g (°C)	T_{Crist} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PLA	51.5	116.2	149.1	157.1	30.71
PLA90CS10	47.7	105.8	143.9	153.3	29.88
PLA80CS20	47.5	106.5	144.0	153.8	20.81
PLA70CS30	47.6	93.5	146.5	25.40	55

Por su parte, el quitosano puro presentó un gran pico endotérmico debido a la evaporación de agua. La disminución de la intensidad de este pico o incluso desaparición en las mezclas PLA/CS sugiere un decrecimiento en la habilidad del quitosano para absorber agua. Esto puede deberse a que parte de los grupos $-OH$ han reaccionado con los grupos isocianato del compatibilizante [5]. Por su parte, no pudo determinarse su temperatura de transición vítrea ya que no aparece de forma clara en el DSC.

4. Conclusiones

De la caracterización de los films obtenidos se puede concluir que el agente compatibilizante ha reaccionado. Esto se evidencia por la aparición de bandas de grupos amida en los espectros de FTIR de las mezclas de 20 y 30% de CS y la ausencia de la banda de estiramiento del grupo isocianato en todos

los casos. En general, se encontró que el aumento del contenido de quitosano en las mezclas produce una mayor separación de las fases, un descenso en la estabilidad térmica respecto del PLA puro y aumenta la cristalinidad del material final. Se encontró también que el CS actúa como agente nucleante disminuyendo la temperatura de cristalización del PLA en las mismas. Actualmente se está trabajando en la obtención de películas de PLA/CS mediante la técnica de mezclado intensivo.

Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero del CONICET, la ANPCyT y de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP).

Referencias

- [1] Sin, Lee Tin, Abdul R. Rahmat, Wan AWA Rahman. *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications*. William Andrew, (2012).
- [2] D.F. Xie, V.P. Martino, P. Sangwan, C. Way, G.A. Cash, E. Pollet, L. Avérous. *Polymer* **14** (2013), 3654-3662.
- [3] M. Rubio-Anaya, J.A. Guerrero-Beltrán, *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* **6** (2012) 173-181.
- [4] J. Bonilla, E. Fortunati, M. Vargas, A. Chiralt, J.M. Kenny. *Journal of Food Engineering* **2** (2013), 236-243.
- [5] N.E. Suyatma, A. Copinet, V. Coma, F. Fricoteaux. *Journal of applied polymer science* **5** (2010), 3083-3091.
- [6] X.G. Chen, M. Kong, X.J. Cheng, Q.F. Dang, X. Zhou, Y.N. Wei, J. Li. *International journal of biological macromolecules* **3** (2012), 221-227.
- [7] V.M. Correlo, L.F. Boesel, M. Bhattacharya, J.F. Mano, N.M. Neves, R.L. Reis. *Materials Science and Engineering: A* **1** (2005), 57-68.

Estudio del cold-drawing en tubos de poli-éter-éter-cetona (PEEK): importancia de las técnicas de caracterización.

C. D. Arenas

Instituto Sabato (UNSAM-CNEA/Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica),
Gral. San Martín, Prov. Buenos Aires, República Argentina.

arenas@cnea.gov.ar

Directora: E. B. Hermida
CONICET-UNSAM. Gral. San Martín, Prov. Buenos Aires, República Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

El comportamiento mecánico comúnmente conocido como cold drawing es un fenómeno que se produce una vez alcanzado el punto de fluencia, en un material termoplástico sometido a un ensayo de tracción uniaxial a velocidad de deformación constante. En efecto, a un cierto valor de la tensión aplicada la probeta experimenta un estrangulamiento en su sección transversal, que posteriormente se propaga a lo largo de toda la longitud útil de la misma. Puede producirse en materiales amorfos, por debajo de la temperatura de transición vítrea, o en semicristalinos, en un amplio intervalo de temperaturas. Comprender este fenómeno implica saber qué mecanismos de deformación actúan y cómo se los relaciona con la morfología del material.

La información que aportan las técnicas de caracterización permiten vincularse para elaborar una interpretación global de lo que se investiga. En este trabajo, por un lado se evalúa la respuesta mecánica del poliéter-éter-cetona (PEEK) envejecido térmicamente a 25 y 135°C, durante 30 días. En trabajos previos se observa que el PEEK envejecido a 130°C y 135°C experimenta cold drawing cuando se lo somete a tracción a una velocidad de deformación de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 25°C. Además, la tensión media y la elongación final de la meseta de la curva de tracción dependen de la temperatura y la duración del recocido. Por otro lado, se realiza difracción de rayos X de gran ángulo, mediciones de densidad y análisis térmico diferencial, que permiten comprender los cambios que experimentan las fases amorfa y cristalina con el envejecimiento térmico y por efecto del cold drawing.

Palabras clave: envejecimiento térmico, cold-drawing, polímeros semi-cristalinos, PEEK.

Keywords: thermal aging, cold-drawing, semi-crystalline polymers, PEEK.

1. Introducción

Con el fin de estudiar el envejecimiento de polímeros para uso nuclear [1]; en trabajos previos se realizaron envejecimientos térmicos acelerados durante 30 días a diferentes temperaturas (25, 55, 90 130 y $T_{LOCA}=135^\circ\text{C}$) a tubos de poliéter-éter-cetona (PEEK). Las técnicas de caracterización permiten cuantificar los fenómenos que se pretenden estudiar, de aquí la importancia de aplicar las que mejor los expliquen. En la caracterización mecánica, a partir de los 130°C, se observó la aparición de una meseta (tensión ingenieril constante) en la curva de tracción uniaxial, después de la fluencia, conocida como *cold drawing* (CD).

Experimentalmente, esto se manifiesta por la formación de un cuello en la probeta y su posterior propagación a lo largo de la misma [2]. Algunos investigadores propusieron modelos que se centraron en la comprensión de la formación del cuello (necking) en polímeros semicristalinos [3] y otros, además, en su propagación [4]. Este trabajo orientó la investigación al segundo caso. En este sentido, se aplicaron técnicas de exploración (caracterización) a las probetas envejecidas a las temperaturas extremas (25 y 135°C) durante 30 días, a saber:

- Caracterización mecánica: Ensayo de tracción uniaxial,

- Caracterización morfológica: Difractometría de rayos X y densitometría, peso molecular (a través de T_g [5]) y
- Caracterización térmica: Calorimetría diferencial de barrido.

Finalmente, se expone la discusión de la interpretación de los resultados experimentales.

2. Metodología

2.1. Material

La estructura química del PEEK (poliéter-éter-cetona), se esquematiza en la Fig. 1.

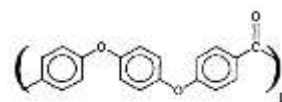


Figura 1. Estructura química del PEEK.

Este polímero semicristalino ($T_g \approx 140^\circ\text{C}$ y $T_m \approx 340^\circ\text{C}$) posee excelentes propiedades mecánicas, térmicas, y frente a la radiación gama y neutrónica.

2.2. Trabajo experimental

2.2.1. Envejecimiento térmico acelerado

Se realizaron dos tratamientos térmicos: uno a 25°C y otro a 135°C según norma ASTM D 573, empleando

un horno con recirculación forzada de aire [6]. Éste, consiste en un calefactor, un circuito de aire que modera el calentamiento y un controlador de temperatura que permite aplicar calentamientos continuos o intermitentes [7].

2.2.2. Caracterización mecánica

Se utilizó una máquina de ensayos servo-mecánica INSTRON 5500R; la temperatura de ensayo fue de 25°C y la velocidad de deformación fue de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$.

Para un cierto tiempo de envejecimiento se ensayaron cinco probetas según la norma ASTM D 638 [8]. De los tubos de PEEK, de $1,6 \pm 0,05 \text{ mm}$ de diámetro exterior, se cortaron muestras de $100 \pm 1 \text{ mm}$ de largo para los ensayos a tracción, disponiéndolas en mordazas diseñadas *ad hoc* para sujetarlas.

A partir de la curva ingenieril tensión vs deformación, se determinaron: el módulo tensil, la tensión de fluencia, la tensión de cold drawing y el rango de deformación del mismo.

2.2.3. Caracterización morfológica

Se utilizó un Difractómetro Panalytical, Modelo: Empyrean con Detector PIXCEL3D perteneciente al Lab. de Difracción de Rayos X (DRX) del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Gerencia Investigación y Aplicaciones (GAIyANN – CAC – CNEA). A partir de los difractogramas, en un rango de ángulos (2θ) $5\text{-}35^\circ$, se obtuvo el porcentaje de cristalinidad. La reproducibilidad fue del 6%, por esto se realizó una difracción por probeta.

Se realizaron mediciones de densidad con picnómetro, en el Lab. de Compuestos de Uranio (LADCU) de la Gcia. Ciclo Comb. Nuclear (CAC-CNEA). Debido a la baja dispersión en las mediciones preliminares se realizó una medición para cada tiempo del envejecimiento térmico a 135°C, antes y después del cold drawing.

Utilizando el ajuste empírico según Roovers *et al* [5]; se estimó el peso molecular promedio en número (M_n) a partir de la temperatura de transición vítrea (T_g).

2.2.4. Caracterización térmica

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Instruments, Modelo: Q 2000 perteneciente al Lab. de Estudios Térmicos del Departamento de Física de la Materia Condensada. (GAI y ANN – CAC – CNEA). Se obtuvieron termogramas a 20°C/min, desde 25°C hasta 360°C, de los cuales se evaluaron las temperaturas de transición vítrea (T_g), de recristalización (T_{REC}), de fusión (T_m). La reproducibilidad en preliminar fue del 1%, por lo que se realizó una medición por probeta.

3. Resultados y Discusión

La Fig. 2 muestra las curvas de tracción para todos los días de envejecimiento, hasta completar el cold drawing; este fenómeno no se observa para la muestra prístina sino que aparece en todas las muestras envejecidas.

A los treinta días de envejecimiento, el módulo tensil aumentó un 8 %, respecto del valor inicial (material no

envejecido) de $1,3 \pm 0,2 \text{ GPa}$; la tensión de fluencia aumentó un 5%, con un valor inicial de $77 \pm 1 \text{ MPa}$, la tensión del CD sólo aumentó un 1% con un valor inicial de $81 \pm 1 \text{ MPa}$ (tercer día) y el rango de deformación del cold drawing aumentó un 11% con un valor inicial de $0,58 \pm 0,02 \text{ mm/mm}$.

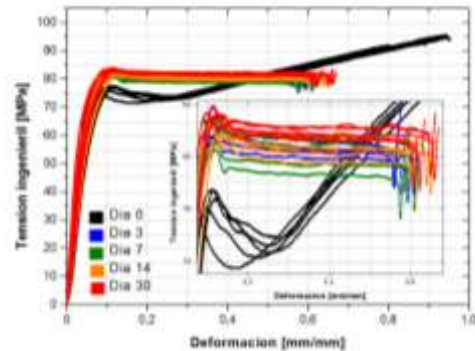


Figura 2. Curvas de tensión ingenieril vs deformación de PEEK, parametrizadas en los días de envejecimiento.

Para comenzar a evaluar la relación entre la morfología del PEEK y el comportamiento mecánico, se determinó el porcentaje de cristalinidad, en función del tiempo de envejecimiento, Fig. 3.

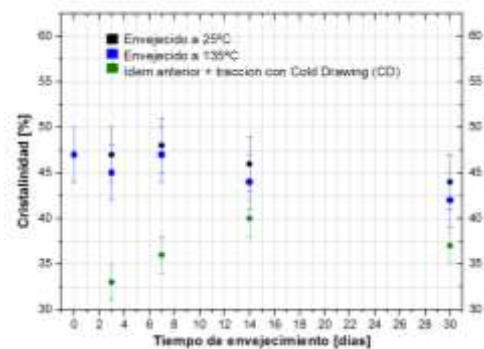


Figura 3. Evolución temporal del porcentaje de cristalinidad.

Se aprecia que el porcentaje de cristalinidad disminuye levemente al cabo de los treinta días, para ambos envejecimientos térmicos (25 y 135°C). El aumento de la temperatura de envejecimiento (de 25 a 135°C) produjo una disminución en el porcentaje de cristalinidad, el polímero es un poco más amorfo.

Luego del cold drawing, para todos los días de envejecimiento, el porcentaje de cristalinidad es menor que el del material no traccionado (puntos verde); este porcentaje aumenta hasta los catorce días de envejecimiento. Este resultado experimental es consistente con un modelo propuesto en la bibliografía [4], que establece que el cold drawing disminuye la cristalinidad del polímero. Es decir, las lamelas que forman la fase cristalina aportan macromoléculas a la fase amorfa, mediante la pérdida de su configuración de orden local establecida por el pliegue con reentrada adyacente.

La disminución de cristalinidad es condición necesaria pero no suficiente para la manifestación del cold drawing. La diferencia entre estos cambios estructurales no se explica solamente con la

cristalinidad. Ésta no contempla, por ejemplo, el nivel de movilidad de las macromoléculas de la fase amorfa, las más sensibles a experimentar movilidad. Para evaluar este factor, se recurre a la exploración de un parámetro como es la transición vítrea, por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido. En la Fig. 4 se aprecia la evolución de las temperaturas de transición vítrea (T_g) para los casos expuestos.

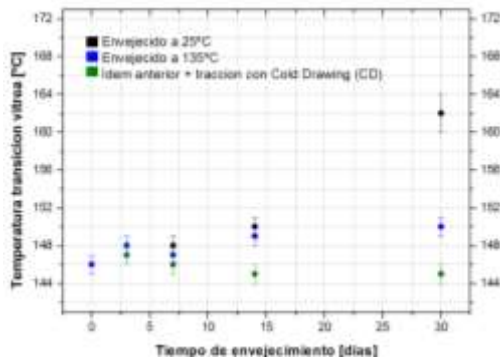


Figura 4. Temperatura de transición vítrea vs tiempo de envejecimiento.

La T_g aumenta levemente con el tiempo de envejecimiento (tanto a 25 como a 135°C), pero, se observa una leve disminución de la misma para el tratamiento a mayor temperatura.

Luego del CD, las T_g disminuyen para todos los días de envejecimiento (puntos verdes). Es decir que, después del CD el material fue más amorfo y, a su vez, la movilidad de las macromoléculas se favoreció; estas características se acrecentaron con el tiempo de envejecimiento.

La temperatura de recristalización no presentó cambios notorios.

Hasta aquí, se analizó la movilidad de las macromoléculas de la fase amorfa, la cual depende de su peso molecular. En efecto, el acortamiento o alargamiento de las macromoléculas puede afectar la T_g. Este cambio de longitud de cadena puede evaluarse por medio del peso molecular promedio en número. Para esto, se utilizó la vinculación empírica entre la T_g y el peso molecular promedio en número (M_n) según el trabajo de Roovers *et al* [5]:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_g^\infty} + K \cdot \frac{1}{M_n} \quad (1)$$

Donde, T_g[∞] es la T_g a peso molecular infinito y K es una constante empírica. Roovers *et al* obtuvieron termogramas por DSC a una tasa de calentamiento de 10°C/min. En este trabajo se empleó una tasa de calentamiento de 20°C/min, con lo cual, debido a la dependencia de la T_g con esta tasa, para aplicar su relación empírica en la estimación del peso molecular, se necesita conocer la dependencia de la T_g con la tasa de calentamiento. Su-Don Hong *et al* [9] encontraron que la T_g del PEEK a 10°C/min es 5°C menor que la medida a una tasa de 20°C/min. Con lo cual, a las T_g obtenidas en este trabajo se les restó 5°C para aplicar la ec. (1). De acuerdo a este

tratamiento se obtuvieron los pesos moleculares, mostrados en el gráfico de la Fig. 5.

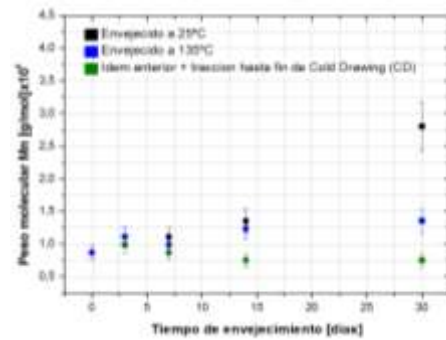


Figura 5. Peso molecular del PEEK — estimado por ec. (1) — vs tiempo de envejecimiento.

Generalmente, un aumento en el peso molecular se asocia al enlazamiento cruzado de las macromoléculas a través de los grupos laterales (crosslinks); mientras que una disminución, con roturas de enlaces químicos en las cadenas principales (backbone scission) [5]. Según se observa, el tiempo y el aumento de la temperatura favorecen el crosslink; mientras que el cold drawing, el corte de cadenas.

Hasta aquí, se han evaluado los comportamientos de las fases amorfa y cristalina por separado. Sin embargo, algunos autores [3]; establecen que en un polímero semicristalino coexisten tres fases: la cristalina, la amorfa y una tercera constituida por conglomerados de lamelas (clusters); a esta última se le atribuye la formación del cuello en la probeta durante el ensayo de tracción uniaxial. Por lo tanto, debe considerarse que todas las fases presentes están vinculadas estructuralmente, lo que propicia a una sinergia en el comportamiento de todas ellas. En este sentido, se realizaron mediciones de densidad macroscópica a las probetas envejecidas a 135°C previo a la tracción y luego del cold drawing; la Fig. 6 muestra los valores obtenidos.

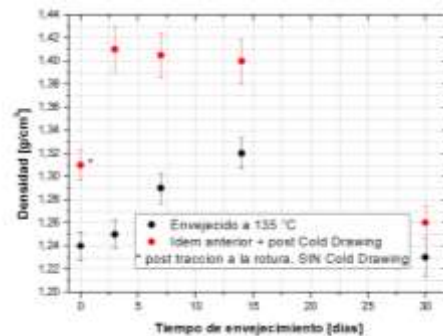


Figura 6. Evolución temporal de la densidad macroscópica.

Se observa que a mayor tiempo de envejecimiento a 135°C se produce un aumento de la densidad (disminución del volumen libre global) hasta un valor cercano al de la fase cristalina (1,32 g/cm³ [10]) para luego caer drásticamente al día 30. Luego del cold drawing, el material se densificó (densidad macroscópica) alcanzando valores superiores al de la

fase cristalina. Esto podría atribuirse a un aumento de la densidad de la fase amorfa (cadenas orientadas).

4. Conclusiones

Las técnicas de caracterización utilizadas permiten verificar que el planteo central del modelo morfológico, propuesto en la literatura [4], para la explicación del fenómeno del cold drawing en polímeros semi-cristalinos, se confirma empíricamente para el PEEK. Este fenómeno se propicia debido a una disminución en la cristalinidad inicial y del volumen libre, ambos producidos durante el envejecimiento térmico.

Asimismo,

aunque el porcentaje de cristalinidad calculado no refleje

el valor exacto que posee el material (lo cual sucede con todas las técnicas para calcular porcentaje de cristalinidad en polímeros,[11]) lo que se considera es el análisis de su evolución temporal; reflejo de los posibles fenómenos que se activan en el polímero.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente a través de un subsidio de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM).

Referencias

- [1] Nuclear Energy Agency (AEN), *SCC and Cable Ageing Project (SCAP), Final Report*, (2010).
- [2] OECD, *Nuclear energy agency report NEA/CSNI/R (98)7*.
- [3] K. Nitta, M. Takayanagi. *Polymer Journal* **38** (2006), 757-766.
- [4] A. I. Leonov. *International Journal of Solids and Structures* **39** (2002), 5913-5926.
- [5] M. Dav. Y. Deslandes. J. Roovers, T. Suprunchuk. *Polymer* **32** (1991), 1258-1266.
- [6] *Standard test method for rubber deterioration in an air oven*, ASTM D 573 (2004).
- [7] A. A. Ogale, R. L. McCullough. *Composite Science and Technology* **30** (1987), 137-148.
- [8] *Standard test methods for tensile properties of plastics*. ASTM D 638 (1983).
- [9] P. Cebe, S-Dong Hong. *Polymer* **27** (1986), 1183-1192.
- [10] D. P. Jones, D. C. Leach, D. R. Moore. *Polymer* **26** (1985), 1385-1393.
- [11] J. M. Schultz (Ed.), *Properties of Solid Polymeric Materials: Treatise on Materials Science and Technology*, (Vol.10). Academic Press Inc., London (1977).



Caracterización fisicoquímica de biopolímeros encapsulantes para el delivery de insulina

C. Prudkin Silva

Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
IQUIBICEN, CONICET. Argentina.

ceciliaps@qb.fcen.uba.ar

Director: O. E. Pérez

Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
IQUIBICEN, CONICET. Argentina.

Grupo Colaborador: M. B. Bonecco

Laboratorio de Microbiología, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Mar del Plata, Buenos Aires. Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

La insulina es uno de los péptidos más empleados a nivel mundial en el tratamiento de pacientes insulino-dependientes. La administración oral de esta sustancia presenta una baja biodisponibilidad debido principalmente al pH gástrico y a las barreras enzimática del tracto intestinal y física del epitelio intestinal. El quitosano (CH) es un polímero biodegradable, biocompatible y no tóxico que se obtiene de la quitina. La presencia grupos $-NH_2$ y $-OH$ le otorga interesantes propiedades químico-biológicas. El objetivo de este trabajo fue lograr la caracterización físicoquímica de las especies químicas antes mencionadas con miras a desarrollar matrices nanoparticuladas biopoliméricas, constituyendo nanocarriers para esta proteína fundamental en la fisiología humana. Se caracterizó parcialmente al quitosano en cuanto a su distribución de tamaño de partícula y de carga superficial. Se obtuvieron poblaciones con una baja polidispersidad relativa, la cual se vió aún minimizada con los datos analizados en "volumen". En cuanto a la insulina se corroboró una distribución de tamaños monomodal. Los potenciales ζ para ambas especies fueron de $(38,4 \pm 1,2)$ y $(37,5 \pm 0,4)$ mV, para insulina y CH respectivamente, al pH de trabajo. Las soluciones diluidas mostraron un comportamiento newtoniano para el polisacárido. Estos resultados guardan implicancias prácticas ya que se debe contar con estos datos a los fines de determinar y cuantificar la interacción entre estos dos polielectrolitos.

Palabras clave: nanocarriers, biopolímeros, quitosano, insulina.

Keywords: nanocarriers, biopolymers, chitosan, insulin.

1. Introducción

En términos generales, es sabido que las interacciones entre biopolímeros cargados y ligandos dependen fuertemente del tipo de biopolímero y ligando, así como también de las condiciones del medio y sus propiedades fisicoquímicas (pH, fuerza iónica, temperatura, etc.) [1]. Ante este hecho se hace necesario la caracterización molecular y fisicoquímica de cada especie interactuante, en vistas de formar *nanocarriers* para insulina con dimensiones de partícula definidas y reproducibles [2].

Los *nanocarriers* o nanopartículas encapsulantes poseen una alta relación superficie/masa y pueden adsorber y transportar diferentes compuestos. Además, es posible seleccionar su tamaño, su hidrofobicidad y la carga superficial de manera tal de atrapar y liberar de manera controlada las sustancias que contienen.

El quitosano (CH) es un polímero biodegradable, biocompatible y no tóxico que se obtiene de la quitina. La presencia grupos $-NH_2$ y $-OH$ le otorga interesantes propiedades químico-biológicas [3] y hace

que su uso como agente encapsulante esté ampliamente difundido.

La insulina por su parte es uno de los péptidos más empleados a nivel mundial en el tratamiento de pacientes insulino-dependientes. La administración oral de esta sustancia presenta una baja biodisponibilidad debido principalmente al pH gástrico y a las barreras enzimática del tracto intestinal y física del epitelio intestinal. [4]

La encapsulación de insulina en *nanocarriers* puede constituir un medio alternativo en el desarrollo de una nueva generación de fármacos, que protejan por un lado el ligando de interés de las condiciones hostiles del entorno de administración y por el otro que aumenten su absorción. A su vez, tales sistemas de liberación controlada poseen la ventaja de acrecentar el intervalo temporal de biodisponibilidad de la insulina [5].

El objetivo planteado para esta contribución fue obtener algunos parámetros fisicoquímicos que permitan la caracterización de la insulina y el

quitosano que se emplearán para la construcción de los nanocarriers.

2. Metodología

La Insulina -recombinante humana- fue gentilmente donada por Laboratorios Denver Farma- Centro Industrial Garín, Ruta Panam. s/n Km 37.5 Buenos Aires, Argentina, mientras que el quitosano fue amablemente donado por el Laboratorio de Microbiología de INTI, Mar del Plata, Argentina.

Como primer paso se purificó el quitosano por reprecipitación. Se lo disolvió en medio ácido bajo agitación magnética suave y se lo precipitó con Na(OH) 4N. El precipitado se lavó con agua destilada hasta que se llegó a pH neutral y se lo enjuagó con Etanol. El CH así purificado se secó en estufa a 40°C durante 8 hs. [6]

A fin de obtener la distribución de tamaños de partícula se empleó dispersión dinámica de luz láser (DLS) (Zetasizer Nano-Zs, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). El análisis de CUMULANTES permitió obtener el diámetro promedio o *Z-average* y una estimación del ancho de la distribución o índice de polidispersidad, que es considerada como un indicador del grado de agregación [7]. El análisis de CONTIN permitió obtener los percentiles de distribución de los tamaños para las diferentes soluciones [8]. Si bien la distribución de tamaño original generada por el equipo de DLS es la distribución de tamaños por intensidad, mediante la teoría de Mie (1908), esta puede convertirse a distribución de tamaños por volumen con el objetivo de analizar la importancia relativa de los diferentes picos en relación a la cantidad de partículas presentes en la muestra. Ya que el equipo registra el movimiento Browniano de las partículas, es posible calcular su radio hidrodinámico empleando la ecuación de Stokes-Einstein. En este trabajo, se presenta por consiguiente la distribución de tamaños por volumen en función del radio hidrodinámico.

Para evaluar el potencial ζ se usó el mismo equipo, (Zetasizer Nano-Zs, Malvern Instruments, Worcestershire, UK) que con las celdas adecuadas (DTS1060, Malvern Instruments, Worcestershire, UK), permite determinar la carga superficial de las partículas aplicando el principio de movilidad electroforética. A tal fin se consideraron concentraciones del polímero de 10^{-10} y 10^{-6} % p/p.

Para la determinación de la viscosidad aparente de las soluciones de quitosano se estudiaron las curvas de flujo obtenidas empleando un viscosímetro Brookfield DV-LVT (Middleboro, MA, USA.), para lo cual se utilizó la punta S41. Se aplicó un rango de velocidad de deformación de 0,5 a 120 s^{-1} .

Para la insulina se consideró una concentración constante de 0.2 % p/p.

3. Resultados

Dado que los *nanocarriers* serán construidos por inducción de la agregación de las moléculas de polímero en solución luego de la adición de la insulina, se requiere conocer las distribuciones de tamaño y carga de las especies individuales a la concentración y

pH correspondientes a la mezcla con antelación a dicha construcción.

3.1 Caracterización del quitosano

Se confirmó que las moléculas de las muestras analizadas presentan un radio hidrodinámico que varía entre 150 y 700 nm. La distribución de tamaños obtenida coincide con lo reportado previamente en la literatura [9], donde además se informa que este polisacárido puede formar agregados dependiendo del pH y de su concentración. Este análisis resulta de suma importancia ya que es sabido que las moléculas proteicas podrían presentar distintos grados de agregación o asociación molecular de acuerdo a las condiciones intrínsecas de las moléculas o extrínsecas (de la solución)[10]. En la figura 1 se muestra dicha distribución.

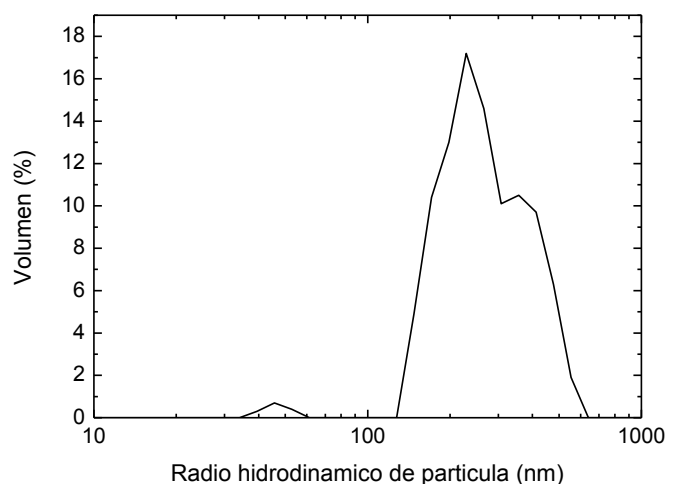


Figura 1. Radio hidrodinámico de partícula correspondiente a una solución de quitosano, expresada en volumen, 10-10 % p/p, pH 3, 25°C.

El quitosano manifestó además un valor de potencial ζ de $(37,5 \pm 0,4)$ mV al pH de disolución, pH 3.0, ya que este biopolímero requiere un medio ácido para su disolución.

La viscosidad cinemática del quitosano corresponde a la pendiente de la curva que relaciona el torque con la velocidad de deformación. En la figura 2 puede apreciarse que la relación entre estos dos parámetros es lineal, lo que indica que la solución de quitosano se comporta como un fluido newtoniano en las condiciones de concentración (10^{-6} % p/p) y temperatura empleadas (25°C). A partir del ajuste lineal de los puntos experimentales, la viscosidad cinemática resultó (0.1874 ± 5.10^{-4}) 1/seg.

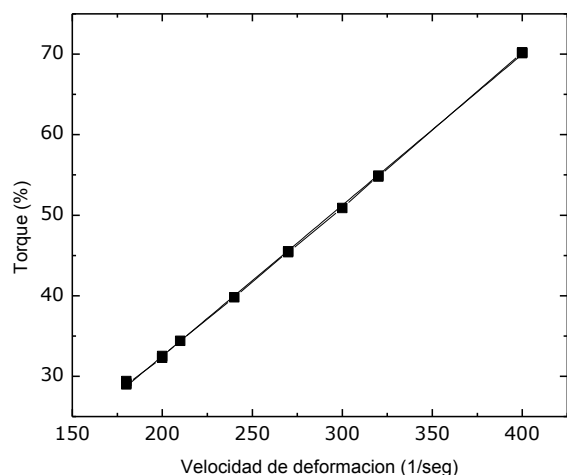


Figura 2. Curva de flujo obtenida para una solución de quitosano, 10^{-6} % p/p, pH 3, 25°C

3.2 Caracterización de la insulina

En la figura 3 se presentan los gráficos de distribución de tamaño en volumen para la insulina objeto de estudio. Esta distribución resultó monomodal, con límites entre 1-2 nm y con un pico muy agudo en 1.44 nm, lo cual coincide con reportes previos [11].

Este resultado es importante ya que las moléculas proteicas pueden presentar un grado variable de agregación como respuesta a los cambios extrínsecos operando sobre las soluciones en que se encuentran disueltas, por ejemplo: pH, fuerza iónica, temperatura o por unión con ligandos o como consecuencia de los procesos de purificación. [12][13]

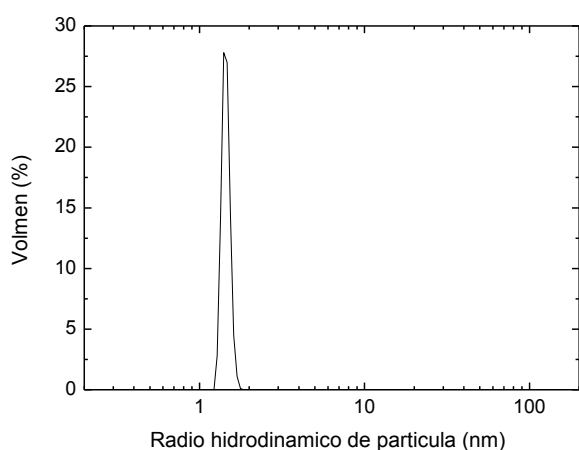


Figura 3. Radio hidrodinámico de partícula correspondiente a una solución de insulina, pH 3, 25°C. Expresada en volumen.

La insulina presentó un potencial ζ ($38,4 \pm 1,2$) mV al pH de disolución, pH 3.0.

El empleo de biopolímeros, tales como los polisacáridos, presenta múltiples ventajas para la construcción de nanopartículas encapsulantes. Los

polisacáridos se encuentran entre las sustancias más abundantes de la naturaleza; son de bajo costo y su obtención es ampliamente conocida, lo que los convierte en reemplazantes naturales de los polímeros sintéticos. Son además materiales seguros, no tóxicos y biodegradables. Sus diferentes composiciones les confieren un sinfín de estructuras y propiedades (peso molecular, carga, polaridad, solubilidad, etc.) [14] que aumentan en la mayoría de los casos la biodisponibilidad de los ligandos encapsulados.

Una de las características más interesantes de las nanopartículas encapsulantes compuestas de polisacáridos -y en particular de CH- es su potencialidad para entrapar y liberar de manera controlada las sustancias que contienen. Esta liberación dependerá entre otros factores del pH, la temperatura o la fuerza iónica del medio que las rodea [15].

En este marco, se han realizado varios intentos de desarrollar sistemas de encapsulación y posterior liberación "sitio-específica" de compuestos de importancia biológica, tanto en el sector alimenticio como en el farmacéutico y el cosmético empleando estos materiales como agentes encapsulantes. [16] En los últimos años, ha habido un creciente interés en el diseño de sistemas de liberación sitio-dirigida o liberación sitio-específica (*delivery systems*) basados en estructuras poliméricas. De esta manera se encapsula, protege y libera compuestos bioactivos beneficiosos para un sistema biológico determinado.

4. Conclusiones

Se ha logrado la caracterización parcial del polisacárido quitosano, en cuanto a su distribución de tamaño de partícula y de cargas al pH de trabajo así como también el comportamiento reológico de sus soluciones diluidas. En cuanto a la insulina, se corroboró una distribución de tamaños monomodal. Esto tiene implicancias prácticas ya que se debe contar con estos datos a los fines de determinar y cuantificar la interacción entre estos dos polielectrolitos.

Esta primera contribución constituye el paso inicial a los fines de obtener *nanocarriers* de insulina, vehiculizada por un polímero biocompatible como el quitosano.

Referencias

- [1] L. Bugnicourt, P. Alcouffe, C. Ladavière. *Coll Surf A*. **457** (2014), 476-486.
- [2] J. Yang, S. Han, H. Zheng, H. Dong, J. Liu. *Carb Pol*. **123** (2015), 53-66.
- [3] S. Shukla, A. Mishra, O. Arotiba, B. Mamba. *Int J Biol Macromol*. **59** (2013), 46-58.
- [4] P. Fonte, F. Araujo, C. Silva, C. Pereira, S. Reis, H. Santos, B. Sarmiento. *Biotechnol Adv.* (2015).
- [5] Y. Pan, Y. Li, H. Zhao, J. Zheng, H. Xu, G. Wei, J. Hao, F. Cui. *Int J Pharm*. **249** (2002), 139-147.
- [6] P. Mukhopadhyay, R. Mishra, D. Rana, P. Kundu. *Poly Sci*. **37** (2012), 1457-1475.
- [7] M. Sharma, M. Z. Haque, W. Wilson. *Food Hydrocolloids*. **10** (1996,) 323-328.

- [8] J. Stepanek. *Int Dairy J.* **9** (2003), 791-800.
- [9] V. Pedroni, P. Schulz. *Colloid Polym Sci.* **282** (2003) 100–102.
- [10] J. Myrick, V. Vendra, S. Krishnan. *Nanotechnol Rev.* **3** (2014).
- [11] Zetasizer Nano Applications. Protein Characterization [en línea]. Dirección URL: <http://www.iesmat.com/iesmat/upload/file/Malvern/Productos-MAL/DLS-Protein%20characterization-b.pdf>
- [12] M. Martínez, M. Farías, A. Pilosof, *Int Dairy J.* **20** (2010), 580-588.
- [13] K. Rajagopal, J. Schneider. *Curr Opin Struc Biol.* **14** (2004), 480-486.
- [14] I. Joye, D. McClements. *Curr Opin Coll Interf Sci.* **19** (2014), 417-427.
- [15] S. Ichikawa, S. Iwamoto, J. Watanabe, *Biosci Biotechnol Biochem.* **69** (2005), 1637-1642.
- [16] A. Nasti, N. Zaki, P. de Leonardis, S. Ungphaiboon, P. Sansongsak, M.G. Rimoli, N. Tirelli. *Phar Res.* **26** (2009), 1918-1930.



Acetilación sostenible de almidón mediada por un α -hidroxiácido de origen natural

M. V. Tupa Valencia

Grupo de Biotecnología y Biosíntesis - Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN) – Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Las Heras 2214 (CP 1127AAR), Buenos Aires, Argentina. CONICET.

mvtupa@gmail.com

Directora: M. L. Foresti

Grupo de Biotecnología y Biosíntesis - Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN) – Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Las Heras 2214 (CP 1127AAR), Buenos Aires, Argentina. CONICET.

Tópico: Polímeros

Resumen

La organocatálisis es una rama de la catálisis que utiliza moléculas orgánicas de bajo peso molecular como catalizadores, entre ellos, los ácidos α -hidroxicarboxílicos. En la presente contribución se demuestra la aplicabilidad de la ruta catalizada por un ácido α -hidroxicarboxílico de origen natural y de producción industrial nacional como es el ácido L-(+)-tartárico para la acetilación no convencional de almidón. Algunas ventajas inherentes a la metodología de acetilación propuesta son su sencillez, el uso de un catalizador orgánico no metálico de origen natural, no tóxico y biodegradable; y la operación con alta eficiencia en ausencia de solventes y bajo condiciones moderadas de reacción. Con esta metodología se sintetizaron almidones acetilados con grado de sustitución (GS) en el rango de 0.03 a 2.93. Los ésteres obtenidos fueron caracterizados en términos de su estructura, morfología, cristalinidad, estabilidad térmica y dispersión relativa en medios líquidos de diferente polaridad.

Palabras clave: almidón, acetilación, organocatálisis, caracterización.

Keywords: starch, acetylation, organocatalysis, characterization.

1. Introducción

El almidón es utilizado en diversas industrias debido a su bajo costo, disponibilidad y habilidad para impartir una variedad de propiedades funcionales a productos industriales alimenticios y no alimenticios [1]. Sin embargo, para determinadas aplicaciones se requiere de la modificación del almidón. La esterificación, y en particular la acetilación del almidón, es una de las modificaciones más utilizadas, que involucra la incorporación de grupos éster a la molécula de almidón, alcanzando nuevas propiedades que se encuentran muy relacionadas con el grado de sustitución (GS) logrado. El GS refiere al número promedio de grupos éster incorporados por molécula de anhidroglucosa, siendo el máximo 3 [2].

Actualmente, la mayoría de los ésteres de almidón comerciales son producidos por reacción del almidón en medio acuoso con anhídridos, utilizando NaOH como catalizador a pH controlado (pH 7-9). Se han reportado así mismo acetilaciones de almidón mediadas por piridina, ácidos minerales, bases, iodo, ácidos de Lewis, enzimas de la familia de las lipasas, y líquidos iónicos [3]. En el marco del creciente interés por el uso de materiales de origen renovable y sin problemas de disposición final, y ante la necesidad de mejorar determinadas propiedades de los mismos haciendo uso también de metodologías de modificación sostenibles, en el presente trabajo se propone la acetilación organocatalítica de almidón sin solventes agregados, usando como acilante anhídrido acético y como catalizador el ácido L-(+)-tartárico.

Este α -hidroxiácido se encuentra en la naturaleza en forma libre y/o combinada en frutas como uvas, plátanos y tamarindos, y se produce a nivel industrial en nuestro país desde las primeras décadas del siglo XX [4]. La metodología propuesta se inspira en el trabajo inicial de Hafrén y Córdoba (2005) sobre la esterificación organocatalítica de celulosa. Los almidones acetilados con diferentes grados de sustitución obtenidos se caracterizaron por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN CP/MAS ^{13}C), espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y un ensayo cualitativo de hidrofobicidad.

2. Materiales y Métodos

Almidón de maíz nativo (Ingredion, Argentina), anhídrido acético (99.5%, BioPack), ácido L-(+)-tartárico (Biopack). Los reactivos utilizados en la saponificación fueron todos de grado analítico.

2.1. Acetilación organocatalítica

Se contactaron anhídrido acético (12–25 mL), ácido tartárico (0.47–4.63 g) y almidón de maíz (2 g, base seca) en un matraz de vidrio de 100 mL equipado con un condensador de reflujo. Las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas entre 90 y 130 °C con agitación magnética continua y durante tiempos de reacción entre 0.5 y 7 h. Al cumplirse el tiempo de reacción, el producto sólido se separó por filtración bajo vacío, se

lavó reiteradamente con agua destilada, y se secó a 50 °C durante 12 h. El grado de sustitución (GS) fue determinado por saponificación heterogénea y titulación por retroceso con HCl.

2.2. Caracterización

Los espectros RMN CP/MAS ^{13}C del almidón nativo y acetilado (GS=0.56) fueron adquiridos en un equipo BrukerAdvance II-300 equipado con un cabezal de 4 mm. El equipo se operó a una frecuencia de 300.13 Mhz para protones y 75.46 Mhz para carbonos. Se utilizó glicina como referencia y para ajustar las condiciones de Hartmann-Hahn. Para el desacople heteronuclear se utilizó la secuencia SPINAL64. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y la rotación del ángulo mágico fue de 10 kHz. Los espectros infrarrojos de los almidones nativo y acetilados fueron adquiridos en un espectrofotómetro IR Affinity-1 Shimadzu con Transformada de Fourier en modo de transmisión. A tal fin, se prepararon pastillas de almidón:KBr 1:20. Los espectros fueron recogidos con 40 barridos de 4000 a 650 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} . Suspensiones de almidón/agua se depositaron sobre un portaobjeto y se secaron a 40 °C por 15 min. Las muestras secas se metalizaron con oro y se observaron en un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 40 con cañón de emisión de campo, operado a 3kV. El análisis termogravimétrico de muestras secas (1 h–105 °C) de almidones nativo y acetilados (≈ 6 mg) se llevó a cabo en un TGA-50 de Shimadzu, con un programa de temperatura de 25 a 800 °C a una velocidad de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno (30 ml/min). Se obtuvieron difractogramas de rayos X de muestras secas (1 h–105 °C) de almidones nativo y acetilados utilizando un difractómetro Rigaku D/Max-C con goniómetro vertical, en el rango de 2θ de 10 a 45° con un paso de 0.02°, usando radiación Cu/K α (0.154 nm), una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40kV. El ensayo cualitativo de hidrofobicidad implicó colocar las muestras de almidón (5 ± 0.5 mg) en tubos transparentes que contenían dos fases líquidas inmiscibles (1.5 ml de éter de petróleo (fase superior) y 1.5 ml de agua destilada (fase inferior)). Dependiendo de su GS, las muestras se distribuyeron preferentemente en una u otra fase líquida.

3. Resultados y Discusión

3.1. Acetilación organocatalítica

Como se puede observar en la Fig. 1 el estudio del tiempo de reacción (2g de almidón base seca, 120°C, 0.15 g ácido L-tartárico/mL, 9.1% humedad inicial) permitió obtener almidones acetilados con valores de GS en el rango de 0.06 (0.5h) a 1.23 (7 h). Fijando luego el tiempo de reacción en 3 h, y secando rigurosamente el almidón de partida a fines de minimizar la introducción de agua al sistema de reacción ($h_0=0.6\%$), el estudio del efecto de la temperatura (90–130 °C) y la concentración de catalizador (0.04–0.38 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{mL}$) permitieron alcanzar un GS máximo de 2.03 (2 g de almidón base seca, 130°C, 0.31 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{mL}$, 0.6% humedad inicial del

almidón). El estudio posterior del efecto de la humedad inicial del almidón sobre el GS, evidenció que en el sistema de reacción actual la introducción de agua a través del contenido de humedad inicial del almidón, no sólo no dio lugar a una reducción neta en el avance de la acetilación, sino que condujo a niveles de sustitución mayores a los logrados con almidón previamente secado (GS=2.78 y GS=2.93 para contenidos de humedad inicial del almidón de 9.1 y 14.8%, respectivamente, 2 g de almidón base seca, 130°C, 0.31 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{mL}$). En un sistema de reacción sin agua agregada, estos resultados se explican en términos de la contribución de la humedad inicial del almidón al hinchamiento de los gránulos, y con ello a un mayor acceso del acilante y catalizador (disuelto en el acilante) a los grupos hidroxilos del interior del gránulo. El amplio rango de GS alcanzado mediante la manipulación de las condiciones de reacción evidencia la potencialidad de esta ruta para obtener en forma sencilla, sin solventes agregados, a presión atmosférica y a temperaturas moderadas, almidones acetilados con el nivel de sustitución que la aplicación lo requiera.

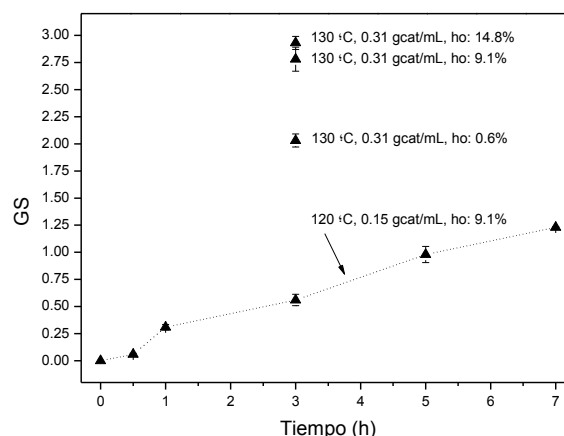


Figura 1. Acetilación de almidón con anhídrido acético catalizada por ácido L-(+)-tartárico.

3.2. Caracterización

En la Fig. 2 se presentan los espectros de almidón de maíz nativo y acetilado con GS=0.56 (3 h). El espectro del almidón nativo mostró cuatro señales correspondientes a los carbonos del polisacárido: C1: 100 ppm, C4: 82 ppm, clúster C2-C3-C5: 65–80 ppm, y C6: 62 ppm.

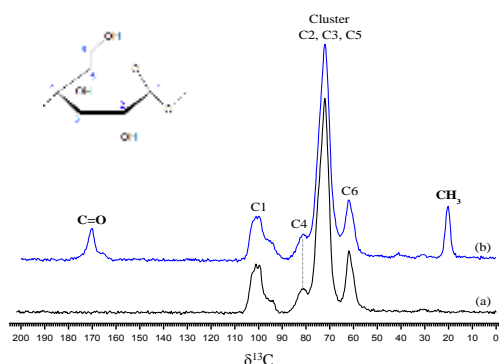


Figura 2. Espectros RMN CP/MAS ^{13}C de almidón nativo (a) y almidón acetilado GS=0.56 (b).

En tanto, el espectro del almidón acetilado mostró dos señales adicionales asignables a las resonancias de los carbonos de los grupos acetato formados. La primera de ellas centrada en 170 ppm corresponde a la resonancia del carbono del grupo C=O del éster, mientras que la segunda, centrada en 20 ppm, es asignable a los carbonos metílicos. La presencia de estas dos señales confirmó que la reacción de acetilación del almidón efectivamente tuvo lugar. Los espectros IR de almidones acetilados (Fig. 3) otorgaron evidencia cualitativa de la esterificación con la aparición de bandas características del grupo acetato centradas en 1748 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} y 1244 cm^{-1} ; asignadas al estiramiento del grupo carbonilo C=O del éster, a la deformación del grupo C-H del CH_3 del acetato, y al enlace C-O del grupo acetato, respectivamente [6]. La intensidad de estas bandas se incrementaron con la evolución del GS de los almidones. Por su parte, las bandas centradas en torno a 3400 cm^{-1} asignadas a los grupos hidroxilos del almidón, y en 1645 cm^{-1} correspondiente a vibraciones por flexión de agua absorbida de la muestra, disminuyeron gradualmente con el GS, corroborando que los grupos hidroxilo fueron progresivamente reemplazados por grupos ésteres menos hidrofílicos.

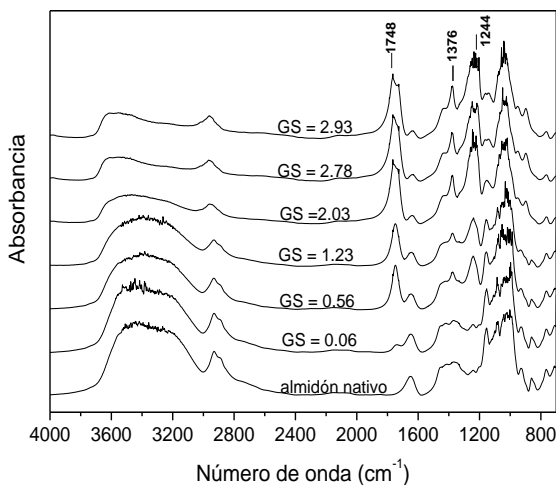


Figura 3. Espectros FTIR del almidón nativo y almidones acetilados.

Las micrografías de SEM (Fig. 4) evidenciaron que inicialmente las superficies lisas de los gránulos de almidón de maíz nativo se convirtieron en superficies más rugosas. Con el posterior incremento del GS aparecieron zonas deprimidas, y el inicio de la deformación y agrietamiento del gránulo. Este patrón se fue intensificando con el aumento del GS permitiendo visualizar el interior de los gránulos para almidones con $\text{GS} \geq 2.03$. La deformación y agrietamiento observado podría tener origen en la reducción de enlaces de hidrógeno inter e intra moleculares inducida por la sustitución progresiva de los hidroxilos por grupos más voluminosos (grupos acetato) e hidrofóbicos, lo que resultó en una estructura granular del almidón más frágil. Sin embargo, y a diferencia de lo reportado frecuentemente en las metodologías tradicionales de

acetilación de almidón, no se observó la pérdida de la estructura granular del almidón.

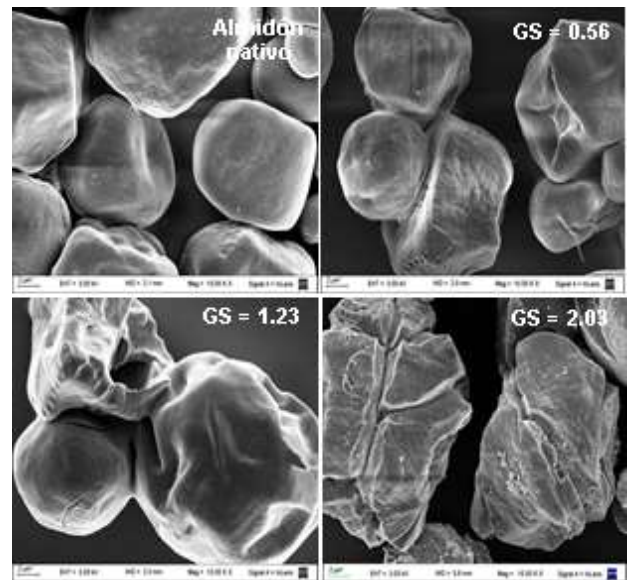


Figura 4. Micrografías de SEM para almidón nativo y almidones acetilados.

Los difractogramas de rayos X de almidones acetilados con GS de hasta 1.23 presentados en la Fig. 5 fueron muy similares a los del almidón de maíz nativo. Sin embargo, la intensidad de los picos cristalinos mostró una reducción gradual con el aumento del GS, indicando que la incorporación de los grupos acetato redujo progresivamente la cristalinidad de los almidones [6]. Para almidones con los mayores GS alcanzados ($\text{GS} \geq 2.03$) se observaron patrones de DRX totalmente amorfos, indicando que para estos niveles de sustitución la estructura cristalina se perdió por completo.

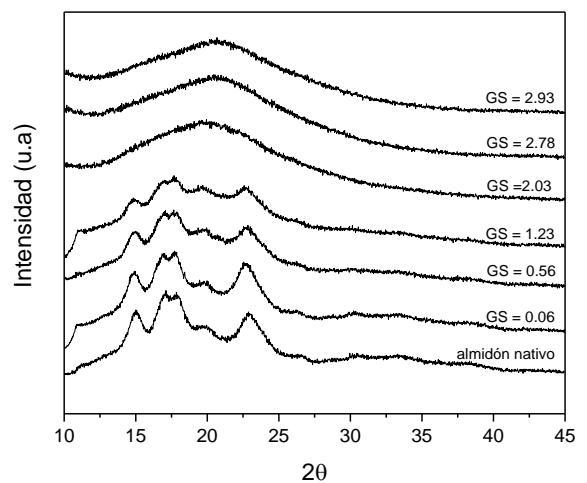


Figura 5. Difractogramas de rayos X del almidón nativo y almidones acetilados.

El análisis termogravimétrico se presenta en la Fig.6 en términos de la primera derivada de las señales TG (DTG) normalizado respecto de la masa inicial de la muestra. El almidón nativo presentó dos picos, asignados a la deshidratación ($25\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$) y a la descomposición térmica ($T_{\text{max}} = 323\text{ }^\circ\text{C}$) del polímero.

La descomposición térmica del polímero es el resultado de la condensación de los grupos OH de la molécula de almidón [2]. Además del pico de deshidratación, los almidones acetilados con GS de hasta 1.23 registraron dos picos de descomposición. El primero de ellos atribuido a la condensación de grupos OH que permanecen en los almidones luego de la acetilación ($T_{\max}= 299-321\text{ }^{\circ}\text{C}$) y un pico adicional de descomposición asignado a la degradación de grupos acetato ($T_{\max}= 376-388\text{ }^{\circ}\text{C}$) [7]. Con el incremento del GS de las muestras, el área del pico de descomposición de grupos OH remanentes disminuyó en favor del incremento del área del pico de descomposición de grupos acetato, hasta observarse un único pico de descomposición; tal como se aprecia en almidones con $\text{GS} \geq 2.03$ como consecuencia del menor número de grupos OH remanentes en el almidón. Según surge de la Fig. 6, la estabilidad térmica de los almidones esterificados organocatalíticamente aumentó a medida que los grupos OH fueron reemplazados gradualmente por grupos acetato térmicamente estables.

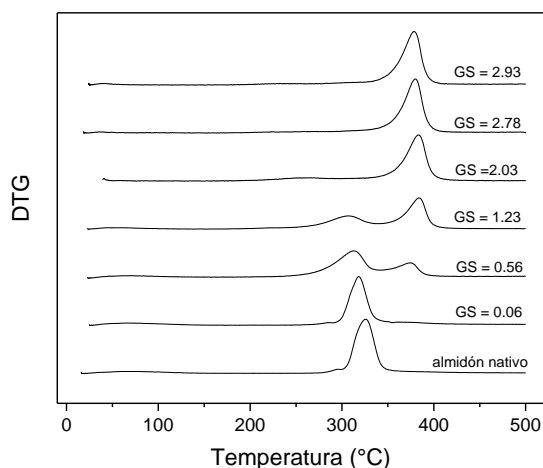


Figura 6. Curvas DTG para almidones nativo y acetilados.

Se analizó cualitativamente el cambio en la hidrofiliidad de los almidones acetilados observando su dispersión en tubos de ensayo que contenían volúmenes iguales de agua destilada y éter de petróleo. Cuando el almidón nativo fue añadido al sistema bifásico, el mismo descendió a la fase acuosa (zona polar) absorbiendo agua y hundiéndose inmediatamente. Por el contrario, los almidones acetilados permanecieron en la fase no polar superior sin descender a la fase acuosa. Los tubos de ensayo fueron luego agitados verticalmente, y una vez que las fases líquidas se separaron, se observó la distribución de los sólidos. Como se ilustra en la Fig.7, el almidón nativo hidrofílico se distribuyó en la fase acuosa, que se volvió opaca. Por su parte, los almidones acetilados permanecieron en la zona más baja de la fase orgánica, y no alcanzaron nunca la fase acuosa. A pesar de su simplicidad, el ensayo descrito, ilustró cualitativamente el cambio en la polaridad del almidón inducida tras la acetilación organocatalítica.

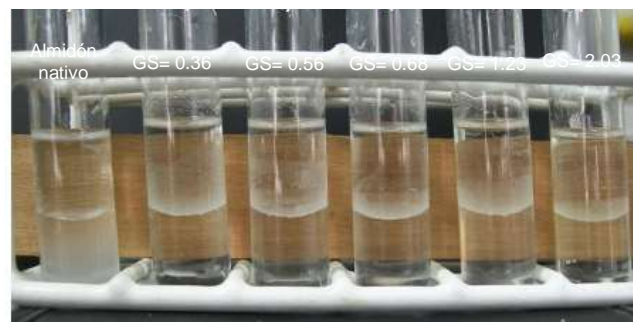


Figura 7. Fotografía que muestra la distribución de los almidones de maíz nativo y acetilados con el incremento del GS en mezclas bifásicas de agua destilada/éter de petróleo.

4. Conclusiones

Se propuso la acetilación del almidón mediante una novedosa metodología organocatalítica caracterizada por el uso de un α -hidroxiácido de origen natural como catalizador y por la operación en ausencia de solventes. Se pudo observar que controlando adecuadamente las condiciones de reacción, la metodología propuesta demostró su idoneidad para producir almidones acetilados en todo el rango de GS posible. Los ésteres obtenidos fueron caracterizados mediante: RMN CP/MAS ^{13}C y FTIR, que confirmaron cualitativamente la esterificación; SEM, que mostró que la estructura granular del polisacárido fue preservada después de la acetilación; TGA, que evidenció un aumento en la estabilidad térmica de los almidones altamente sustituidos; DRX, que reveló que el tratamiento de acetilación condujo a la pérdida de la cristalinidad de los almidones con GS superiores a 2.03; y un ensayo cualitativo de hidrofobicidad, donde se determinó cualitativamente el cambio en la polaridad del almidón acetilado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (CONICET- PIP 11220110100608), a la Universidad de Buenos Aires (UBACYT 20020090100065), y a la ANPyCT (PICT 1957 2012 – PRESTAMO BID) por el apoyo financiero otorgado.

Referencias

- [1] B. Kaur, F. Ariffin, R. Bhat, A.A. Karim. *Food Hydrocolloid*.**26** (2012), 398–404.
- [2] V.P. Cyras, M.C. Tolosa Zenklusen, A. Vazquez. *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006), 4313–4319.
- [3] R. Shogren. *Carbohydr. Polym.***72** (2008), 439-443.
- [4] E. Pérez Romagnoli. *MundoAgrario* **9**, (2009).
- [5] J. Hafrén, A. Córdova, *Macromol. Rapid Commun.* **26** (2005), 82-86.
- [6] A. López-Rubio, J.M. Clarke, B. Scherer, D. Topping. *Food Hydrocolloid*.**23** (2009), 1940-1946.
- [7] M. Elomaa, T. Asplund, P. Soininen, R. Laatikainen, S. Peltonen, S. Hyvärinen, A. Urtili. *Carbohydr. Polym.***57** (2004), 261-267. Matti Elomaa, ,



Detección de transiciones térmicas efectivas en mezclas poliméricas miscibles por microscopía Raman confocal

C. D. Mana

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), J. B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina.

carladmana@fi.mdp.edu.ar

Director: J. P. Tomba

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), J. B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

La temperatura de transición vítrea (T_g) representa una de las propiedades más relevantes de un material polimérico ya que determina las velocidades de relajación de cadenas en problemas de aplicación que involucran difusión o procesamiento. Teorías ampliamente utilizadas en el pasado, predicen para una mezcla de polímeros miscibles una T_g intermedia a la de los componentes puros. El concepto está basado en gran parte en las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), que muestran típicamente para una solución polimérica, una única T_g , aunque notoriamente ensanchada en cuanto al rango de temperaturas en que ocurre la transición respecto al observado en las T_g individuales. Nuevas teorías, reinterpretan el fenómeno postulando que cada componente manifestará un comportamiento distintivo en solución, determinado tanto por las propiedades del entorno como por su propia estructura. En esa línea, Lodge-McLeish proponen la existencia de dos transiciones vítreas en mezclas binarias de polímeros, lo cual nos da la oportunidad de reinterpretar los fenómenos que ocurren a nivel molecular asociados a esta transición. En principio, estas T_g podrían resolverse con un método experimental lo suficientemente sensible. Aquí se plantea utilizar Microscopía Raman Confocal (MRC) para detectar experimentalmente las transiciones térmicas efectivas ($T_{g,eff}$'s) de cada componente en este tipo de mezclas, dado que esta técnica analítica posibilita la detección con mayor sensibilidad que las técnicas calorimétricas tradicionales. La mezcla miscible estudiada a tales efectos es poliestireno (PS)/polióxido de fenileno (PPO). Se procesaron los espectros Raman obtenidos dinámicamente. Se analizaron los cambios de parámetros de banda de cada componente en función de la temperatura. El análisis permitió detectar las T_g 's de los componentes en el sistema. Estos resultados muestran una buena concordancia con los determinados por el modelo de Lodge-McLeish. Esto permitió reforzar el concepto de enriquecimiento en un ambiente de composición local debido a la conectividad de cadena.

Palabras clave: temperatura de transición vítrea, mezclas poliméricas miscibles, microscopía Raman confocal

Keywords: glass transition temperature, miscible polymer blends, confocal Raman microscopy

1. Introducción

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la propiedad física más importante de un polímero desde la perspectiva de los parámetros que controlan la escala de tiempo de la movilidad molecular. Dada su relevancia en problemas de difusión, flujo o relajación de tensiones, resulta un parámetro ampliamente estudiado y que se intenta primeramente caracterizar. En homopolímeros un experimento de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) permite obtener precisamente la T_g . La presencia de un segundo componente disuelto en el polímero, por ejemplo un solvente, reduce la T_g del polímero. Estos cambios pueden describirse a través de varias ecuaciones empleadas en el pasado, siendo la ecuación de Fox una de las más utilizadas:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\phi_A}{T_{g,A}} + \frac{(1-\phi_A)}{T_{g,B}} \quad (1)$$

donde T_g es la temperatura de transición vítrea del sistema, ϕ_A y $(1-\phi_A)$ son las fracciones en peso de los

componentes A y B, cuyas temperaturas de transición vítreas en estado puro son $T_{g,A}$ y $T_{g,B}$ respectivamente. El concepto detrás de esta ecuación es que el sistema presenta una transición vítrea única, intermedia a la de los componentes puros, asociada al comportamiento de la solución, ya sea solvente-polímero o polímero-polímero [1], [2]. Este concepto está en gran parte basado en las observaciones experimentales que ofrece un experimento de DSC, los cuales muestran típicamente para la solución una T_g intermedia a la de los componentes puros, aunque notoriamente ensanchada en cuanto al rango de temperaturas en que ocurre la transición respecto al observado en las T_g individuales [3]. Estas y otras anomalías respecto al comportamiento observado en homopolímeros han llevado a los investigadores a repensar el concepto de T_g en soluciones. Aparecen entonces teorías más actuales, que basándose en la distinta movilidad de los segmentos cooperativos, predicen la existencia de dos T_g 's en la mezcla dependiendo del comportamiento individual de cada componente en la

solución. Esto es un indicador de la presencia de heterogeneidad local, tal lo propuesto por Chung y colaboradores [4], [5], quienes incorporan los conceptos de volumen cooperativo y efectos de auto-concentración. Basándose en estas interpretaciones se desarrollaron modelos, como el de Lodge-McLeish [6], que proponen abiertamente la existencia de más de una T_g en mezclas o soluciones de polímero en contraposición con lo establecido y bien aceptado por años. El modelo propone que la longitud de escala relevante para los tiempos de relajación en este tipo de sistemas es la longitud de Kuhn (l_k) y considera la posibilidad de una dinámica heterogénea, proponiendo que la diferencia de composición local se origina en los efectos de auto-concentración de un componente en particular relativo a la composición macroscópica de la solución, como consecuencia directa de la conectividad de cadena. Esto permite estimar las temperaturas de transición efectiva (T_{geff}) de cada componente en la mezcla.

Estas nuevas teorías han motivado la aplicación de técnicas de caracterización de transiciones vítreas más refinadas que DSC. Recientemente se han reportado aplicaciones de Microscopía Raman Confocal (CRM) en la detección de T_g de superficie de films delgados en relación al seno, como función de los espesores [7], [8]. Estos estudios resuelven la T_g para muy poca cantidad de material, ya que los films son de espesores menores a los 180 nm. Esto es debido a que CRM es una técnica que posee alta sensibilidad a la estructura de cadena de cada polímero, surgiendo entonces como una herramienta promisoría para resolver las T_{geff} 's de los componentes de una mezcla binaria en todo el rango de composición.

Aquí, reportamos estudios exploratorios en los cuales se utiliza CRM para resolver la zona de transición de una mezcla binaria miscible a distintas composiciones. El estudio se realiza sobre una mezcla de polímeros miscibles ya analizada en el grupo: polióxido de fenileno/poliestireno (PPO/PS). Se utiliza un PS oligómero, de muy baja T_g (0 °C), que contrasta con la muy alta T_g del componente PPO (220 °C). Esta gran diferencia permite ampliar la ventana experimental y facilitar la resolución de T_g individuales. Se monitoreo dinámicamente la evolución de los espectros Raman de una placa de la mezcla PS/PPO en función de la temperatura, en el rango de la transición vítrea de la mezcla. Se siguió la variación de la intensidad total de una banda característica de PS, que permitió resolver las dos T_g 's del sistema. Se analizó la concordancia de los resultados teórico-experimental, reinterpretando los fenómenos moleculares asociados a la transición vítrea en términos de los efectos de auto-concentración y conectividad de cadena que introduce el modelo de Lodge-McLeish.

2. Metodología

La muestra de poliestireno (PS) fue provista por Polymer Source (Mw = 740 g/mol; T_g = 0 °C). El PPO fue provisto por Aldrich (Mw = 31000 g/mol; T_g = 220 °C). Las mezclas homogéneas de PS/PPO (20, 30 y 40 wt% PS en PPO) fueron preparadas pesando los

polímeros sólidos en la proporción deseada, disolviendo en benceno a temperatura ambiente y posterior liofilización desde benceno. Se obtuvieron placas (alrededor de 300 μ m de espesor) por moldeo al vacío de dichas mezclas, a temperaturas de al menos 20° por encima de la T_g mezcla (Ec.1).

Se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) marca Shimadzu, modelo DSC 50. Los barridos se realizaron bajo atmósfera de N_2 , con calentamientos a una velocidad de 10°/min.

Los espectros Raman se midieron con un microscopio Raman confocal Renishaw inVia Reflex en nuestro laboratorio. Se utilizó un láser de tipo diodo a 785nm de potencia nominal 300mW al 5%, en combinación con una rejilla de 1200 rendijas/mm. Para enfocar la luz sobre la muestra y colectar la dispersión Raman, se utilizó un objetivo Leica de larga distancia de 50x (NA: 0,55, 8mm distancia de trabajo). El tiempo de adquisición de datos para cada espectro fue de 5 segundos y se acumularon 5 espectros para cada punto.

La muestra estudiada se colocó dentro de una platina calefactora Linkam THMS 600 acoplada al microscopio, con control de temperatura ($\pm 0.1^\circ C$). La velocidad de calentamiento fue de 2,5 °C/min y los espectros se midieron cada 5°C comenzando desde temperatura ambiente para un caso y 40°C para otro.

3. Resultados y Discusión

Comenzamos describiendo las predicciones del modelo de Lodge-McLeish, las cuales resultan útiles para poner en contexto los resultados presentados. Este modelo desarrolla el concepto de auto-concentración (ϕ_s) y provee una serie de ecuaciones con las cuales se puede cuantificar la auto-concentración efectiva (ϕ_{eff}) para cada componente en la mezcla y predecir la T_{geff} experimentada por éstos como función de la composición de la mezcla. Previamente introduce la longitud de Kuhn (l_k) como longitud de escala relevante para definir las propiedades de cualquier cadena de polímeros.

Asume que un monómero típico de uno de los componentes experimenta una concentración local efectiva ϕ_{eff} dada por:

$$\phi_{eff} = \phi_s + (1 - \phi_s) \cdot \phi \quad (2)$$

Donde ϕ es la composición en peso de la mezcla. Para determinar ϕ_s del volumen actualmente ocupado por una l_k , dividido V :

$$\phi_s = \frac{C_\infty \cdot M_0}{k \cdot \rho \cdot N_{AV} \cdot V} \quad (3)$$

Donde C_∞ es la razón característica, M_0 es la masa molar de la unidad repetitiva, k es el número de enlaces de cadena por unidad repetitiva, ρ es la densidad y V es el volumen realmente ocupado en función de la l_k ($V \sim l_k^3$).

El modelo propone calcular la T_{geff} para cada componente a partir de una ecuación tipo Fox (Ec.1) para $T_g(\phi)$ evaluada en ϕ_{eff} :

$$\frac{1}{T_g(\phi_{eff})} = \frac{\phi_{eff}}{T_{g,A}} + \frac{(1 - \phi_{eff})}{T_{g,B}} \quad (4)$$

Donde $T_{g,A}$ y $T_{g,B}$ son las temperaturas de transición vítreas de los polímeros A y B puros.

Finalmente, el modelo nos permite explicar los fenómenos de dinámica molecular en mezclas miscibles y anticipar la ampliación asimétrica de la curva de DSC en estos sistemas utilizando los conceptos de ϕ y l_k como suficientes.

Tabla 1. Estimación de Parámetros Relevantes para los polímeros del sistema PS/PPO.

	l_k (Å)	ϕ_s	T (°C)
PS	14.7	0.27	0
PPO	16.5	0.13	220

Las T_{geff} 's de los componentes en la mezcla binaria se calculan a partir de lo propuesto por Lodge -McLeish, tal lo mostrado en la curva de la Fig.1. Las ϕ_{eff} calculadas a tal fin fueron determinadas a partir de la Ec. (1) con los parámetros ϕ_s y l_k , obtenidos por Lodge et. al [6] y mostrados en la Tabla 1. Para las composiciones analizadas en este trabajo se muestran las en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentraciones y transiciones vítreas efectivas para distintas composiciones del sistema PS/PPO.

Wt% PS/PPO	ϕ_{effPS}	ϕ_{effPPO}	T_{effPS} (°C)	T_{effPPO} (°C)
20	0.416	0.826	96.24	159.38
30	0.489	0.739	80.65	134.34
40	0.562	0.652	66.33	112.04

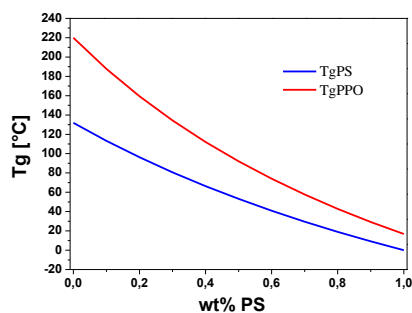


Figura 1. Temperaturas de transición vítrea efectiva para la mezcla miscible PS/PPO en función de la composición, obtenidas para el modelo predictivo de Lodge-Mc Leish.

El perfil de DSC obtenido para una mezcla de 40 wt% de PS en PPO es mostrado en la Fig. 2, junto con la de los componentes puros, PS y PPO. La T_g de la mezcla se evaluó a partir de la máxima derivada de la curva correspondiente. Se obtuvo una T_g de $\sim 108^\circ\text{C}$ que se condice con la predicha por la Ec.1 en estas condiciones ($\sim 100^\circ\text{C}$); es decir que, tal como la predicen las teorías antiguas, la T_g de la mezcla se encontraría entre las T_g 's de los componentes puros (0°C para PS y 220°C para PPO). Al comparar todas las curvas mostradas se observa que para la mezcla existe un ensanchamiento en la región de transición vítrea, de $30\text{-}40^\circ\text{C}$, en relación a los componentes puros. Esta ampliación se correspondería a dos T_g 's que no pueden ser resueltas por esta técnica, y

reflejaría una composición local heterogénea en nanoescala según la óptica de Lodge-McLeish.

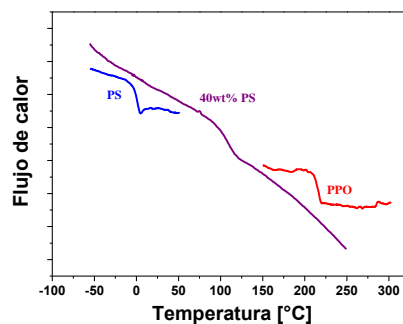


Figura 2. Curva de flujo de calor DSC de 0, 40, 100 wt% PS en PPO.

Nótese que la ampliación de la zona de transición en la curva de DSC, es un resultado natural en el modelo de Lodge-McLeish, dado que el componente más flexible (menor T_g) tiene una longitud de escala (l_k) pequeña, que resulta en una mayor auto-concentración (ϕ_s), tal como puede observarse en la Tabla 1. Esto implica la separación de composiciones locales para cada componente relativamente grandes en el volumen, que se traduce en la ampliación detectada.

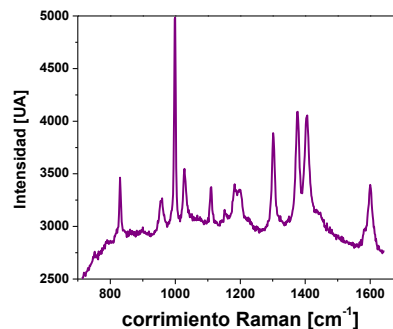


Figura 3. Espectro Raman típico de la mezcla 40wt% PS en PPO a 60°C .

La Figura 3 muestra un espectro Raman típico de la mezcla 40wt% PS en PPO. Las bandas presentes en el sistema analizado en el rango espectral medido de $700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a cada componente. El espectro de PS puro típico presenta dos bandas intensas a 1000 y 1030 cm^{-1} , correspondientes a la monosustitución del anillo de benceno, mientras que el espectro de PPO muestra siete bandas características con dos más intensas a 550 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} (asignada al enlace $-\text{CH}_3$) [9]. Aquí usamos la banda característica del PS a 1000 cm^{-1} para seguir la variación de la intensidad total del sistema con la temperatura dado que la misma presenta una gran intensidad.

En la Fig. 4 se presenta el análisis de datos obtenido mediante el ajuste del pico a 1000 cm^{-1} con la temperatura en la mezcla binaria PS/PPO de composición 40wt% PS en PPO, tomada como ejemplo. Se presentan dos curvas correspondientes a una muestra A y otra B de la mezcla binaria de igual composición, lo que permite corroborar la

reproducibilidad de los datos obtenidos. Se puede apreciar que, a medida que la temperatura aumenta, la intensidad representada, obtenida como área bajo la curva a 1000 cm^{-1} , sufre disminuciones y aumentos en el rango de temperatura $30\text{-}160^\circ\text{C}$. Se observa entonces que el sistema presenta un mínimo amplio en $\sim 70\text{-}80^\circ\text{C}$ y otro en $\sim 115^\circ\text{C}$. En base a los planteado en trabajos previos, donde los mínimos de este tipo son asociados a la transición vítrea, se podría indicar que esta mezcla binaria analizada presenta dos transiciones o T_g 's, una para cada componente en la mezcla. Los resultados de un análisis análogo para los espectros Raman de las mezclas de composición 20 y 30 wt% PS en PPO se presentan en la Tabla 3. Comparando los resultados experimentales obtenidos por espectroscopía Raman, conjuntamente con las predicciones realizadas por el modelo de Lodge-McLeish, se podría inferir que el sistema estudiado presentaría dos transiciones vítreas en un rango de composición entre 20-40 wt% PS en PPO, que podrían ser atribuidas a distintos ambientes locales experimentados por el PS en PPO.

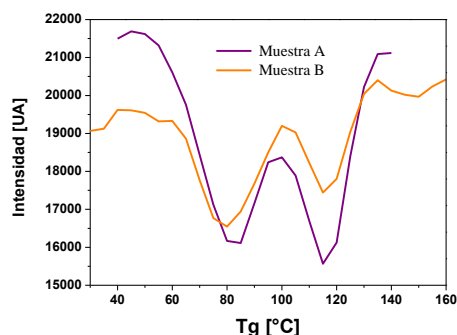


Figura 4. Intensidad de la banda característica de PS 1000 cm^{-1} del sistema PS/PPO en función de la temperatura.

Tabla 3. Transiciones vítreas efectivas obtenidas por MRC para distintas composiciones del sistema PS/PPO.

Wt% PS/PPO	$T_{\text{effPS}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{effPPO}}(^{\circ}\text{C})$
20	~ 105	$\sim 120\text{-}130$
30	~ 88	$\sim 115\text{-}120$
40	$\sim 70\text{-}80$	~ 115

Finalmente, siguiendo el modelo de Lodge-McLeish dos T_g 's pueden ser potencialmente asignadas a la mezcla PS/PPO. Sin embargo, la curva DSC de la Fig. 1 exhibe una ampliación sin picos pronunciados para los componentes y no permite realizar una asignación de T_g distintas para cada componente en la mezcla basándonos en el método de Lodge. En cambio, la espectroscopía Raman puede proveer información de T_g 's por componente cuando uno o ambos no son claramente resueltos por DSC. Esto se debe a la alta sensibilidad de la técnica a la estructura de cadena de los polímeros, lo que le permite detectar sensiblemente un componente del otro. Además, se observa un buen ajuste de los valores obtenidos experimentalmente por esta última herramienta con los predichos teóricamente por el modelo de Lodge-McLeish.

En futuros trabajos se profundizará la habilidad de la espectroscopía Raman para resolver ambas T_g 's de los componentes presente en la mezcla binaria en todo el rango de composiciones, verificando el ajuste exitoso al modelo teórico.

4. Conclusiones

Se usó espectroscopía Raman para caracterizar el comportamiento en T_g que presentan los componentes en una mezcla miscible. En la mezcla de PS/PPO, a las composiciones estudiadas, las T_g 's obtenidas del procesamiento de los espectros Raman muestran una buena concordancia con las T_{geff} 's para cada componente determinadas por el modelo de Lodge-McLeish. Esto permitió resolver teórica y experimentalmente las dos T_g 's asociadas a la ampliación observada en la región de transición vítrea en las curvas de DSC, que de lo contrario indicaría una sola T_g en un rango de temperaturas. Consecuentemente, esto permitió reforzar el concepto de enriquecimiento en un ambiente de composición local debido a la conectividad de cadena. Si bien se trata de ensayos preliminares, que es necesario profundizar, la espectroscopía Raman aparece como una técnica experimental muy promisoriosa, que asociada a modelos teóricos, permite reinterpretar la transición vítrea en términos de fenómenos de dinámica molecular.

Referencias

- [1] M. Gordon, J.S. Taylor. *J. Appl. Chem.* **2** (1952), 493-500.
- [2] T.G. Fox. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1** (1956), 123.
- [3] S.F. Lau, J. Pathak, B. Wunderlich. *Macromolecules* **15** (1982), 1278-1283.
- [4] G.C. Chung, J.A. Kornfield, S.D. Smith. *Macromolecules* **27** (1994), 964-973.
- [5] G.C. Chung, J.A. Kornfield, S.D. Smith. *Macromolecules* **27** (1994), 5729-5741.
- [6] T.P. Lodge, T.C.B. Mc Leish. *Macromolecules* **33** (2000), 5278-5284.
- [7] G. Vignaud, J. F. Bardeau, A. Gibaud, Y. Grohens. *Langmuir* **21** (2005), 8601-8604.
- [8] H. Liem, J. Cabanillas-Gonzalez, P. Etchegoin, D.D.C. Bradley. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004), 721-728.
- [9] A. H. Kuptos, G. N. Zhizhin, *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*. Elsevier (ed.), (1998).

Desarrollo de una metodología de alta resolución para caracterizar films poliméricos ultrafinos y su interdifusión

C. D. Mana

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), J. B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina.

carladmana@fi.mdp.edu.ar

Director: J. P. Tomba.

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), J. B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

La interdifusión polimérica y el entrelazamiento de cadenas son responsables del mecanismo de crecimiento de la fuerza adhesiva en soldadura entre placas de polímero y la consolidación mecánica en películas de látex. Las distancias de difusión características en estos procesos escalan con el radio de giro de cadena. Aquí se propone y desarrolla un concepto experimental para caracterizar films poliméricos ultrafinos y su interdifusión explotando el efecto de amplificación altamente localizada de Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). El concepto se aplicó al estudio del par polimérico bien-caracterizado poliestireno deuterado/poliestireno (PSD/PS). Una capa delgada de PSD (~100 nm) se depositó sobre un sustrato comercial SERS nanoestructurado (Klarite). Un segundo film ultrafino (~100 nm) se depositó en la parte superior del PSD formando un sistema bicapa. La interdifusión entre films se activó a temperaturas por encima de T_g PS. La respuesta espectral obtenida es consistente con una amplificación dramática de la señal del polímero depositado sobre Klarite (PSD). Con el tiempo, las cadenas del film superior llegan a la zona de detección, como lo revela la aparición de bandas características de PS en espectros SERS. La evolución temporal de la intensidad global de bandas PS es compatible con un proceso de difusión producido en el rango de ~10 nm. Las velocidades de difusión observadas concuerdan con las reportadas en bibliografía para este par de polímeros. Los resultados se compararon con modelos de difusión Fickianos, que consideran el tamaño de la zona de detección, es decir, región del sustrato donde se produce el efecto SERS. La ecuación de transporte 1D y 2D se resolvió mediante simulación numérica con diferencias y elementos finitos, respectivamente. La comparación indica que la interdifusión es multidimensional cerca de la punta de las pirámides del sustrato y que la zona de detección comprende realmente una región de ~10 nm.

Palabras clave: interdifusión polimérica, films ultrafinos, DPS/PS, SERS, Klarite

Keywords: polymer interdiffusion, ultrathin films, DPS/PS, SERS, Klarite

1. Introducción

El transporte de especies a través de films y sistemas poliméricos multicapa juega un papel fundamental en varias aplicaciones tecnológicas, tales como recubrimientos de protección, sistemas de barrera, de liberación de drogas, entre otras, ya sea como factor de diseño o de desempeño. Las distancias de difusión características en sistemas formados por grandes cadenas de polímeros están en la escala del radio de giro de cadena, es decir, en el rango nanométrico. Las técnicas de medición de difusión en sistemas poliméricos entrelazados deben tener una alta resolución espacial (<100 nm). En este sentido, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) aparece como una técnica ideal. El fenómeno SERS consiste en la amplificación de la dispersión Raman del material situado en la proximidad de ciertos sustratos metálicos nanoestructurados, usualmente Au y Ag. Se debe a la intensificación altamente localizada del campo eléctrico (E) generada por la excitación de los plasmones superficiales (SP) cuando interacciona la luz incidente con la superficie metálica. La

intensificación de E se traduce en un aumento de la intensidad Raman del orden de E^4 , mejorando dramáticamente la capacidad de detección de la técnica. El efecto ocurre, dependiendo de la geometría del sustrato metálico, en zonas muy pequeñas, del orden de decenas de nanómetros [1].

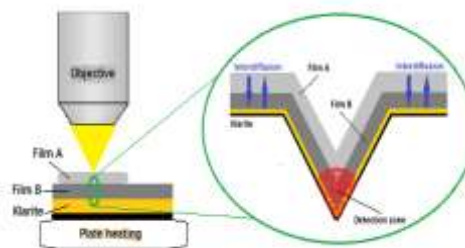


Figura 1. Esquema configuración experimental utilizada.

Aquí se propone utilizar una nueva metodología de medición, basada en SERS, que comenzamos a desarrollar recientemente para la investigación de interdifusión entre films poliméricos ultrafinos. El concepto del diseño experimental se muestra en la

Fig. 1. Como sustratos metálicos SERS, exploramos los sustratos comerciales Klarite® (Renishaw Diagnostics), priorizando disponibilidad y reproducibilidad. El Klarite® tiene geometría de pirámide invertida y el hotspot o zona de detección se encuentra principalmente en la punta [2], [3]. Un film de polímero ultrafino (B) se deposita sobre el sustrato SERS activo. Sobre este sistema se deposita un segundo film polimérico (A), de estructura química diferente, para garantizar el contraste espectroscópico. Inicialmente, a pesar de enfocar el láser sobre A, el espectro SERS corresponde al film B, dada la enorme amplificación producida por el hotspot. La interdifusión entre A y B se activa por temperatura en atmósfera controlada. Con el tiempo, las cadenas de A entran en la zona de detección y se traduce en la aparición progresiva de bandas características de A en el espectro SERS, permitiendo monitorear directamente la interdifusión polimérica.

En este trabajo, se caracterizan los sustratos comerciales SERS utilizados. Se reportan resultados obtenidos mediante la metodología descrita para la interdifusión del sistema bien caracterizado poliestireno deuterado (DPS)/ poliestireno (PS). Se describe el tratamiento de los datos espectrales para obtener un parámetro útil que permita seguir la difusión. Se muestra la influencia de la geometría del sistema, espesor de los films y la temperatura sobre este parámetro. Se interpretan los resultados experimentales en términos de modelos de difusión Fickianos, uni- y bidimensionales, abordados mediante simulaciones numéricas que consideran la geometría y el tamaño de la zona de detección.

2. Metodología

El DPS y PS empleados eran muestras casi monodispersas de $M = 2.10^5$ g/mol. Films ultrafinos de DPS (80 y 160 nm) se depositaron sobre sustratos SERS comerciales (Klarite® 313, Renishaw Diagnostics) por spin-coating de soluciones diluidas en tolueno (2% P/P). Films de PS libres (80 y 160 nm) se obtuvieron por spin-coating sobre sustratos de KBr solubles en agua. KBr fue removido con agua destilada y el film de PS depositado sobre el de DPS. El sistema bicapa se secó en estufa al vacío a 40°C durante 1 día para eliminar el agua residual.

Difusión entre PS y DPS fue promovida por tratamiento térmico a 150, 160, 165 y 175°C bajo atmósfera de nitrógeno usando una platina caliente Linkam THMS 600. Los espectros Raman fueron tomados in situ con un Renishaw inVia Reflex utilizando un objetivo de larga distancia Leica 50X (NA: 0,55). Un láser de diodo de 785 nm (300 mW) se utilizó en combinación con una rejilla de 1200 ranuras/mm. El tiempo de adquisición para cada espectro fue de 2 segundos con 5 acumulaciones. Los espectros se tomaron en 5 puntos diferentes de la muestra y se promediaron los resultados.

Para caracterizar la morfología del sustrato comercial SERS se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-460LV y un microscopio de fuerza atómica (AFM) Veeco Dimension 3000. Se registraron

imágenes AFM en modo tapping usando puntas de silicona.

La evolución teórica de perfiles de concentración con el tiempo se obtuvo mediante el desarrollo de modelos difusivos Fickianos por métodos numéricos en una (1D) y dos dimensiones (2D). El caso 1D se simuló por diferencias finitas considerando difusión entre dos placas con coeficiente de difusión constante, obtenido de literatura. El código de elementos finitos ABAQUS se utilizó para simular el caso 2D considerando la geometría del sustrato Klarite®, que influye en el tamaño de la zona de detección. En este caso se modeló el sistema polimérico bicapa depositado sólo en media pirámide invertida, por simetría, con idénticas dimensiones que en el Klarite®.

3. Resultados y Discusión

3. 1. Caracterización física sustratos SERS

Los sustratos comerciales Klarite® se presentan como un chip rectangular de 6x10 mm² (recuadro Fig. 2). Está compuesto por dos partes: una capa plana de oro sobre silicio plano (área inactiva) y una superficie de 4x4 mm² de silicio nano-litografiado cubierto con 300 nm de oro (área activa).

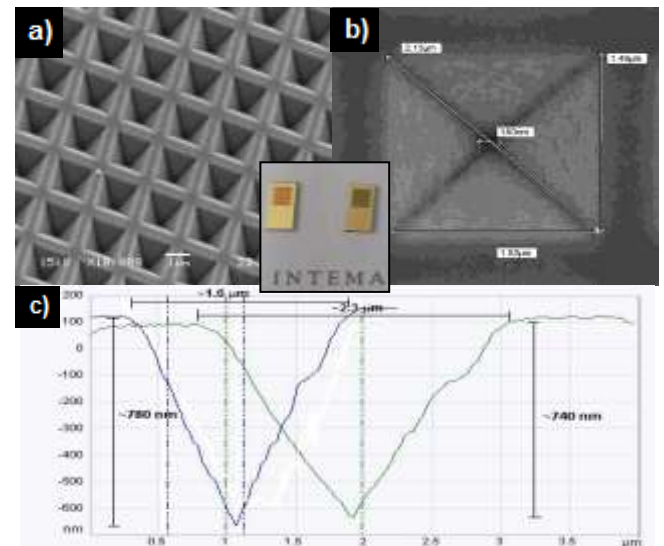


Figura 2. Foto Klarite® (recuadro). Imágenes SEM: (a) 30° ángulo de incidencia, (b) dimensiones pirámide arreglo. (c) Perfiles de profundidad área activa Klarite® por AFM modo tapping: sección transversal (azul) y diagonal (verde).

La superficie activa del sustrato es un arreglo regular de pirámides invertidas con base cuadrada de 1.5x1.5 μm², diagonal de 2.13 μm y período 2 μm, como se observa en las imágenes SEM de las Figs. 2a y b). Esto es consistente con los perfiles de profundidad de esta estructura obtenidos por AFM en modo tapping, ver Fig. 2c). En esta figura se ve que la profundidad de la depresión es ~750 nm. Simulaciones realizadas por otros investigadores revelan que en las cavidades de esta estructura es donde se localiza la amplificación del campo electromagnético, que se traduce en una señal Raman más intensa del material depositado sobre el sustrato. Estos trabajos sugieren que el campo eléctrico es más reforzado en la pared lateral de la pirámide invertida bien cerca de la punta [2], [3].

Esta zona abarca una región de decenas de nanómetros, que denominamos zona de detección o hotspot [1].

Se realizaron experimentos de control en un área de la superficie activa de Klarite® (100x100 μm²), para tener idea de la magnitud de la intensidad, homogeneidad y reproducibilidad de la señal Raman. Se observó que las intensidades se mantenían en valores promedio con pocos puntos fuera de rango, resultando desviaciones en los niveles de señal de ~10%.

Geometría regular de dimensiones bien definidas, homogeneidad y reproducibilidad de la señal Raman sustrato a sustrato fueron considerados factores claves para facilitar la interpretación de datos y el análisis de nuestro experimento.

3. 2. Interdifusión entre films ultrafinos

Fig. 3 muestra la evolución temporal de los espectros SERS normalizados del sistema DPS/PS (80 nm/ 80 nm), tratado a 175 ° C, 75 ° C sobre la temperatura de transición vítrea de PS (Tg). El DPS (film B, Fig. 1) está en contacto directo con el sustrato SERS mientras PS se colocó en la parte superior (film A, Fig. 1). El recuadro muestra los espectros Raman de los componentes puros con sus bandas características más notables a 1000 cm⁻¹ (PS, monosustitución del anillo) y 970 cm⁻¹ (DPS, idem). Inicialmente (t = 0) el espectro SERS muestra sólo bandas características de DPS puro sin presencia de PS, lo que corrobora la amplificación de la señal de DPS causada por la proximidad a la superficie del sustrato metálico por efecto SERS. Tras el calentamiento por encima de Tg de los polímeros, la difusión se activa, permitiendo que las cadenas de PS lleguen a la zona de detección. Esto se evidencia por el aumento progresivo en la intensidad de la banda característica de PS a 1000 cm⁻¹ con el tiempo. Encontramos excelente reproducibilidad de datos y calidad espectral en tiempos cortos de adquisición, permitiendo una adquisición de datos dinámica y fiable.

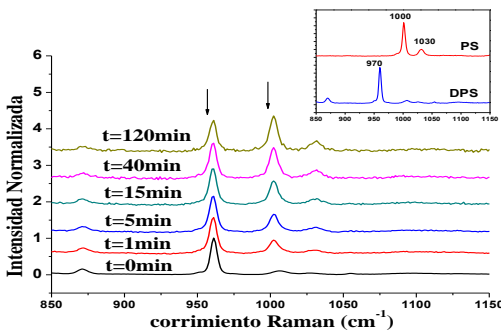


Figura 3. Evolución temporal espectros SERS sistema bicapa PS/DPS (80nm/80nm) a 175°C. Espectros Raman convencional PS y DPS puros (recuadro).

Con el fin de seguir la difusión de polímero mediante un parámetro fiable, se recurre a la utilización de la fracción en peso acumulada (cwf) sobre la zona de detección (A) (Ec. 1):

$$cwf(t) = \frac{\int_A \phi(A,t) dA}{\int_A dA} \tag{1}$$

donde $\phi(A, t)$ es el perfil de concentración de polímero. Este es un parámetro más representativo de nuestro experimento, ya que cada espectro SERS refleja un acumulado de todas las cadenas de polímero que se han detectado de manera efectiva en el hotspot. Así, la composición acumulada de PS (PScwf) asociada a cada espectro SERS se obtuvo mediante una calibración independiente con mezclas DPS/PS de composición conocida. El concepto de fracción en peso acumulada se obtiene también fácilmente, a partir de un modelo de difusión, mediante la integración adecuada del perfil de concentración sobre un área o distancia pre-establecida desde la superficie del sustrato.

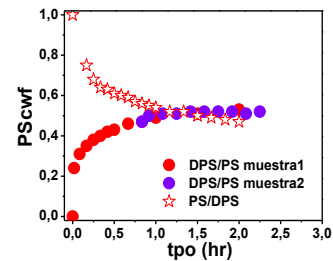


Figura 4. Perfiles PScwf sistema bicapa (80nm/80nm) a 175°C: geometría regular e invertida.

Fig. 4, muestra la evolución del parámetro PScwf como una función del tiempo. Los resultados corresponden a dos experimentos independientes y una muestra de geometría invertida (PS/DPS). El perfil PScwf evoluciona hasta alcanzar el equilibrio alrededor de 0,5, en correspondencia con espesores similares de los films de DPS y PS. El perfil obtenido para la geometría invertida es una imagen especular de la geometría regular: inicialmente, el PScwf es de aproximadamente 1, y disminuye con el tiempo debido al aumento progresivo del transporte de cadenas de DPS hacia la zona de detección. Finalmente, PScwf alcanza un valor de equilibrio cercano a 0,5. En este punto, estamos seguros que nuestro experimento captura en realidad la difusión entre cadenas de polímero con un nivel de resolución sin precedentes para una configuración basada en Raman.

Se realizaron ensayos adicionales a otras temperaturas y espesor de films, para completar nuestra comprensión de la respuesta del sistema. La Fig. 5 a) muestra el efecto de la temperatura sobre el transporte de masa. La diferencia principal con los datos de la Fig. 4 es la evolución más lenta del PScwf al equilibrio cuando la muestra es tratada a menores temperaturas, acorde con una menor movilidad de las cadenas de polímeros. En la Fig. 5 b) se observa que al duplicar el espesor de ambos films del sistema, tratado a una misma temperatura, el perfil de PScwf evoluciona más lentamente hacia el equilibrio. Esta evolución es consistente con las mayores distancias de difusión que deben recorrer las cadenas de polímeros hasta alcanzar la zona de detección. En todos los perfiles de la Fig. 5 PScwf evoluciona hasta llegar a un valor de equilibrio acorde con espesores nominales similares de los films. En general, vemos

que el experimento es totalmente reproducible revelando el transporte de cadenas de PS en la proximidad de la zona activa del sustrato SERS.

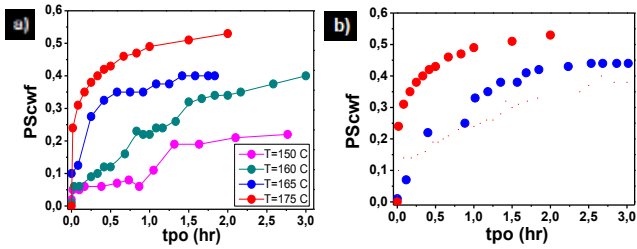


Figura 5. (a) Perfiles PScwf sistema DPS/PS (80nm/80nm) a distintas temperaturas: 150, 160, 165 y 175°C. (b) Perfiles PScwf sistema DPS/PS: 80/80 nm (rojo) y 160/160 nm (azul).

Modelos Difusivos

Para confirmar la naturaleza difusiva del proceso, realizamos simulaciones numéricas de un modelo de difusión simple. Tomamos ventaja del hecho de que tanto DPS y PS tienen casi el mismo peso molecular y T_g , lo que garantiza que una simple ley de Fick con coeficiente de difusión constante (D) puede describir con precisión el proceso de transporte de masa. Las líneas continuas en la Fig. 6 corresponden a las simulaciones de PScwf a 175°C basadas en modelos de difusión Fickianos simples: 1D entre dos placas (80/80 nm) y 2D con los detalles de geometría de la muestra, curva azul y negra respectivamente. El coeficiente de difusión D es idéntico en ambos modelos y se obtuvo de literatura publicada para este sistema [4]. El perfil de difusión 1D obtenido se integró sobre una zona de detección que se extiende en una región entre 10 a 30 nm de la intercara sustrato/film B. Se encontró que este parámetro, fundamental a primera vista, tenía una influencia menor en la evolución del perfil predicho. Aunque el modelo 1D predice bien la ventana temporal en la que aparece el PS, no reproduce los detalles de la evolución del perfil. Este hecho puede atribuirse a que la difusión es multidimensional cerca del hotspot, ver Fig. 2. Se analiza entonces el perfil de difusión 2D obtenido, el cual fue integrado suponiendo zona de detección semiesférica, que se extiende en un radio de entre 10-30 nm desde la punta de pirámide. Se observa que el modelo 2D ajusta mejor que 1D desde las primeras etapas de transporte hasta llegar a PScwf de equilibrio, reforzando la hipótesis de difusión multidimensional. Este modelo igualmente presenta pequeñas diferencias con los datos experimentales, por lo que un modelo tridimensional (3D), con todos los detalles de la geometría de la muestra, está en curso. La comparación entre las predicciones de los modelos y el experimento indica que este detecta transporte genuino de cadenas de polímero en el rango nanométrico. Resultados similares a los mostrados en la Fig. 6 se observaron a otras temperaturas y espesores de films. Además, la comparación entre modelos anticipa que la ubicación de la zona de detección se encuentra principalmente en la punta de pirámide. El dimensionamiento de la

misma se abordará en un futuro mediante simulación numérica de la interacción de la luz con el sustrato metálico (efecto plasmón), ya que es un parámetro fundamental para la interpretación de nuestros datos, como puede verse en la Ec. (1).

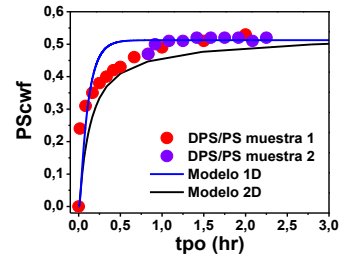


Figura 6. Comparación evolución perfil experimental PScwf con modelos de difusión Fickianos 1D y 2D. Sistema DPS/PS (80nm/80nm) a 175°C ($D=10^{-13}$ cm²/s).

4. Conclusiones

Se ha descrito un nuevo concepto experimental que permite abordar el análisis de interdifusión polimérica en alta resolución espacial explotando el efecto SERS. Se ha puesto a prueba la metodología analizando el par polimérico bien caracterizado DPS/PS con un sustrato comercial SERS. El Klarite® proporcionó alta reproducibilidad y buena calidad de señal, como se esperaba por su morfología regular. Los datos se obtuvieron de forma dinámica y en tiempos relativamente cortos. Se evidenció interdifusión polimérica en un rango de decenas de nanómetros, en consistencia con los pesos moleculares de los polímeros, espesores de los films, temperaturas y tiempos de difusión utilizados. La comparación de los datos SERS con las predicciones de los modelos de difusión indica que la interdifusión es probablemente tridimensional, lo cual nos ha motivado a continuar trabajando en el modelado. Se ha comprobado que la zona de detección está en la punta de pirámide. Pero se anticipa que su correcto dimensionamiento en función de la geometría del sustrato es fundamental en la interpretación de nuestros datos experimentales. Este aspecto se abordará en trabajos futuros.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado dentro del PICT 10-284 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT). Los autores agradecen al Dr. Vega (IFISUR, Bahía Blanca) por las imágenes AFM.

Referencias

- [1] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, *Principles of SERS and related plasmonic effects*. Elsevier (2009).
- [2] K.C. Vernon, T.J. Davis, F.H. Scholes, D.E. Gómez, D. Lau. *Journal of Raman Spectroscopy* **41** (2010), 1106–1111.
- [3] N.M.B. Perney, J.J. Baumberg, M. E. Zoorob, M.D.B. Charlton, S. Mahnkopf, C.M. Netti. *Opt. Express* **14** (2006), 847-857.
- [4] P. F. Green, E. J. Kramer. *Macromol.* **19(4)** (1986), 1108-1114.



Síntesis y propiedades de copolímeros de fumarato de diisopropilo/estireno obtenidos por RAFT

M. Pelúas

Grupo Macromoléculas, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, La Plata Argentina

peluasmelina@gmail.com

Directoras: T. G. Oberti, M. S. Cortizo

Grupo Macromoléculas, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, La Plata Argentina

Tópico: Polímeros

Resumen

El diseño de la estructura polimérica está directamente relacionado con las futuras aplicaciones del material a sintetizar. Por ello la búsqueda de sistemas de polimerización que permitan controlar el diseño, la estructura, el peso molecular y el índice de polidispersidad de homo y copolímeros es tan importante. En este sentido surge la polimerización por transferencia adición – fragmentación reversible (RAFT) que es un método muy versátil con respecto a los monómeros susceptibles de polimerización y al rango de temperaturas a emplear en dicha polimerización. Por lo anterior en el presente trabajo se muestran los resultados preliminares de la copolimerización RAFT de un ester fumárico de producción nacional. Este tipo de polimerizaciones requieren de una dupla iniciador/CTA (Agente de Transferencia de Cadena RAFT) adecuada para cada tipo de monómero. En el presente trabajo se diseñó y sintetizó un CTA específico para llevar a cabo la copolimerización de Fumarato de Diisopropilo (FIP) y estireno (St.)

Posteriormente se ha realizado la homo y copolimerización RAFT de ambos monómeros a partir del agente de transferencia, previamente sintetizado, bajo diferentes condiciones experimentales con el objetivo de estudiar las mismas sobre las propiedades finales del material sintetizado. Los pesos moleculares (M_w) y los índices de polidispersidad (M_w/M_n) se determinaron por cromatografía de exclusión molecular.

Se observó la dificultad de homopolimerización del monómero FIP bajo las condiciones experimentales estudiadas, sin embargo se logró su copolimerización aleatoria con estireno. Asimismo se están investigando las variables experimentales que influyen en la copolimerización de ambos monómeros de modo de obtener copolímeros de mayor peso molecular y mayor porcentaje de conversión a fin de mejorar los rendimientos de reacción.

Palabras clave: polimerización radical controlada, RAFT, fumarato de diisopropilo, copolímeros

Keywords: controlled radical polymerization, RAFT, diisopropyl fumarate, copolymers

1. Introducción

Varias técnicas de polimerización permiten un control preciso del peso molecular promedio y la polidispersidad de los polímeros sintéticos, algunas de ellas son: polimerización radical por transferencia de átomo (atom transfer radical polymerization, ATRP) [1] polimerización por radicales libres estable (stable free radical polymerization, SFRP) [2] y adición reversible por transferencia de fragmento (reversible addition fragmentation transfer, RAFT) [3].

Dado que varias de estas técnicas de polimerización, emplean solventes nocivos para el medio ambiente y los tiempos de reacción, en algunos casos son muy prolongados, lo que conlleva a un consumo importante de energía, surgió el empleo de la energía de microondas en las reacciones químicas como una alternativa factible para el cuidado del medio ambiente. Entre las principales ventajas de esta metodología respecto a los métodos convencionales pueden mencionarse: la disminución en los tiempos de reacción, la mejora en los rendimientos y en algunos casos, selectividad en los productos obtenidos [4] Por otro lado, trabajar en ausencia de solvente y con

menores tiempos de reacción constituye una clara ventaja desde el punto de vista económico y de la seguridad ambiental. La síntesis de polímeros utilizando esta novedosa metodología es relativamente nueva [5]. En particular la polimerización radical empleando energía de microondas de varios tipos de monómeros, incluyendo estireno [6] meta/acrilatos [7] y fumaratos de dialquilo [8] ha sido investigada.

Los reportes de polimerización radical controlada conducidos bajo condiciones de microondas son muy escasos [9] y los resultados frecuentemente parecen inconsistentes debido a las amplias variaciones en las condiciones de reacción empleadas.

En este contexto, el siguiente trabajo propone avanzar en el conocimiento de tales reacciones empleando un sistema de iniciación RAFT en reacciones de copolimerización estireno / fumarato de diisopropilo.

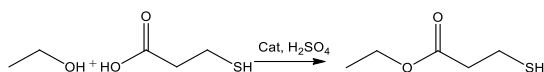
2. Procedimiento Experimental

2.1. Síntesis de tritioester empleado como agente de transferencia RAFT (CTA)

La misma requirió dos etapas de síntesis:

2.1.1. Síntesis de 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE) mediante la esterificación de ácido 3-mercaptopropanoico y etanol absoluto

El siguiente esquema muestra la reacción llevada a cabo:



Esquema 1: Reacción de ácido 3-mercaptopropanoico y etanol absoluto para dar 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE)

La reacción previamente esquematizada fue llevada a cabo de la siguiente manera: se colocó 4,1 ml de etanol absoluto (Sintorgan, previamente tratado con tamiz molecular 3 Å) y 1,2 ml de ácido 3-mercaptopropanoico (Sigma Aldrich) en un balón de 25 ml se agitó y se observó homogeneidad de la solución. Finalmente se adicionó una mezcla de 4,0 ml de etanol absoluto y 0,1 ml de ácido sulfúrico utilizado como catalizador de la reacción. Se dejó reaccionando durante 6 horas.

La reacción se siguió por cromatografía en capa delgada (CCD) sembrando ácido 3-mercaptopropanoico como patrón, empleando cloroformo como fase móvil.

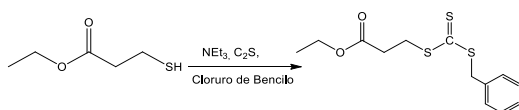
Al finalizar la reacción, se adaptó un equipo de destilación para eliminar el Etanol restante. La etapa de aislamiento se realizó mediante disolución de la mezcla de reacción en agua y extracción de la misma con 3 porciones de diclorometano. Finalmente se realizaron lavados con agua, solución de bicarbonato de sodio y agua nuevamente, se secó la fase orgánica y se llevó a sequedad.

La pureza del monómero se controló por cromatografía en capa delgada.

La caracterización se realizó mediante índice de refracción.

2.1.2. Síntesis de CTA mediante reacción de MPE con trietilamina, disulfuro de carbono y cloruro de bencilo

El siguiente esquema muestra la reacción llevada a cabo:



Esquema 2: Reacción de 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE) con trietilamina, disulfuro de carbono y cloruro de bencilo para dar CTA.

En un balón de 100 ml de dos bocas, provisto de una ampolla de compensación, se agregó 0,57 gr de MPE obtenido en la reacción anterior, 13,0 ml de cloroformo (Anedra) y 2,0 ml de disulfuro de carbono (Baker Analyzed). Desde ampolla de compensación se adicionó gota a gota 4,7 ml de trietilamina en 9,0 ml de cloroformo, en un lapso de 1 hora. De igual forma, se adicionó gota a gota 2 ml de cloruro de bencilo

(Aldrich) en 9 ml de cloroformo durante 30 minutos y se dejó reaccionando durante 2 horas.

La reacción se siguió CCD sembrando cloruro de bencilo disuelto en cloroformo como patrón. El aislamiento se realizó vertiendo la mezcla de reacción sobre una solución de ácido clorhídrico al 10%. Luego se realizaron 3 extracciones con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica y se llevó a sequedad.

La pureza del producto se controló por CCD y se identificó mediante CG-MS.

2.2. Síntesis de Polímeros: Poliestireno; Polifumarato de diisopropilo; Copolímero de fumarato de diisopropilo/estireno

Los Monómeros utilizados fueron: **(a)** Estireno (St) y **(b)** Fumarato de diisopropilo (FIP)

(b) Este monómero fue sintetizado a partir de isopropanol y ácido fumárico como se ha descrito previamente [4]

2.2.1. Polimerización

La homopolimerización en masa, mediante un mecanismo RAFT a partir del agente de transferencia previamente sintetizado (CTA), St y FIP se llevó a cabo utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) y peróxido de benzoilo (PB) con el fin de estudiar el efecto del iniciador sobre la reacción. Para ello se colocaron las cantidades adecuadas de CTA, monómero (St, FIP o ambos según corresponda) e iniciador en un erlenmeyer de 25 ml adaptando en el estándar un septum. Se purgó con nitrógeno, en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica, ya que es esencial trabajar bajo atmósfera inerte para obtener resultados reproducibles.

Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanzó la temperatura ambiente, se colocó en el centro de un horno microondas (Zenith) y se irradió a diferentes potencias (140 W y 280 W) y a distintos tiempos (15 y 30 minutos).

Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado de 5 ml de metanol. Se dejó en freezer durante 24 horas, se llevó a centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos, se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del producto precipitado.

El polímero se purificó por disolución con agitación magnética en 15 ml de Tolueno. Se dejó durante 24 horas y se re-precipitó sobre 40 ml de metanol. Se llevó a centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos, se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del polímero precipitado hasta peso constante en tambor de vacío.

La conversión se calculó gravimétricamente de la siguiente manera:

% Conversión = (masa de polímero X 100) / masa del monómero.

Los pesos moleculares promedio en peso y sus distribuciones fueron determinadas mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC).

3. Resultados y Discusión

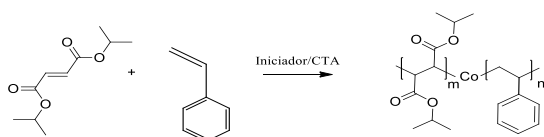
La pureza del éster (MPE) fue controlada por medición del índice de refracción obteniéndose un valor igual a 1,453 en comparación con 1,454 dato bibliográfico, lo cual indica una buena pureza del producto obtenido. El rendimiento de la reacción fue 30,40 %.

El CTA se identificó por MS.

MS: $m/z = 255$ ($M^+ - C_{11}OS_3H_{11}$), 177 ($M^+ - C_6O_2S_2H_9$), 133 ($M^+ - C_5O_2H_9$), 91 ($M^+ - CH_2C_6H_6$), 73 ($M^+ - C_3O_2H_5$)

La pureza del monómero FIP fue controlada por medición del índice de refracción obteniéndose un valor igual a 1,434 en comparación con 1,445 dato bibliográfico y se caracterizó por IR (cm^{-1}): 1720 (C=O), 1640 y 980 (RHC=CHR), 1250 Y 110 (acyl-O-R).

El siguiente esquema muestra las reacciones de copolimerización llevadas a cabo:



Esquema 3: Polimerización estireno-co-fumarato de diisopropilo en presencia de CTA e iniciador

En la tabla 1 y 2 se muestran los porcentajes de conversión (%C), y las condiciones experimentales estudiadas para la homopolimerización de St y copolimerización de St y FIP respectivamente.

En cuanto a las homopolimerizaciones de FIP fueron ensayadas diversas variables experimentales tales como cambio en las relación de concentraciones $[M]/[CTA]/[I]$, en el tiempo de reacción, potencia e incluso se llevó a cabo la polimerización térmica a 60°C durante 3 días, pero no se logró la síntesis del polímero buscado.

Tabla 1: Ensayos de polimerización St (p), empleando AIBN como iniciador.

p	$[M]/[CTA]$	$[CTA]/[I]$	t (min)	P (W)	%C	IP
1	90	30	30	280	23,00	1,3
2	180	10	15	140	0,65	1,4

p: polímero; t: tiempo de irradiación; P: potencia; C: conversión; IP: índice de polidispersidad.

Tabla 2: Ensayos de copolimerización FIP/St (c), empleando AIBN como iniciador, donde $[M]/[CTA]/[I]$ fue de 2300/14/1 y la relación de concentración para cada monómeros fue 1150/14/1

c	t (min)	P/W ó T/°C	%C
1 ^a	15	140	0,23
2 ^b	15	140	1,60
3	15	140	0,54
4 ^c	3 ^d	60	0,20

c: copolímero; t: tiempo de irradiación; P: potencia; T: temperatura; C: conversión.

^a menor concentración de FIP:

$[FIP]/[CTA]/[I] = 575/14/1$

^b sin CTA, ^c reacción térmica, ^d días

Si bien las variables experimentales son distintas, debido a que los ensayos 1 y 2 se realizaron de forma independiente, puede observarse la formación del poliestireno con bajo índice de polidispersidad, como es de esperar en reacciones del tipo RAFT.

Al comparar la reacción 1 con 2 se puede ver que en la 2 se obtuvo mayor conversión, lo cual es lo esperado ya que el mecanismo de polimerización en ese caso es radicalario convencional. En cuanto a la comparación de las reacciones 1 y 3 se obtiene menor conversión en la primera dado la menor concentración de FIP. Se conoce que dicho monómero tiene mayor tendencia a copolimerizar que a homopolimerizar, por ello cuando estamos en presencia de mayor [FIP], el %C aumenta. Se ve claramente que el calentamiento clásico convencional (4) es mucho menos eficiente que el calentamiento por microondas ya que se obtuvo un %C muy bajo luego de 3 días de reacción.

Se calculó el peso molecular (M_w) para el homopolímero 1 de St dando un valor igual a 5800.

4. Conclusiones

A diferencia del FIP se logró homopolimerizar estireno con el nuevo CTA sintetizado.

Por otro lado la copolimerización de St/FIP debe ser optimizada de modo de obtener mayores conversiones y copolímeros de bajo índice de polidispersidad, empleando calentamiento por microondas.

Referencias

- [1] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem. Rev.* **101** (2001), 3689-3746.
- [2] R. Veregin, M. Georges, G. Hamer, P. Kazmaier. *Macromolecules*, **28** (1995), 4391-4398.
- [3] G. Moad, E. Rizzardo, S. Thang. *Acc. Chem. Res.* **41** (2008), 1133-1142.
- [4] M. S. Cortizo, S. Laurella, J. Alessandrini. *Radiation Physics and Chemistry*, **76** (7) (2007), 1140-1146.
- [5] D. Bogdal, P. Penczek, J. Pielichowski, A. Prociak. *Adv. Polym. Sci.* **163** (2003), 193-263.
- [6] H.L. Chia, J. Jacob, F. Boey. *J. Polym. Sci.* **34** (1996), 2087-2094.
- [7] T. Oberti, M. Lavecchia, M.S. Cortizo. *J. Polym. Res.* **18** (2011), 1293-1299.
- [8] M.S. Cortizo. *J. Appl. Polym. Sci.* **103** (2007), 3785-3791.E
- [9] Z. Cheng, Y. Zhang, X. Chen, W. Zhang, J. Wu, J. Zhu, X. Zhu. *Macromolecules* **40** (2007), 4809-4817.



Obtención de un polímero metacrílico estrella mediante RAFT aplicando energía de microondas

M. L. Bravi Costantino

Grupo Macromoléculas – INIFTA – UNLP – CONICET – CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina.

leticiabravi@hotmail.com

Directoras: M. S. Cortizo¹, A. M. Cortizo²

¹ Grupo Macromoléculas – INIFTA – UNLP – CONICET – CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Laboratorio de Investigaciones en Osteopatías y Metabolismo Mineral (LIOMM) – UNLP – La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Codirectora: T. Oberti

Grupo Macromoléculas – INIFTA – UNLP – CONICET – CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Polímeros

Resumen

Las propiedades de los polímeros pueden variar considerablemente dependiendo de si existen o no ramificaciones y de la longitud de las mismas en su estructura, por ejemplo la viscosidad de una solución de polímeros ramificados es menor con respecto a los polímeros lineales de igual peso molecular. Por esta razón han surgido metodologías de síntesis que permiten el control de la estructura, peso molecular e índice de polidispersidad de los polímeros a obtener

Una de ellas es la transferencia adición – fragmentación reversible (RAFT) una técnica de polimerización radical controlada muy versátil que permite la síntesis de macromoléculas con arquitecturas ramificadas, composiciones y funcionalidades bien definidas. La misma se basa en una reacción reversible de adición – fragmentación mediante compuestos tiocarbonílicos utilizados como agentes de transferencia de cadena (CTA) y un iniciador radicalario.

En el presente trabajo se muestra la síntesis de un polímero metacrílico estrella (polimetacrilato de bencilo), empleando un CTA ramificado. Este último fue obtenido a través de una reacción de esterificación de pentaeritritol y ácido 3-mercaptopropanoico utilizando tolueno como solvente de reacción. El producto fue sometido a una segunda etapa de síntesis con disulfuro de carbono, trietilamina y cloruro de bencilo. La caracterización del producto puro obtenido se realizó mediante análisis espectroscópicos.

Posteriormente, se ensayó la homopolimerización de metacrilato de bencilo y el CTA previamente sintetizado, bajo diferentes condiciones experimentales. Resultando, que el sistema CTA/iniciador utilizado fue apto para obtener polímeros de baja polidispersidad, tal como es de esperarse en un mecanismo de polimerización RAFT.

Palabras clave: estrella, CTA, RAFT, homopolimerización, polimetacrilato de bencilo

Keywords: star, CTA, RAFT, homopolymerization, polybenzylmethacrylate

1. Introducción

Los polímeros ramificados han despertado un gran interés en los últimos años, debido a que presentan diversas propiedades muy atractivas, como por ejemplo una menor viscosidad en solución, con respecto a los análogos lineales del mismo peso molecular [1]. Por otro lado, estos polímeros poseen un alto grado de grupos funcionales en sus ramificaciones, lo que le confiere una gran versatilidad en relación a sus posibles aplicaciones de interés científico y tecnológico [2,3].

Se han desarrollado varias técnicas que permiten la síntesis de los polímeros estrellas, controlando su estructura, peso molecular e índice de polidispersidad. Entre ellas, la metodología de polimerización radical controlada denominada polimerización por adición-fragmentación reversible (RAFT) [2]. La misma es muy versátil ya que permite la síntesis de un amplio rango de macromoléculas con estructuras, composiciones y funcionalidades bien definidas. Esta técnica proporciona un control de la distribución del peso

molecular, si el crecimiento de la cadena es homogéneo, y un bajo índice de polidispersidad, el cual disminuye con la conversión [4].

En el presente trabajo se muestra la síntesis de un CTA ramificado mediante 2 etapas de reacciones previas y, la homopolimerización de metacrilato de bencilo estrella, empleando RAFT y energía de microondas.

2. Metodología

El agente de transferencia de cadena (CTA), necesario para este tipo de polimerizaciones, fue sintetizado mediante 2 etapas de reacción. Purificado por columna cromatográfica de sílica y, caracterizado mediante espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

El monómero utilizado fue metacrilato de bencilo (adquirido comercialmente), purificado previamente por destilación fraccionada para remover el inhibidor. Los pesos moleculares de los diferentes homopolímeros y el índice de polidispersidad (IP) de

los mismos, se determinaron mediante cromatografía por exclusión molecular (SEC). Se utilizó un equipo de HPLC que consta de una bomba LKB, un detector Shimadzu y un set de cuatro columnas, μ -Styragel que cubren un rango de pesos moleculares entre 500 y 10^6 g/mol. El solvente de elusión fue Cloroformo en el cual también se prepararon las soluciones a inyectar en concentraciones variadas entre 4-8 mg/ml. Las mismas se prepararon con 24 horas de antelación a ser cromatografiadas y se mantuvieron con agitación durante este tiempo. La velocidad de flujo empleada fue de 0,5 ml/min a temperatura ambiente. La calibración se realizó mediante el procedimiento normal, empleando estándar de poliestireno (Polyscience).

2. 1. Experimental

Síntesis de Pentaeritritol(3-(S-benciltritiocarbonil) propionato) (CTA). La síntesis de CTA se llevó a cabo en 2 etapas. La primera, se realizó a través de una esterificación de pentaeritritol (8 mmol; 1,08 g) y ácido 3-mercaptopropanoico (34,5 mmol; 3 ml) empleando tolueno (940,9 mmol; 100 ml) como solvente y ácido sulfúrico (1,1 mmol; 0,06 ml) como catalizador. La reacción se llevó a cabo durante 1 día en una atmósfera de nitrógeno, con agitación magnética, a una temperatura de aproximadamente 150 °C. Al equipo de reacción se le adaptó una columna refrigerante, una trampa de Dean-Stark, donde condensa el H₂O (Figura 1), formando un azeótropo con tolueno, de modo de aumentar el rendimiento de la reacción. Además se conectó una trampa con NaOH (2,5 %p/v) para neutralizar los vapores ácidos. El aislamiento de la mezcla obtenida se realizó a través de extracciones con H₂O y bicarbonato de sodio, seguido de una destilación fraccionada con el fin de eliminar el tolueno de la mezcla de reacción. Posteriormente se realizó una filtración a través de una columna de sílica, empleando como fase móvil una mezcla de acetato de etilo/hexano (2/1). El producto de reacción (pentaeritritol(3-mercaptopropanoato) se caracterizó por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

La segunda etapa de síntesis se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Mayadunne [1].

Obtención de polibencil metacrilato estrella. La reacción de homopolimerización se lleva a cabo mediante un mecanismo RAFT en una atmósfera de nitrógeno y aplicando energía de microondas a diferentes tiempos (5, 10 y 15 min) y potencias (140 y 210 w). Para ello se colocó en un Erlenmeyer el CTA sintetizado previamente, el iniciador radicalario AIBN y metacrilato de bencilo. Se purgó con nitrógeno, en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica, ya que es esencial trabajar bajo atmósfera inerte para obtener resultados reproducibles. Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanza la temperatura ambiente se colocó en el centro de un horno microondas (Zenith) y se irradió a diferentes potencias y a distintos tiempos. Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado

de 5 ml de metanol y se dejó en freezer durante 1 día. Para la purificación del polímero se preparó una solución 10 %p/v en cloroformo y se agitó durante 1 día. Luego se precipitó sobre aproximadamente 50 ml de metanol, se centrifuga, se descartó el sobrenadante y se lleva a peso constante para obtener la conversión. Finalmente se analizó por SEC.



Figura 1. Equipo síntesis de CTA (etapa 1)

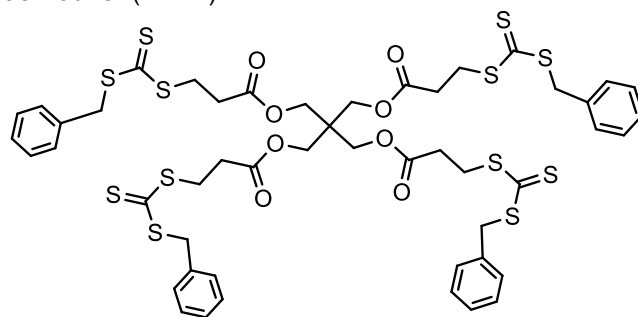
2. 2. Cálculos

$$\% \text{conversión} = \frac{\text{masa polímero obtenida pura}}{\text{masa polímero inicial}} \times 100 \quad (1)$$

$$IP = \frac{\text{peso molecular promedio en peso (Mw)}}{\text{Peso molecular promedio en número (Mn)}} \quad (2)$$

3. Resultados y Discusión

El rendimiento de la síntesis del CTA ramificado fue del 50%. La estructura del CTA estrella se muestra en la figura 2. La caracterización del producto se realizó mediante espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).



Agente RAFT

Figura 2. Estructura del CTA

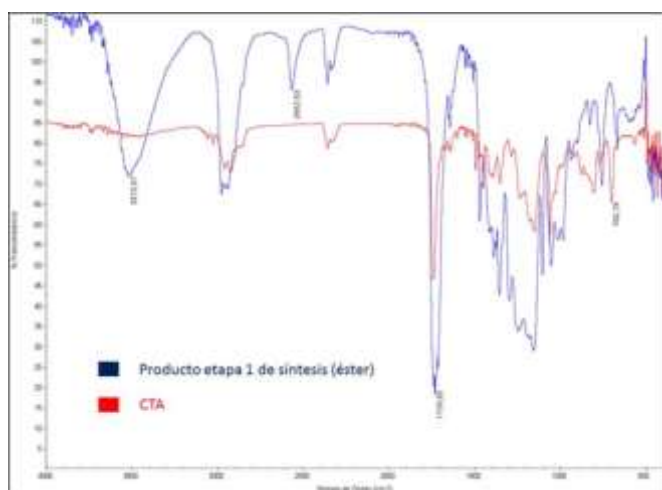


Figura 3. FT-IR del CTA.

En la figura 3 se observan los espectros FT-IR de pentaeritritol(3-mercaptopropionato) (color azul) y del CTA sintetizado (color rojo).

La caracterización del producto del primer paso de síntesis del CTA se realizó mediante las siguientes

señales: 1730 cm^{-1} correspondiente a la función éster carboxílico, 3515 cm^{-1} evidencia la presencia de OH^- , lo que puede deberse a la presencia de reactivo que no haya reaccionado, o a alguna forma incompleta del producto de la primer reacción, 2563 cm^{-1} frecuencia de estiramiento S-H perteneciente al grupo tiol, el cual también podría ser un indicativo de que se encuentra presente el producto de interés o exceso de ácido 3-mercaptopropanoico sin reaccionar. En el espectro del CTA puro (etapa 2 de reacción) se observa claramente que no hay presencia de OH^- libres y tampoco el grupo SH^- , por lo cual la muestra ha sido purificada; por otra parte, se visualiza un pico a una longitud de onda de 700 cm^{-1} , el cual hace referencia a la presencia de un anillo aromático, propio del CTA sintetizado, no observándose en el producto de la primera etapa de reacción.

El CTA obtenido junto al iniciador AIBN y el monómero metacrilato de bencilo, fueron utilizados para realizar diferentes reacciones RAFT de homopolimerización, aplicando energía de microondas.

Tabla 1. Pesos moleculares y conversiones de polimetacrilato de bencilo estrella.

Nº de reacción	[M]/[CTA]	[CTA]/[I]	[M]/[I]	Potencia (W)	Tiempo (min)	Mw (g/mol)	IP	%Conversión
1	1300	2,5	3000	140	5	260000	1,94	6,0
2	1300	0,4	500	140	10	223000	2,30	33,7
3	1300	2,5	3000	140	10	270000	2,03	8,5
4	1300	2,0	3000	210	10	303000	1,99	10,0
5	1300	2,0	3000	210	15	227200	2,05	40,5

En la tabla 1 pueden observarse los resultados de las homopolimerizaciones realizadas, los pesos moleculares (Mw) e índices de polidispersidad (IP). En todos los casos se mantuvieron constantes las relaciones de concentración, monómero [M], agente de transferencia de cadena [CTA] e iniciador [I] (excepto en la reacción 2). Se encontró que a mayor tiempo de reacción se obtiene mayor masa de polímeros (mayor %C, reacción 1 y 3 o 4 y 5), este mismo efecto se produce al aumentar la potencia de reacción (3 y 4). Por otro lado, el índice de polidispersidad hace referencia a cuán monodisperso es el polímero, en todos los casos se observan polidispersidades cercanas a 2. En la metodología RAFT se obtienen polidispersidades bajas, siendo una característica fundamental de este tipo de técnica.

En el caso de la reacción 2, donde se aumentó la concentración del iniciador, se obtiene una conversión alta, pero también el IP es mayor, no obstante, este valor de índice de polidispersidad no es el esperado en las polimerizaciones RAFT.

Los pesos moleculares obtenidos en todos los casos fueron elevados, observándose un pequeño incremento al aumentar la potencia de reacción (3 y 4).

4. Conclusiones

El sistema CTA/iniciador utilizado fue apto para obtener polímeros estrella de baja polidispersidad.

En base a los resultados obtenidos se podría sostener que las condiciones óptimas para la síntesis de polímeros mediante RAFT fueron la mayor potencia del microondas (210w) y el mayor tiempo de reacción (15 min) ensayados. De todos modos, es necesario optimizar las condiciones de reacción con el fin de lograr homopolímeros de menor IP (aproximadamente 1-1,5) como es de esperar en un mecanismo tipo RAFT.

Agradecimientos

A CONICET por la beca doctoral con la cual realicé la presente investigación y a UNLP por los proyectos que la subsidiaron (11/X644) y Proyecto jóvenes Investigadores, 2014.

Referencias

- [1] R. Mayadunne, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo. *Macromolecules* **36** (2003), 1505-1513.
- [2] A. Gregory, M. H. Stenzel. *Prog. Polym. Sci.* **37** (2012), 38-105.
- [3] D. Boschmann, P. Vana. *Polym Bull.* **53** (2005), 231-242.
- [4] A. Favier, M.T. Charreyre. *Macromol Rapid Comm.* **27** (2006), 653-692.



Síntesis de copolímeros de PS-*b*-PMMA empleando polimerización radicalaria controlada

V. Hanazumi

Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS-CONICET, Bahía Blanca, Argentina.

vhanazumi@plapiqui.edu.ar

Directores: E. Vallés¹, J. Ressia^{1,2}.

¹ Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS-CONICET, Bahía Blanca, Argentina

² Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, Argentina

Grupo Colaborador: Estudiante de grado F. Iarlori

Departamento Ingeniería Química, Univ. Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Tópico sugerido: Polímeros

Resumen

En los métodos de polimerización radicalaria controlada (CRP), la variación de alguna de las condiciones operativas (como por ejemplo temperatura, tiempos de reacción, relaciones molares del iniciador, monómero y ligando) puede afectar significativamente la estructura molecular del polímero y, en consecuencia, también sus propiedades físicas e ingenieriles. Por lo tanto, un conocimiento detallado de la relación entre las condiciones de reacción y las propiedades finales del polímero es fundamental si lo que se pretende es sintetizar materiales con propiedades específicas.

En este trabajo se estudió la síntesis de copolímeros bloque de poli(estireno)- poli(metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA) por el método de polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP). Se realizaron distintos experimentos, en los cuales se varía la relación molar de monómero, ligando e iniciador con el fin de obtener copolímeros de alto peso molecular y baja polidispersión. Los polímeros sintetizados se caracterizaron químicamente empleando espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), empleando un detector de índice de refracción.

Palabras clave: polimerización radicalaria controlada (CRP), polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP), poliestireno (PS), copolímero bloque poli(estireno-*b*-metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA)

Keywords: control radical polymerization (CRP), atomic transfer radical polymerization (ATRP), polystyrene (PS), block copolymer poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA)

1. Introducción

Un copolímero es una macromolécula formada por dos o más especies monoméricas, a diferencia de un homopolímero, donde un solo tipo de monómero es utilizado en la polimerización. Los copolímeros en bloque, son un tipo especial de copolímeros, formados por bloques de dos o más monómeros diferentes. Un ejemplo de estos copolímeros es el PS-*b*-PMMA, el cual se construye polimerizando primero estireno, y posteriormente realizando la polimerización de metil metacrilato (MMA) desde el extremo reactivo de las cadenas de poliestireno.

El PS-*b*-PMMA es un material que puede tener potencial aplicación industrial para la producción de membranas nano-porosas. Por ello es interesante determinar formas de controlar su producción.

Una forma de síntesis de PS-*b*-PMMA es la polimerización radicalaria controlada (CRP). Este método consiste en el crecimiento de la cadena, cuyo extremo es un radical libre. Las CRP emplean el principio de equilibrio entre el crecimiento de radicales libres y varios tipos de especies activas o inactivas. Son procesos catalíticos, en los cuales los radicales en crecimiento pueden activarse o desactivarse

reversiblemente a través de un equilibrio dinámico formando un complejo metálico de transición. [1, 2]

En este trabajo se emplea el método polimerización por transferencia atómica (ATRP) con el fin de obtener copolímeros de PS-*b*-PMMA con una pequeña distribución de pesos moleculares.[3,4]

Por otra parte, se estudian los resultados obtenidos variando la cantidad de iniciador, monómero y ligando con el fin de determinar la condición ideal para la cual un mejor control en la síntesis de PS-*b*-PMMA.

2. Metodología

2.1. Síntesis de poliestireno (PS):

Para la síntesis de poliestireno se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

Con el fin de eliminar los inhibidores que contiene estireno, se filtra en una columna de óxido de aluminio (Al_2O_3) en polvo dentro de una bureta de vidrio y se lo coloca en el balón donde se va a llevar a cabo la reacción de polimerización.

Se introducen 5 ml de tolueno y se comienza una agitación continua. Posteriormente, se agrega el catalizador, CuBr, observándose una coloración verdoso-grisácea, sin que se disuelva totalmente. Luego se incorpora el ligando, hexametil-tris(2-

aminoetil)amina (Me₆-TREN), observándose una coloración verde esmeralda muy intensa.

Con el fin de crear una atmósfera inerte para la reacción se procede a burbujear nitrógeno mediante un séptum colocado en la boca del reactor. Para ello, se utilizan dos agujas: una larga, por donde entra el gas nitrógeno; y otra más corta, por donde sale el aire. Transcurrida la media hora, se agrega el iniciador, etil 2-bromoisobutirato (EBiB) y se coloca en un baño de silicona a 105°C, comenzando así la reacción de polimerización de estireno.

Una vez comenzada la reacción se toman muestras cada dos horas con una jeringa, Para recuperar el polímero de las muestras extraídas se lo precipita con un exceso de metanol frío. [1]. La reacción se finaliza a las veinticuatro horas agregando un exceso de metanol frío.

La relación molar de monómero, iniciador, catalizador y ligando que se utilizó en la primera experiencia es: [M]:[I]:[Cat]:[L]=[200]:[1]:[1]:[1]. Para las demás experiencias se modificaron las relaciones molares aumentando y disminuyendo las cantidades de monómero, iniciador o ligando, con el fin de determinar el comportamiento de la reacción frente a los cambios de la concentración de las sustancias mencionadas, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Relación molar de las experiencias realizadas.

Experiencia	[M]	[I]	[Cat]	[L]
O	200	1	1	1
A	200	0,1	1	1
B	200	2	1	1
C	100	1	1	1
D	400	1	1	1
E	200	1	1	0,5
F	200	1	1	2

[M] Monomero (Estireno); [I] Iniciador (EBiB); [Cat] catalizador (CuBr); [L] Ligando (Me₆-TREN)

2.2. Síntesis del copolímero de poliestireno-metilmacrilato PS-b-PMMA:

Se inició con la síntesis del bloque de PS. Una vez finalizada esta reacción se extrajo el polímero para poder purificarlo, eliminando restos de monómero no reaccionado y sales no deseadas. El PS es utilizado posteriormente como macroiniciador en la copolimerización del PMMA, donde el ligando, catalizador y las condiciones son iguales que en el método de ATRP del bloque de estireno. [5]

Se variaron las relaciones molares para poder observar el comportamiento en la síntesis del macro iniciador, manteniendo, en todos los copolímeros, la misma relación [M]: [Cat]: [L] en el bloque de PMMA.

2.3. Análisis con espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) del PS y del PS-b-PMMA:

Los espectros FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet® FTIR 520. Se prepararon películas por evaporación del solvente empleando soluciones al 1% (p/p) en tolueno sobre ventana de KBr. Los espectros FTIR se registraron en el rango

4000 a 400 cm⁻¹ con una acumulación de 60 escaneos y flujo constante de nitrógeno.

2.4. Análisis con cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) del PS y del PS-b-PMMA:

Las masas molares promedio y la distribución de masas molares se determinaron empleando un sistema constituido por una bomba Waters 515 HPLC y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con dos columnas y una pre-columna Phenomenex.

Se empleó THF como solvente a temperatura ambiente, con un caudal de 1,0 mL/min. Se inyectó un volumen de 200 µL y se emplearon estándares de PS (PressureChemical) para la calibración del equipo. Las constantes de Mark-Houwink usadas son: K_{PS}=0,014mL/g, α_{PS}=0,7 mL/g, K_{PMMA}=0,0075mL/g, α_{PMMA}= 0,72 mL/g [4]. La masa molar de los copolímeros se determinó con las constantes de PS asumiendo que este bloque es el de mayor proporción.

3. Resultados y Discusión

En el primer paso de las síntesis del bloque de PS, se pudo observar al agregar CuBr a la solución de monómero- solvente que esta adquiere una coloración verdoso-grisácea sin que se disuelva totalmente. Luego, con la incorporación del ligando, esta se vuelve de un color verde esmeralda muy intensa y en el transcurso de la reacción se opaca hasta finalizar de un color verde propio del CuBr.

Los espectros FTIR (Fig. 1) de los copolímeros obtenidos permitieron observar, en todos los casos, bandas características de PS y PMMA como se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Frecuencias vibracionales en FTIR

cm-1	Vibración	Enlace	Bloque
3026	Estiramiento	=CH aromáticos	PS
2991	Estiramiento	Grupo metilo	PMMA
2925	Estiramiento	Metileno	PS
2850			
1731	Estiramiento	C=O grupo éster	PMMA
1601	Estiramiento	C=C	PS
1450			
1067	Estiramiento	C-O, C-(=O)	PMMA
1025		O-C-C grupo éster	
988	Estiramiento asimétrico	C-O-C	PMMA

Las mediciones empleando SEC permitieron analizar la masa molar de los homopolímeros de PS y los copolímeros PS-b-PMMA obtenidos en diferentes condiciones de síntesis. En la Figura 2 se observa un cromatograma de un copolímero PS-b-PMMA, donde a 19mL del volumen de retención se distingue el pico del copolímero y a 25mL el pico del solvente. Así mismo, se observa un pico de menor intensidad a 23mL de retención que pueden deberse a monómero de metil metacrilato no polimerizado.

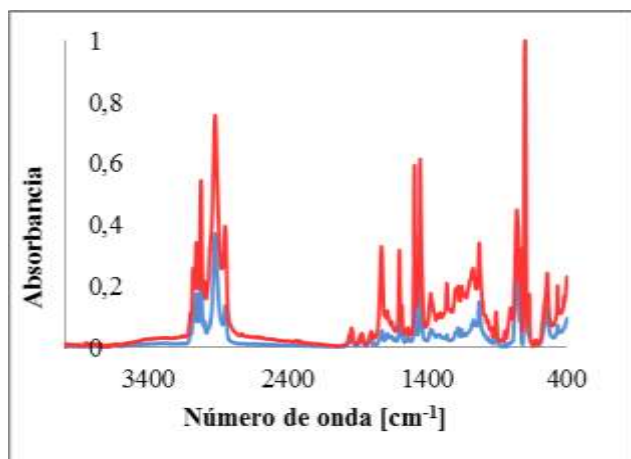


Figura 1. Espectro FTIR correspondiente al copolímero finalizado con metanol. --- PS --- PS-b-PMMA

reacción. Por el contrario, una disminución en la cantidad de monómero, corrida C y D, resultó en una menor masa molar, sin ser los resultados deseados. Una variación en la relación del ligando (Corridas E y F) repercute en la masa molar final del homopolímero de PS. Si se incrementa la cantidad de ligando (Corrida F) la masa molar es mayor, esperándose una mayor conversión. Por el contrario, si esa relación disminuye (Corrida E) la masa molar es mucho menor sin poder ser determinada por SEC.

Puede concluirse que la variación en la relación molar del iniciador (A y B) fueron las que dieron un incremento en la masa molar, así como también un incremento en la cantidad de ligando presente en el medio de reacción.

Para seguir el crecimiento de la polimerización se obtuvieron muestras a diferentes tiempos de reacción. Las muestras extraídas del reactor se finalizaron en metanol y se analizaron en el GPC. Los resultados se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Crecimiento de la polimerización en función del tiempo

Tiempo [hs] a	Mn,SEC b	Mn/Mw b
2	5.086	2,32
4	4.310	2,79
6	4.969	2,52
24	6.180	2,07

a Polimerizaciones a 105°C en tolueno durante 24hs (estireno/tolueno= 1/1 v/v) [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [2]: [1]: [1]. b Determinado por SEC en tolueno basado en estándares de PS.

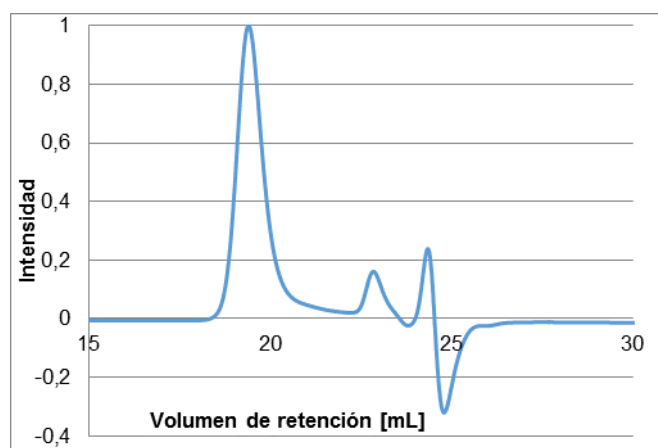


Figura 2. Cromatograma de PS-b-PMMA. Temperatura de reacción: 105°C, tiempo de reacción 24 hs. [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [1]: [1]: [2].

Para el bloque de PS se realizaron síntesis modificando sus relaciones molares, como se ve en la Tabla 3, para poder medir cómo afecta la variación de las mismas en las masas molares y sus distribuciones. Todas las reacciones ocurrieron a una temperatura de 105 °C, en tolueno, en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 3. Resultados de ATRP para el PS

Corrida	[M]: [I]: [Cat]: [L] a	Mn,SEC b	Mn/Mw b
O	[200]: [1]: [1]: [1]	3.574	1,48
A	[200]: [0.1]: [1]: [1]	1.065	1,99
B	[200]: [2]: [1]: [1]	6.180	2,07
C	[100]: [1]: [1]: [1]	570	1,91
D	[400]: [1]: [1]: [1]	786	1,63
E	[200]: [1]: [1]: [0,5]	-	-
F	[200]: [1]: [1]: [2]	4.644	1,65

a Polimerizaciones a 105°C en tolueno durante 24 hs (estireno/tolueno= 1/1 v/v) b Determinado por SEC en THF basado en estándares de PS.

La Tabla 3 presenta una variación en la relación del iniciador, corrida B, que afecta positivamente sobre el valor final de Mn; sin embargo se pierde el control de la distribución de masas molares al finalizar la

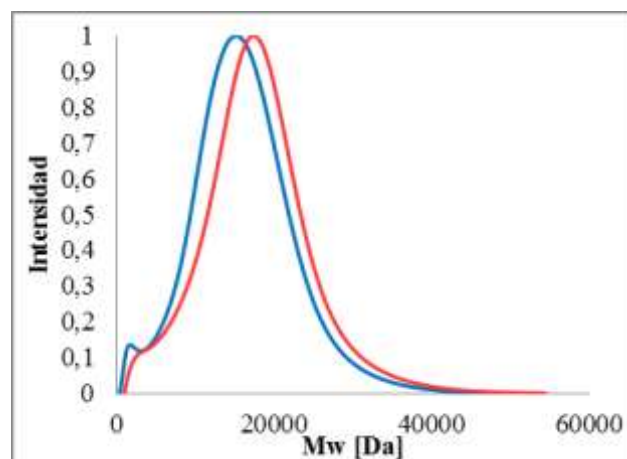


Figura 3. Curvas de SEC de la extensión del PS por ATRP con MMA. [M]: [Cat]: [L] = [200]: [1]: [1] en tolueno a 105°C por 24hs. MnPS= 6.180Da MnPS-PMMA=9.313Da. --- PS --- PS-b-PMMA.

Para determinar la permanencia del halógeno en el final de la cadena polimérica, el PS sintetizado se utilizó como macro iniciador en la copolimerización por ATRP del PMMA. En el análisis por SEC (Fig. 3) se observa que las cadenas del PS funcionaron como iniciadores en la extensión del polímero. Esto se comprueba por el corrimiento de la distribución de masas molares a valores mayores de retención.

4. Conclusiones

Las polimerizaciones del PS y la extensión de las mismas con un bloque de PMMA a partir de ATRP fueron llevadas a cabo satisfactoriamente en tolueno con EBiB como iniciador en presencia del complejo CuBr/Me₆-TREN.

La extensión de la cadena de PS demuestra que el método de ATRP provee de una buena retención de la cadena polimérica con final activo. Se continúa trabajando en la determinación de las relaciones molares óptimas del monómero, iniciador, catalizador y ligando, para obtener copolímeros de PS-b-PMMA con control de las masas moleculares de ambos bloques.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional del Sur (UNS) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Referencias

- [1] N. Ayres. *Polymer Reviews* **51** (2011), 138–162.
- [2] S. Harihara Subramanian, R. Prakash Babu, R. Dhamodharan. *Macromolecules* **41** (2008), 262–265.
- [3] P. V. Mendonça, A. C. Serra, J. F.J. Coelho, A. V. Popov, T. Guliashvili. *European Polymer Journal*. **47** (2011), 1460–1466.
- [4] T. Sarbu, T. Pintauer, B. McKenzie, K. Matyjaszewsk. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **40** (2002), 3153–3160.
- [5] J. Tom, B. Hornby, A. West, S. Harrison, S. Perrier. *Polymer Chemistry* **1** (2010), 420-422.



Estudio de complejos polielectrolito- surfactante

A. N. Pardini

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) -
(CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

alejopardini@gmail.com

Director: J. I. Amalvy

Área Materiales Poliméricos - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CCT
La Plata CONICET) Av. 52 entre 121 y 122 (1900), La Plata, Argentina.

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) -
(CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

Los complejos polielectrolitos-surfactantes exhiben características conformacionales estructurales y dinámicas muy diferentes a la de los componentes puros y poseen una gama de aplicaciones por lo cual han sido objetos de varios estudios. Por ejemplo en la industria se utilizan espumas y emulsiones que deben mantenerse estables durante tiempos prolongados; y los complejos polielectrolitos surfactantes han demostrado ser útiles para alcanzar dicha estabilidad deseada. En este trabajo se plantea el estudio de la formación del complejo polielectrolito-surfactante formado por un copolímero acrílico conteniendo el monómero funcional trimetilamonio etilmetacrilato (Eudragit E 100) y el surfactante dihexil sulfosuccinato de sodio (Aerosol MA-80 I), a partir de la medición de la variación de conductividad iónica, y turbidez. De forma complementaria se caracteriza el complejo formado por espectroscopia infrarroja (FTIR). Los resultados de turbidimetría muestran que el complejo polielectrolito-surfactante se forma cuando se alcanza una relación molar surfactante:polielectrolito de 2,8. Por encima de esta relación la turbidez disminuye, sugiriendo la desestabilización del complejo.

Palabras clave: polielectrolito, surfactante, aerosol MA-80 I, Eudragit.

Keywords: polyelectrolyte, surfactant, aerosol MA-80 I, Eudragit

1. Introducción

Los complejos polielectrolitos-surfactantes presentan diversas aplicaciones en la industria y se utilizan por ejemplo en la estabilización de espumas y emulsiones que deben mantenerse estables durante tiempos prolongados [1-3]. También se han propuesto en la preparación de electrodos selectivos [4] y otras industriales [5]. Los complejos polielectrolito-surfactante exhiben características conformacionales estructurales y dinámicas diversas y han sido motivo de múltiples trabajos [6-12].

En el presente trabajo se describe el estudio de la formación del complejo formado por un polielectrolito (polimetacrilato catiónico Eudragit E100) y el surfactante (Aerosol MA-80 I), empleando medidas de conductividad iónica y turbidez (absorbancia a 490 nm), mediante el agregado de una solución del surfactante a una solución del polielectrolito. Por último, se separó por filtración el complejo formado y se caracterizó por espectroscopia FTIR.

2. Metodología

2.1 Preparación de soluciones

2.1.1 Preparación del polielectrolito.

La preparación de la solución del polielectrolito se realizó pesando 482 mg de Eudragit E100, el que se disolvió en un vaso de precipitados de 500 ml conteniendo una solución acuosa a pH 5. Se dejó

agitando la solución durante una hora, y luego se llevó a volumen en un matraz de 1000 ml, siendo la concentración final de polielectrolito de 482 ppm.

2.1.2 Preparación surfactante.

Para preparar las soluciones de Aerosol MA 80-I se pesaron 14,4 g. del surfactante en un vaso de precipitados de 500 ml al que se le agregó agua destilada. Luego se mezcló y homogeneizó por agitación magnética durante una hora. Por último se llevó a volumen en un matraz de 500 ml, obteniéndose una concentración final de 100 mM. Las soluciones de 50 mM y 10 mM se realizaron por dilución de la solución 100 mM con agua destilada.

2.1.3 Formación del complejo

La formación del complejo polielectrolito-surfactante se estudió agregando pequeñas alícuotas de la solución del surfactante a 25°C con agitación constante empleando un agitador y buzo magnéticos. Entre cada agregado se esperaba a que la solución tuviera conductividad y absorbancia constantes, para luego agregar la siguiente alícuota.

2.1.4 Preparación del complejo para FTIR

Con la información de las medidas dinámicas de absorbancia para las distintas soluciones de surfactante, se preparó una solución de polielectrolito-

surfactante, usando la relación molar correspondiente al máximo punto de absorbancia. Luego se filtró y lavó con agua destilada y se dejó secando en estufa durante un día. A partir del sólido obtenido se prepararon pastillas con KBr espectroscópico para obtener el espectro FTIR.

2.2 Mediciones

2.2.1 Conductividad iónica

Las medidas de conductividad iónica se determinaron empleando un conductímetro Consort C381 a 25° C.

2.2.2 Medida de turbidez

La turbidez se determinó midiendo la absorbancia a 490 nm empleando un espectrofotómetro Nicolet Genesis 10 con celdas de vidrio óptico.

2.2.3 Espectroscopia FTIR

El espectro FTIR en modo de transmisión se obtuvo utilizando un espectrómetro FTIR Nicolet 380, con 64 barridos entre 4000 y 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. El procesamiento de los espectros se realizó utilizando el software EZ Omnic.

3. Resultados y Discusión

3.1 Conductividad

En la Figura 1 puede observarse, como era de esperar, el aumento de la conductividad iónica a medida que aumenta la relación molar r (surfactante/polielectrolito). Se observa también el cambio de pendiente a medida que aumenta la concentración de la solución del surfactante.

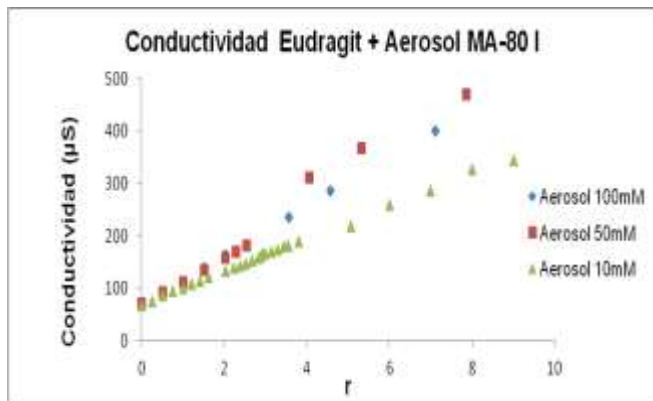


Figura 1. Curvas de conductividad iónica de la solución de Eudragit a pH 5 y 25 °C, para distintas concentraciones de surfactante en función de la relación molar r (surfactante/polielectrolito).

Para la concentración 10 mM y 100 mM la pendiente parece no cambiar con el agregado de surfactante, pero para 50 mM se produce un cambio de pendiente que puede estimarse a r ~ 3. Este comportamiento puede deberse a una competencia entre la cinética y la termodinámica, lo que indicaría que la medida dinámica de la conductividad, no es sensible en este caso (ver punto 3.2).

3.2 Absorbancia/Turbidez

En la Figura 2 se muestran las medidas de absorbancia de la solución a 490 nm a medida que aumenta la relación molar r (surfactante/polielectrolito).

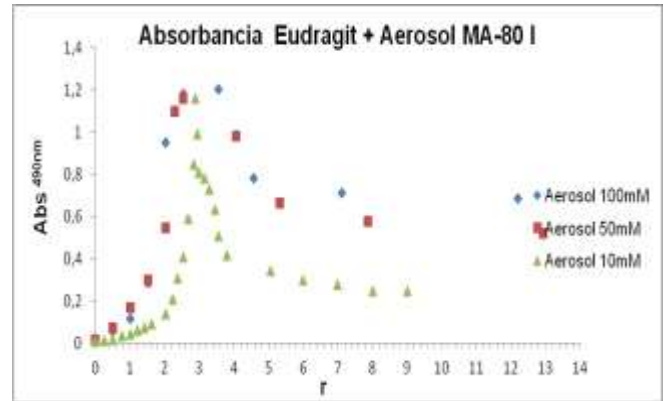


Figura 2. Absorbancia a 490 nm de la solución de Eudragit a pH 5 y 25 °C, para distintas concentraciones de surfactante en función de la relación molar r (surfactante/polielectrolito).

Se puede apreciar que la turbidez va aumentando a medida que la absorbancia aumenta, alcanzado un máximo para un valor de 2,8 para las tres diluciones de surfactante, independientemente de su concentración. Luego de este valor, se observa que el agregado de alícuotas adicionales de surfactante conducen a una disminución en la absorbancia de la solución, lo que sugiere que se produce una desestabilización del complejo por encima de esa relación molar.

3.3 Espectroscopia FTIR

En la Figura 3 se muestran los espectros de Eudragit E100 (Eu.), Aerosol MA 80 I (Aer.) y del complejo polielectrolito-surfactante (compl.)

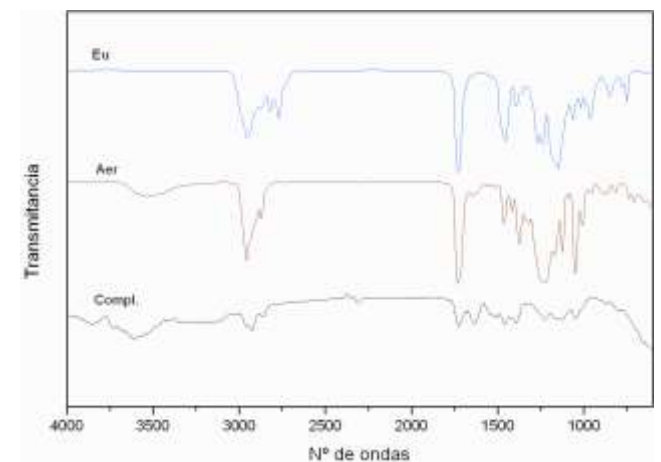


Figura 3. Espectroscopia FTIR de Eudragit E100 (Eu.), del surfactante (Aer.) y del complejo polielectrolito-surfactante (Compl.)

En la Figura 4 se observa la estructura del polímero neutro y del surfactante.

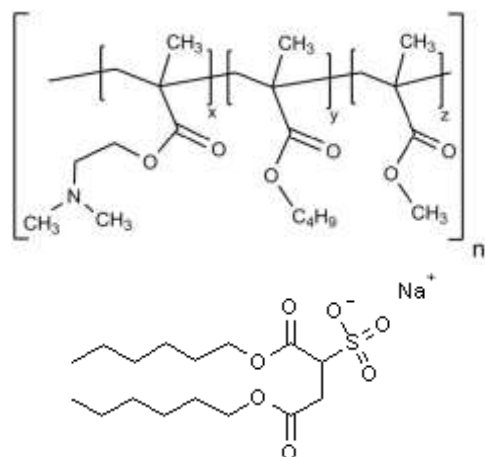


Figura 4. Estructuras químicas de Eudragit (arriba) y Aerosol MA 80-I (abajo).

Cuando se acidifica el medio a pH 5, se produce la protonación del grupo amino según se indica en la Figura 5, lo que le confiere el carácter de policación.

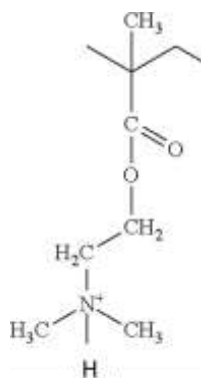


Figura 5. Protonación del grupo amino de Eudragit.

El espectro de Eudragit E100 muestra un pico característico a 1728 cm^{-1} asociado al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ y a 1147 cm^{-1} del estiramiento $\text{C}-\text{O}$, ambos del grupo éster. El Aerosol MA 80-I presenta una banda a 1728 cm^{-1} asociada a los grupos $\text{C}=\text{O}$ y bandas a 1213 y 1043 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos anti-simétricos y simétricos respectivamente, del grupo SO_3 de la cabeza polar del surfactante. En el espectro del complejo se observa una única banda a 1726 cm^{-1} asociada al estiramiento $\text{C}=\text{O}$. Este pequeño corrimiento indica que la interacción no los involucra, debido probablemente a impedimentos estéricos. Sin embargo en la región comprendida entre 1150 y 1000 cm^{-1} se observan cambios importantes, lo que indica que la interacción se hace a través de los grupos $-\text{SO}_3^-$ y los grupos aminos protonados (ver Figura 5). Se está trabajando para establecer un modelo que permita explicar lo observado experimentalmente.

4. Conclusiones

Se estudió la formación del complejo entre un polímero catiónico y un surfactante y se caracterizó mediante FTIR. Se observaron cambios importantes en este último como consecuencia de la interacción por la formación del complejo.

Agradecimientos

A la ANPCyT (PICT 2011 – 0238) y a la CICIPBA.

Referencias

- [1] J. Argillier, S. Zeilinger, P. Roche. *Oil Gas Sci. Tech. - Rev. IFP*, **64** (2009), 597-605.
- [2] A. Pinotti, A. Bevilacqua, N. Zaritzky. *J. Food Eng.* **32** (1997), 69-81.
- [3] J. Desbrieres, C. Bousquet, V. Babak. *Cellulose Chem. Technol.* **44** (2010), 395-406.
- [4] I. Zorin, T. Scherbinina, P. Fetin, I. Makarov, A. Bilibin. *Talanta* **130** (2014), 177–181.
- [5] E. Goddard. *Colloids Surf.* **19** (1986), 301-29
- [6] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg., B. Lindman *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley and Sons (ed). 2da. edición (2002).
- [7] K. Hayakawa, J. Kwak. *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 3866-3870.
- [8] K. Hayakawa, J. Kwak. *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 506-509.
- [9] A. Thünemann, K. Lochhaas. *Langmuir* **15** (1999), 4867-4874.
- [10] E. Ponomarenko, A. Waddon, D. Tirell, W. MacKnight. *Langmuir* **12** (1996), 2169-2172.
- [11] A. Thünemann. *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002), 1473-1572.
- [12] C. von Ferber, H. Löwen. *Faraday Discuss.* **128** (2005), 389-405.

Efectos de la composición y el procesamiento sobre las propiedades de espumas de polietileno.

M. Bracone

INTEMA-CONICET. Mar del Plata, Argentina.

melina.bracone@fi.mdp.edu.ar

Directores: V. Alvarez, L. Ludueña.
INTEMA-CONICET. Mar del Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: M. P. Guaras, M. Jofré, M. Lanfranconi.
INTEMA-CONICET. Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Polímeros.

Resumen

Mantener la cadena de frío durante procesos de transporte de vacunas es fundamental para evitar la pérdida de capacidad inmunizante, la cual es acumulativa, irreversible y se incrementa con el tiempo de exposición. En la actualidad, para mantener la cadena de frío se utilizan cajas térmicas, generalmente, fabricadas con poliestireno expandido o poliuretano. Sin embargo, se están buscando alternativas más amigables con el ambiente para el reemplazo de dichas cajas. Una posibilidad es utilizar espumas de polietileno (pe) que son aptas para la fabricación de cajas isotérmicas para transporte de vacunas y resultan más económicas y más convenientes ecológicamente ya que la producción de poliestireno expandido involucra el uso de sustancias cancerígenas como el benceno, estireno y 1,3-butadieno. En el presente trabajo se estudia el efecto de la formulación y procesamiento sobre las propiedades tales como la densidad de espumas de polietileno. Para la fabricación de las mismas se utilizó azodicarbonamida (az) como agente espumante, Irganox (irg) como agente antioxidante y PE-g-MAH como agente compatibilizante. Se varió el tiempo de espumado a una temperatura de 200 °C y se utilizaron diferentes proporciones de cada uno de los componentes. Se estudió el efecto de cada uno de los parámetros sobre la densidad de la espuma.

Palabras clave: polietileno, azodicarbonamida, compatibilizante.

Keywords: polyethylene, azodicarbonamide, compatibilizer.

1. Introducción

Hoy en día, el transporte de vacunas, medicamentos y agentes biológicos presenta desafíos aún sin solución. En algunos casos los traslados pueden ser de miles de kilómetros exponiendo al producto a cambios significativos en las condiciones climáticas externas. Las vacunas deben permanecer en un rango de temperatura entre 2 y 8 °C durante su traslado. La vacuna pierde su eficacia a temperaturas mayores a 8 °C. Cuanto más alta es la temperatura de la vacuna, menor es el tiempo necesario para que no cumpla su función. Por otro lado, resulta aún más peligroso que la vacuna alcance temperaturas inferiores a 2 °C ya que se forman cristales que rompen la pared celular del organismo biológico ocasionando reacciones locales severas, como abscesos, además de que la vacuna pierde su eficacia. En la Fig. 1 se muestra el principio físico mediante el cual se logra mantener a estos productos en dicha franja térmica en casos donde la temperatura del ambiente es mayor a la temperatura máxima permisible (8 °C) [1].

El calor Q_1 que se transfiere desde el ambiente externo al interior del envase es absorbido por los sumideros "2". Estos sumideros son acumuladores de frío en cuyo interior contienen agua congelada que se encuentra a -20 °C al momento embalar las vacunas.

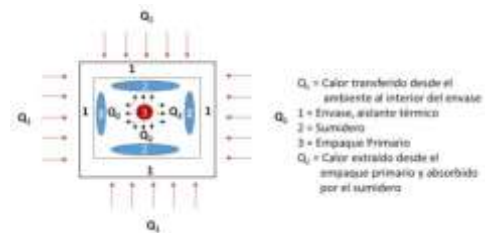


Figura 1. Principio físico para la conservación térmica de vacunas.

Cuando el sumidero absorbe el calor externo necesario para que la temperatura del agua congelada alcance 0°C, comienza a producirse la fusión del hielo y se aprovecha el calor latente de fusión del agua para seguir absorbiendo calor externo sin superar 0°C hasta que se completa el cambio de estado. Este sistema permite que la vacuna no supere la temperatura máxima de 8°C durante un tiempo determinado que va a depender de las condiciones ambientales y del material aislante "1". Generalmente se utiliza poliestireno expandido como aislante cuyo espesor se diseña dependiendo de los tiempos de traslado y de las condiciones ambientales.

El calor Q_2 es el que absorbe el sumidero (inicialmente a -20 °C) desde el empaque primario (inicialmente a 5 °C). Este fenómeno es el causante de que durante los primeros momentos del embalaje

la temperatura del empaque primario pueda alcanzar temperaturas inferiores a 2 °C causando los inconvenientes antes mencionados. Para minimizar el calor Q2, se colocan los sumideros dentro de espumas flexibles de polietileno.

El balance entre el calor absorbido y cedido por el empaque primario hace que se logre mantener su temperatura dentro de los rangos establecidos [2].

En la actualidad, la mayor parte de las cajas térmicas para el transporte de vacunas están fabricadas de poliestireno expandido. Sin embargo, este material presenta numerosos inconvenientes para ser utilizado en esta aplicación:

* Elevados costos de traslado hacia los productores de vacunas, producto de la relación volumen/peso de las cajas de poliestireno expandido. La Figura 2 muestra dos ejemplos de cajas para embalaje de productos: a) poliestireno expandido para el transporte de vacunas; b) cartón corrugado.



Figura 2 a).

Figura 2 b).

* Contaminación ambiental: la producción de poliestireno expandido involucra el uso de sustancias cancerígenas como el benceno, estireno y 1,3-butadieno y si es quemado al aire libre, se libera una vez más estireno e hidrocarburos tóxicos, generándose cloruro de hidrógeno, clorofluorocarbonos (CFC's) y dioxinas.

* Gastos de logística, una vez embaladas las vacunas, los laboratorios productores tercerizan la logística pagando seguros elevados que están directamente relacionados con la inflamabilidad y toxicidad del producto.

Es por todo ello que se busca remplazarlas por otros materiales siendo uno de ellos las espumas de polietileno.[3][4][5]

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto de la formulación y procesamiento sobre las propiedades tales como densidad de espumas de polietileno. Para la fabricación de las mismas se utilizó azodicarbonamida como agente espumante, Irganox como agente antioxidante y PE-g-MAH como agente compatibilizante. Se varió el tiempo de espumado a una temperatura de 200 °C y se utilizaron diferentes proporciones de cada uno de los componentes. Se estudió el efecto de cada uno de los parámetros sobre la densidad de la espuma.

2. Metodología

Este proceso de fabricación de espumas de polietileno se basa en el mezclado en fundido del polietileno con su correspondiente agente espumante y aditivos para la fabricación de láminas que serán luego espumadas dentro de moldes a temperaturas superiores a las del proceso de mezclado [6].

2.1 Metodología





Para la fabricación de espumas de polietileno se utilizó azodicarbonamida como agente espumante, Irganox como agente antioxidante y PE-g-MAH como agente compatibilizante. Se varió el tiempo de espumado (10, 20, 30 y 40 minutos) a una temperatura de 200 °C y se utilizaron diferentes proporciones de cada uno de los componentes. Se fabricaron 4 muestras de polietileno con 10% de agente espumante (1 con 0,1% de antioxidante, 1 con 5% de compatibilizante y otra con ambos: 0,1% de antioxidante y 5% de compatibilizante) y 4 muestras de polietileno con 5% de agente espumante (1 con 0,1% de antioxidante, 1 con 5% de compatibilizante y otra con ambos: 0,1% de antioxidante y 5% de compatibilizante).

La densidad de las espumas se determinó utilizando una balanza analítica Ohaus Pioneer P214 y un kit de determinación de densidad Ohaus compatible con dicha balanza, mientras que los diámetros de burbujas en sentido horizontal y vertical se determinaron a partir de las imágenes obtenidas con una cámara digital Nikon D3100 y luego utilizando el software Image Pro-Plus.

3. Resultados





Las Tablas 1 a 4 muestran los aspectos físicos de las espumas de polietileno, su densidad y las dimensiones de las burbujas en relación con su composición y al tiempo de espumado.

Tabla 1. Características de las espumas de: 5% Azodicarbonamida + 5% PE-g-MAH+ *pe*

Tiempo de espumado a 200 °C	Aspecto físico	Características
10 minutos		$\delta = 0.271$ DH = 700±100 DV = 700±100
20 minutos		$\delta = 0.343$ DH = 2900±800 DV = 2200±800
30 minutos		$\delta = 0.251$ DH = 2500±700 DV = 3000±700
40 minutos		$\delta = 0.303$ DH = 3300±800 DV = 3600±1000





δ = densidad (g/cm³), DH = diámetro de burbuja horizontal (μm); DO = diámetro de burbuja vertical (μm)

Tabla 2. Características de las espumas de:
5% Azodicarbonamida + 0,1%irg + pe

Tiempo de espumado a 200 °C	Aspecto físico	Características
10 minutos		$\delta = 0.139$ DH = 1100±400 DV = 1400±400
20 minutos		$\delta = 0.140$ DH = 2600±1000 DV = 2900±1000
30 minutos		$\delta = 0.157$ DH = 3400±1000 DV = 3600±900
40 minutos		$\delta = 0.180$ DH = 3300±800 DV = 3600±1000

δ = densidad (g/cm³), DH = diámetro de burbuja horizontal (μ m); DO = diámetro de burbuja vertical (μ m)





Tabla 3. Características de las espumas de:
5% Azodicarbonamida + 5% PE-g-MAH
+0,1%irg + pe

Tiempo de espumado a 200°C	Aspecto físico	Características
10 minutos		$\delta = 0.177$ DH = 600±100 DV = 700±100
20 minutos		$\delta = 0.165$ DH = 3500±1200 DV = 3100±1000
30 minutos		$\delta = 0.296$ DH = 5500±1900 DV = 5100±1800
40 minutos		$\delta = 0.407$ DH = 6500±3000 DV = 6500±2500

δ = densidad (g/cm³), DH = diámetro de burbuja horizontal (μ m); DO = diámetro de burbuja vertical (μ m)

Tabla 4. Características de las espumas de:

5% Azodicarbonamida + pe

Tiempo de espumado a 200°C	Aspecto físico	Características
10 minutos		$\delta = 0.143$ DH = 700±100 DV = 800±200
20 minutos		$\delta = 0.151$ DH = 3600±1000 DV = 4400±900
30 minutos		$\delta = 0.216$ DH = 5400±1700 DV = 5000±1700
40 minutos		$\delta = 0.335$ DH = 5400±1200 DV = 5900±1900

δ = densidad (g/cm³), DH = diámetro de burbuja horizontal (μ m); DO = diámetro de burbuja vertical (μ m)

En general, pudo verse que tanto el tamaño de burbujas como la densidad de la espuma aumentaron cuando el tiempo de espumado fue mayor. Para las espumas producidas con 10% de agente espumante Azodicarbonamida no se obtuvieron resultados positivos, como se puede ver en las Tablas 5 a 8.

Tabla 5. Características de las espumas de:
10% Azodicarbonamida + 5% PE-g-MAH + pe




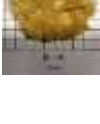
Tiempo de espumado a 200°C	Imagen
10 minutos	
20 minutos	
30 minutos	
40 minutos	

Tabla 6. Características de las espumas de:
10%azodicarbonamida +0.1irg+pe





Tiempo de espumado a 200°C	Imagen
10 minutos	
20 minutos	
30 minutos	
40 minutos	

Tabla 7. Características de las espumas de:
10% Az + 5% PE-g-MAH +0.1%irg + pe









Tiempo de espumado a 200°C	Imagen
10 minutos	
20 minutos	
30 minutos	
40 minutos	

Tabla 8. Características de las espumas de:
10%azodicarbonamida +pe

Tiempo de espumado a 200°C	Imagen
10 minutos	
20 minutos	
30 minutos	
40 minutos	

Por otra parte, se observaron diferencias entre las espumas compuestas por un 5% de agente espumante y las compuestas por un 10% de agente espumante.

Esta composición, con 10% de az, no favorece el proceso de espumado, para un tiempo de 10 minutos, no se logra un espumado adecuado, y si lo somete más tiempo, el producto se quema. Esto se pudo observar en presencia y ausencia del agente antioxidante, irg, y también al utilizar el agente compatibilizante, pe-g-mah. A medida que el tiempo de espumado aumenta, los resultados son aún peores.

4. Conclusiones

Durante este proyecto se obtuvieron espumas de polietileno a partir de diferentes formulaciones y tiempos de espumado.

El proceso propuesto en este trabajo no involucra ninguno de los reactivos nocivos utilizados en la producción de poliestireno expandido ni tampoco involucra nuevos agentes nocivos en el proceso de espumado.

Además, estas espumas podrán ser recicladas y reutilizadas. Actualmente se están estudiando las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas desarrolladas.

Como trabajo a futuro se plantea que la incorporación de nanoarcillas al sistema será uno de los factores a estudiar fundamentales del proyecto para la disminución de la flamabilidad, la mejora de la resistencia y rigidez y la disminución de la absorción de agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) y a la Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología Argentina por su apoyo económico.

Referencias

- [1] A. González, MA. Álvarez García. *Transporte, conservación y almacenamiento de las vacunas. Manual de la AEP 2012* 5ta. edición (2012), 23-40.
- [2] P. Ortega, P. Astasio. *Problemática de la ruptura de la cadena del frío: congelación y calentamiento*. De Juanes JR (ed), (2005).
- [3] O. Almanza, M. Rodríguez, J. Saja. *Polymer International* **53** (2004), 2038–2044.
- [4] R. Skochdopole, L. Rubens. *Journal of Cellular Plastics* (1965), 91-96.
- [5] Y. Zhang, D. Rodriguez, A. Ait Kadi. *Polymer and foam characterization* **90** (2003), 2111–2119.
- [6] S. Lee, C. Park, N. Ramesh. *Polymeric foams* Taylor and Francis (ed), (2005).



Estudio de biocompatibilidad de membranas de poli- ϵ -caprolactona (PCL) y estroncio (Sr) con aplicación en ingeniería de tejido óseo

M. L. Torres

Laboratorio de Investigaciones en Osteopatías y Metabolismo Mineral (LIOMM), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Buenos Aires, Argentina.

torresmaluz@gmail.com

Director: J. M. Fernández

Laboratorio de Investigaciones en Osteopatías y Metabolismo Mineral (LIOMM), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Polímeros

Resumen

Ingeniería de Tejido Óseo (ITO) nace para superar las dificultades asociadas a los tratamientos actuales utilizados para en distintos trastornos óseos. Esta ciencia interdisciplinaria se basa en la utilización de matrices que actúan como soportes para asistir la proliferación, diferenciación y biosíntesis celular; es decir, actuar de forma similar a la matriz extracelular biológica. En este trabajo desarrollamos matrices poliméricas de PCL con Sr que promoverán la regeneración ósea y además podrán actuar como sistema de liberación de drogas. Los resultados demostraron que no se obtuvo sistema de liberación de Sr y que la incorporación de 1%Sr favoreció tanto la proliferación de Células Progenitoras de Médula Ósea (CPMO) como la actividad de Fosfatasa Alcalina (ALP), al contrario del agregado de 5%Sr. Además, la producción de Óxido Nítrico (NO) demostró la toxicidad de las membranas de PCL+5%Sr, no así de las de PCL+1%Sr y PCL.

Palabras clave: estroncio, biocompatibilidad, células mesenquimales, ingeniería de tejido óseo.

Keywords: strontium, biocompatibility, stem cells, bone tissue engineering.

1. Introducción

Existen diversas situaciones de la práctica clínica en donde el tejido óseo dañado no puede autorepararse, como es el caso de tumores o fracturas. Las terapias convencionales para estos casos involucran métodos que poseen desventajas como ser la baja osteointegración, fatigas y desgastes de los implantes metálicos y la escasez y transmisión de enfermedades por parte de los de injertos. La Ingeniería de Tejido Óseo (ITO) nace para superar estas dificultades utilizando distintos materiales para guiar la regeneración del tejido [1]. Poli ϵ -caprolactona (PCL) es un poliéster biodegradable muy utilizado en ITO [2]. Estudios han demostrado que Estroncio (Sr) aumenta la actividad osteoblástica e inhibe la actividad osteoclástica [3]. El objetivo de este trabajo fue desarrollar matrices poliméricas utilizando PCL y Sr que permitieran la regeneración ósea y además pudiera actuar como un sistema de liberación de drogas.

2. Metodología

2. 1. Desarrollo de Matrices

El polímero PCL fue obtenido comercialmente de Sigma-Aldrich y tiene un peso molecular promedio (MW) e índice de polidispersidad (IP) de 65 kg/mol y 1,53 respectivamente, según lo indicado por el fabricante.

El estroncio fue agregado a los soportes en forma de sales de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este fue obtenido

comercialmente de Sigma-Aldrich, posee un peso molecular de 266.62 kg/mol y una densidad de 3g/mL (25°C).

Las membranas (PCL sin Sr, PCL+1% p/p de Sr respecto de la cantidad de PCL total y PCL+5% p/p de Sr respecto de la cantidad de PCL total) fueron obtenidas por el método de Solvent Casting. Básicamente el polímero, junto con la sal de SrCl_2 , fue disuelto en cloroformo y vertidos en una placa de petri, permitiendo la evaporación del solvente hasta alcanzar peso constante. Cada membrana con Sr Para realizar ensayos con células, las matrices fueron esterilizadas por exposición a luz UV, previa inmersión en alcohol etílico 70%.

2. 1. 1 Observación microscópica de Matrices

La topografía de las membranas obtenidas fue estudiada con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Phillips 505, con una aceleración de voltaje de 20 kV.

2. 2. Liberación de Sr

Para evaluar si las membranas actúan como un sistema de liberación de estroncio, las mismas se incubaron en 1mL de Medio de Eagle modificado por Dulbecco (DMEM) con 10% Suero Fetal Bovino (SFB) a 37°C en atmósfera con 5% de CO_2 y humedad controlada. Se recolectó el medio a distintos tiempos durante 14 días y se midió la concentración de Sr liberado mediante un espectrofotómetro de llama.

2. 3 Cultivos Celulares

2. 3. 1 CPMO

Las células progenitoras de médula ósea (CPMO) se obtuvieron a partir de aspirados de médula ósea (tibia y/o fémur) de ratas Sprague Dowley. Estas fueron cultivadas en medio DMEM-10% SFB con penicilina y estreptomina a 37°C con 5% CO₂ hasta alcanzar confluencia. Luego de este periodo, las células se tripsinizaron para ser sembradas sobre las membranas.

2. 3. 2. RAW 264.7

Los macrófagos RAW 264.7 fueron cultivados en medio DMEM sin rojo de fenol suplementado con 10% de SFB, 100 U/mL de penicilina y µg/mL de estreptomina a 37°C en una atmósfera de 5% CO₂. Las células fueron sembradas en frascos de 75cm² y sub-cultivadas usando Buffer Fosfato Salido con ácido etilén diamín tetracético (PBS-EDTA) [4]. Este tipo celular es derivado de macrófagos de ratón (*Mus musculus*), establecida a partir de un tumor inducido por el virus de leucemia Abselon. Expresa distintos marcadores de actividad celular, como síntesis de interleuquinas, producción de óxido nítrico (NO), expresión de óxido nítrico sintasas (NOS) ante sustancias tóxicas [5]. Por estas características constituyen un excelente modelo para estudios de citotoxicidad de distintas sustancias sobre sistemas biológicos.

2. 4. Biocompatibilidad

2. 4. 1. Estudio de adhesión y proliferación

Las CPMO fueron sembradas sobre las membranas e incubadas durante distintos tiempos: 2hs para evaluar adhesión; 24, 48 y 96hs para estudiar proliferación. Para estos ensayos se utilizó el método de reducción metabólica de bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5 difeniltetrazol (MTT). Las células con respiración activa convierten el MTT en un compuesto coloreado insoluble, azul formazán, que es detectado a 570nm luego de la lisis celular y disolución con dimetilsulfóxido (DMSO).

2. 4. 1. Diferenciación Osteogénica de CPMO

Con el objetivo de inducir la diferenciación osteoblástica, CPMO fueron cultivadas sobre las membranas en presencia de DMEM-10% SFB suplementado con ácido ascórbico y β-glicerolfosfato. Este medio fue cambiado cada 3 días durante 14 días. Al final del proceso, la diferenciación osteoblástica fue evaluada midiendo la actividad de la enzima fosfatasa alcalina (ALP) y la producción de colágeno tipo 1 (COL1).

2. 5. Estudios de Citotoxicidad

Para realizar la medición de NO en cultivos con macrófagos RAW 264.7 crecidos sobre las matrices, se utilizó el método de Griess. Se cultivaron dichas células en medio DMEM-SFB 10% sin rojo de fenol durante distintos tiempos de incubación. Al cabo de estos periodos, se recolectó el medio de cultivo y se midió la cantidad de nitrito liberado por las células

utilizando un espectrofotómetro a una longitud de 548nm.

Con el objetivo de observar la morfología celular de los macrófagos RAW 264.7 en las distintas membranas se procedió a teñirlas con Giemsa. Para ello procedimos a lavar los scaffolds con PBS 1X. En el segundo paso se utilizó metanol durante 5 minutos para fijar las células y luego se las tiñó con el colorante durante otros 5 minutos. Después eliminar los restos de Giemsa con agua destilada se procedió a la observación de las células con un microscopio óptico.

2. 1. Estadística

Los datos se presentaron como promedio ± SEM. Las diferencias entre los grupos analizaron estadísticamente mediante el test ANOVA con el método post hoc, Tukey. Se consideró una significancia estadística de 0,05(p<0,05).

3. Resultados y Discusión

Con el fin de conocer la topografía de las membranas obtenidas, estas fueron observadas utilizando el microscopio electrónico de barrido (MEB). En la figura 1 se observan fotografías de la superficie de las tres membranas. El soporte de PCL posee una superficie homogénea con la presencia de estructuras cristalinas con forma de esferulitas (observadas a menor aumento).

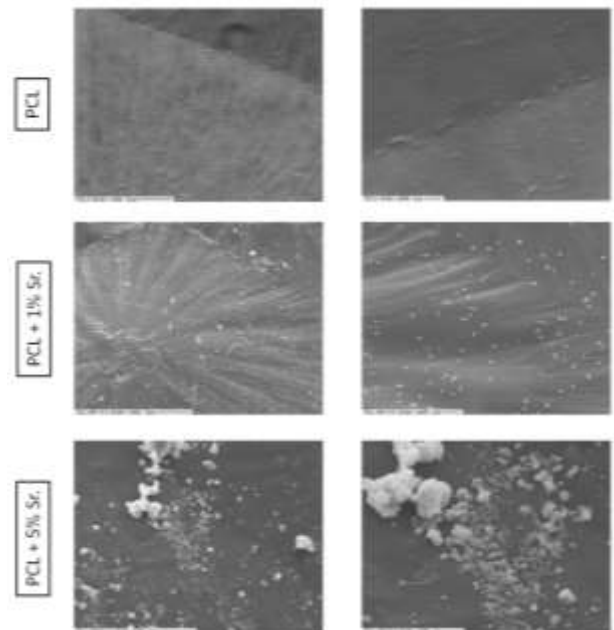


Figura 1. MEB de PCL, PCL + 1% Sr y PCL + 5% Sr a 1000X (columna Izq) y 2500X (columna Der.)

Las películas de PCL + 1% Sr muestran una superficie muy similar a PCL pero, además, se observa una gran dispersión de partículas de estroncio a lo largo de toda la membrana. Por el contrario, scaffolds de PCL + 5% Sr mostraron conglomerados de estroncio en sectores particulares sin la correcta distribución a lo largo de toda la superficie. La concentración de estroncio en la matriz que contiene 5% es 5 veces mayor que la de

1%, sin embargo, en las figuras tomadas en el MEB, esta relación parece ser mucho mayor. Es probable que esto se deba a que el volumen de la membrana puede estar saturado de estroncio a bajas concentraciones, dejando expuesto en la superficie de las mismas el resto.

Al analizar la liberación de estroncio observamos que existe un pico de concentración luego del segundo día de cultivo para la membrana con 5% de Sr (figura 2). Es posible que este se deba Sr pobremente incorporado sobre la membrana, como se observa en la figura 1. Con respecto a la concentración del elemento liberado al medio, observamos que este es liberado pobremente. En otros trabajos [6], demostramos que la concentración óptima de Sr²⁺ en las células es de 0,1mM; sin embargo, la concentración más alta de Sr detectada en el medio de cultivo en este trabajo fue de 0,003 mM (PCL + 5% Sr en el segundo día de incubación), siendo esta concentración solo el 3% de la concentración óptima (0,1 mM), aunque la concentración en el microentorno celular podría ser considerablemente mayor.

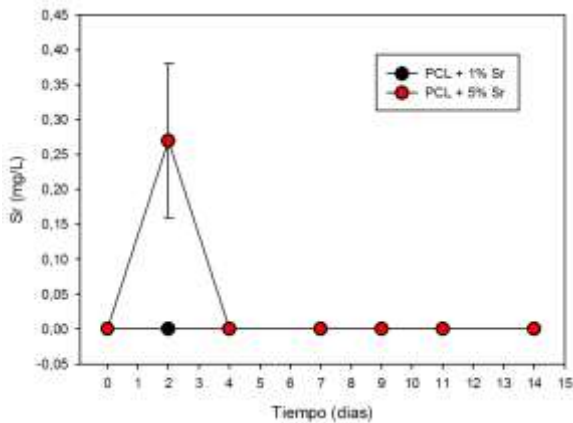


Figura 2. Liberación de estroncio desde las membranas al medio de cultivo.

Al estudiar la proliferación de las CPMO luego de 4 días, no se detectaron diferencias significativas en la proliferación de las células en ninguna de las membranas en los primeros 3 días, sin embargo, luego de 96hs de incubación, puede observarse de forma clara que los scaffolds de PCL y PCL + 5% Sr proliferaron un 67% y 77% menos ($p < 0.001$) que el soporte de PCL + 1% Sr, respectivamente. Además, en este mismo tiempo, la proliferación de las células sobre PCL fue significativamente mayor ($p < 0.05$) respecto a PCL + 5% Sr.

Con el fin de evaluar cómo afectan las membranas desarrolladas en este trabajo sobre la diferenciación osteogénica, analizamos la expresión de dos marcadores de diferenciación osteoblástica de las células en las distintas matrices: la síntesis de colágeno tipo 1 (COL1) y la actividad de la enzima fosfatasa alcalina (APL). Los resultados demostraron que, después de 14 días de cultivo en presencia de β -glicerol fosfato y ácido ascórbico, la actividad de APL en las células crecidas sobre membranas de PCL + 1% Sr ha aumentado en aquellas células crecidas sobre PCL ($\$$: $p < 0.05$ vs. PCL + 1% Sr) sin embargo,

esta actividad ha disminuido en aquellas células crecidas sobre PCL + 5% Sr ($\#$: $p < 0.01$ vs. PCL) respecto a PCL y PCL + 1% Sr ($\&$: $p < 0.001$ vs. PCL + 5% Sr) (figura 4). Si bien, no se produjo liberación de Sr al medio de cultivo, la concentración de Sr en el microentorno celular en las membranas con 1% Sr, induce un aumento de la actividad enzimática mientras que en las membranas con 5% de Sr disminuye la actividad. Esto puede deberse al efecto directo del Sr sobre la ALP tal como hemos demostrado en otro trabajo [7], obteniéndose así, una concentración de Sr en el microentorno celular que favorezca en forma directa la actividad de la enzima cuando se agrega 1% Sr a la membrana, pero inhibitorio con el agregado de 5% Sr.

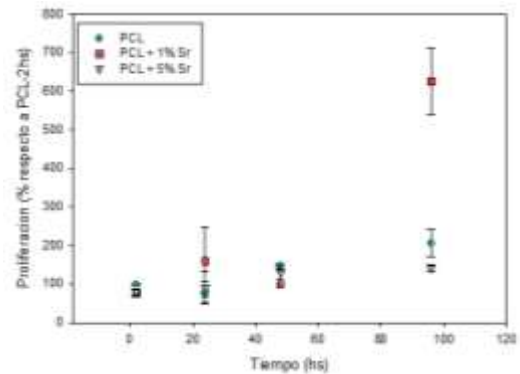


Figura 3. Proliferación de CPMO en las membranas.

En cuanto a la producción de colágeno tipo 1 por las células, no hubo diferencia significativa en este parámetro sobre PCL y PCL + 1% Sr, pero si entre PCL + 1% Sr y PCL + 5% Sr ($\$$: $p < 0,05$ vs. PCL + 1% Sr). La disminución de este marcador osteogénico puede deberse a un efecto tóxico del Sr sobre la célula.

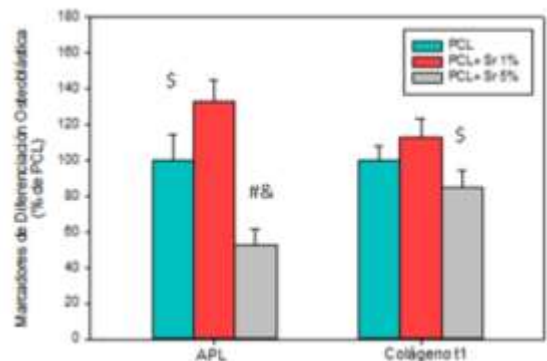


Figura 4. Actividad de Fosfatasa Alcalina y depósito de Colágeno tipo 1 en células cultivadas en medio osteogénico durante 14 días sobre las membranas.

Para evaluar la toxicidad de estas membranas (figura 5), analizamos la presencia de óxido nítrico (NO), uno de los marcadores de toxicidad liberados por las células macrofágicas. Tanto a 24 como a 48 y 72 hs de cultivo, la producción de NO por las células RAW 264.7 crecidas sobre las membranas de PCL + 5% Sr fue mayor ($\&$: $p < 0.001$) respecto a PCL y PCL + 1%

Sr. Por otro lado, no hubo diferencia significativa en la producción de NO de las células crecidas sobre las membranas de PCL + 1% Sr respecto a PCL luego de 24 y 48 hs de cultivo. No así, luego de 72 hs de cultivo, donde la liberación de NO fue significativamente menor (@: $p < 0.05$) en las células crecidas sobre PCL + 1% Sr respecto a PCL.

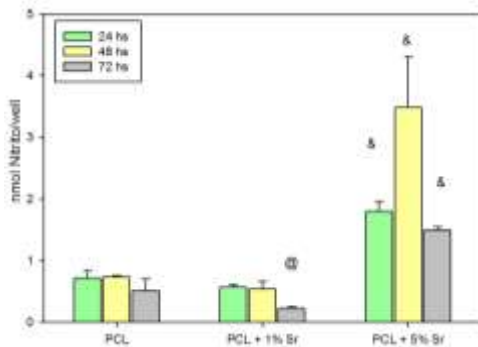


Figura 5. Liberación de NO al medio de cultivo por macrófagos RAW 264.7 crecidas sobre las membranas de PCL, PCL + 1% Sr y PCL + 5% Sr.

Las células RAW 264.7 no solo producen y liberan al NO al estar en contacto con sustancias tóxicas, sino también cambian de morfología. En trabajos previos [8] hemos demostrado que estas células pueden cambiar de morfología cuando se exponen a sustancias tóxicas como por ejemplo lipopolisacáridos. En la figura 6, se observa la morfología de las células RAW 264.7 crecidas durante 48 hs sobre las membranas teñidas con Giemsa. En las fotos, se puede ver como las células conservan su morfología redondeada típica con pocas extensiones cuando son crecidas sobre las membranas de PCL y PCL + 1% Sr. Sin embargo, esta morfología cambia a una forma expandida y con citoplasma vacuolado cuando se las cultiva sobre PCL + 5% Sr, sugiriendo la activación de las células.

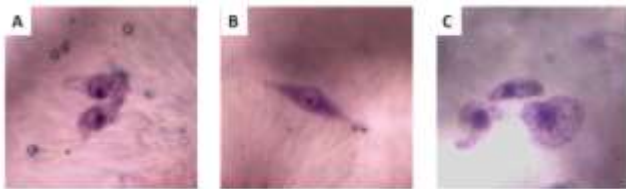


Figura 6. Morfología de los macrófagos RAW 264.7 crecidos sobre las membranas de PCL (A), PCL + 1% Sr (B) y PCL + 5% Sr (C) a 400X.

4. Conclusiones

Debido a los resultados obtenidos, observamos que no se obtuvo un sistema de liberación de Sr, siendo este retenido en la matriz polimérica al menos en el tiempo que duraron los ensayos. Sin embargo, la incorporación de 1% de Sr ha favorecido tanto la proliferación de las CPMO como la actividad de ALP, probablemente al estar en contacto las células con un microentorno favorable. Sin embargo, el agregado de 5% Sr demostró poseer un efecto inhibitorio tanto en la

proliferación como en la diferenciación de las células CPMO crecidas sobre ellas.

Por otro lado, la producción de NO por parte de las células RAW 264.7 y su morfología demostraron que la toxicidad de la membrana PCL + 5% Sr, no así las membranas de PCL y PCL + 1% Sr.

Nuestros resultados indican que la membrana de PCL + 1% Sr podría ser utilizada como implante óseo, aunque otros estudios deberían llevarse a cabo como ser producción de nódulos de mineral, expresión de RUNX-2 de las CPMO, determinación de citoquinas de las RAW 264.7 y ensayos in-vivo.

Referencias

- [1] R. Langer, J. Vacanti. *Science* **260** (1993), 920-926.
- [2] P.X Ma. *Materials Today*. **7(5)** (2004), 30-40.
- [3] E. Boanini, P. Torricelli, M. Fini. *J Mater Sci: Mater Med.* **22** (2011), 2079-2088.
- [4] M.S. Molinuevo, L. Schurman, A.D. McCarthy, A.M. Cortizo, M.J. Tolosa, M.V. Gangoiti, V. Arnol, C. Sedlinsky. *Journal of Bone and Mineral Research* **25** (2010), 211-221.
- [5] L.C. Denlinger, P.L. Fiset, K.A. Garis, G. Kwon, A. Vazquez-Torres, A.D. Simon, B. Nguyen, R.A. Proctor, P.J. Bertics, J.A. Corbett. *The Journal of Biological Chemistry* **271** (1996), 337.
- [6] J.M. Fernández, M.S. Molinuevo, C. Sedlinsky, L. Schurman, A.M. Cortizo, A.D. McCarthy. *Eur J Pharmacol.* **706** (2013), 41-47.
- [7] J.M. Fernández, M.S. Molinuevo, A.D. McCarthy, A.M. Cortizo. *Biometals* **27** (2014), 601-607.
- [8] J.M. Fernández, M.S. Cortizo, A.M. Cortizo. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering* **4** (2014), 227-234.



Análisis *post-mortem* de materiales refractarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ de uso siderúrgico

W. A. Calvo

División Cerámicos-INTEMA, Mar del Plata, Argentina.

acalvo@fi.mdp.edu.ar

Directora: A. G. Tomba Martinez
División Cerámicos-INTEMA, Mar del Plata, Argentina

Tópico: Cerámicos

Resumen

Los refractarios son materiales cerámicos estructurales usados en grandes volúmenes en procesos industriales donde prevalecen condiciones de elevadas temperaturas y medios corrosivos (metales fundidos, escorias líquidas, atmósferas agresivas), por lo que son esenciales en las industrias básicas, tales como la siderurgia, la petroquímica, la producción de metales no ferrosos, vidrio, cemento y cerámica, en las plantas de generación de energía, incineradoras de residuos, entre otras. La industria siderúrgica ocupa el primer lugar como consumidora de estos materiales. La creciente necesidad de incrementar la vida útil de los materiales refractarios y de reducir su impacto ambiental ha hecho fundamental el estudio de los mecanismos por los cuales estos materiales se degradan. Los materiales refractarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ (AMC) son altamente heterogéneos y consisten de agregados ligados entre sí por una matriz más fina y porosa. Los agregados otorgan la resistencia a la corrosión del material, mientras que la matriz es la zona más susceptible al ataque por escorias y gases. La incorporación de grafito a los materiales refractarios mejora su performance en servicio, aumentando su tenacidad, resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión por escorias. En el presente trabajo se realiza el estudio de la corrosión en un ladrillo AMC *post-mortem*, usado en el piso de una cuchara de acería, utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), y medidas de densidad y porosidad. Los resultados se comparan con los obtenidos en la caracterización del ladrillo virgen. Se observa la formación de nuevas fases que evidencian la interacción con la escoria durante el servicio del material, y se analizan posibles mecanismos de reacción mediante los cuales son formados.

Palabras clave: refractarios siderúrgicos, ladrillos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$, *post-mortem*, cerámicos

Keywords: refractory steelmaking, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ brick, *post-mortem*, ceramic.

1. Introducción

El consumo de materiales refractarios es una parte significativa en el costo de producción del acero. Las exigencias de menor costo y mayor vida útil de los materiales refractarios han hecho fundamental el desarrollo de estudios de carácter básico.

El desgaste de los materiales refractarios es un proceso gradual que se lleva a cabo en condiciones muy agresivas, siendo la corrosión uno de los principales factores, dependiendo de las condiciones de servicio. A su vez, la corrosión se puede llevar a cabo por el metal fundido, los gases de la atmósfera de trabajo y la escoria líquida. El estudio de las propiedades físicas y químicas del material es fundamental para la comprensión de los mecanismos de corrosión, así como la composición de la escoria y, en algunos casos, también de la atmósfera circundante.

En particular, los materiales de alúmina-magnesia-carbón (AMC), surgieron en reemplazo de otros refractarios y se usan fundamentalmente en ciertas zonas del revestimiento de las cucharas [1-3]. La presencia de Al_2O_3 en su composición los hace especialmente sensibles a la escoria, por lo que no se usan en contacto permanente con ella [4], aunque esto puede ocurrir en ciertas operaciones como el colado.

En este trabajo se estudia la corrosión en servicio de un ladrillo AMC *post-mortem* por comparación con un refractario virgen y es parte de una tesis de doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales. Esta metodología de análisis, sumada a estudios básicos a escala laboratorio, permite una mayor comprensión de los mecanismos de corrosión, en vista a mejorar el diseño de los ladrillos.

2. Metodología

El material para estudio, que consta de ladrillos AMC *post-mortem* y virgen, fue provisto por una empresa siderúrgica local. El material *post-mortem* fue obtenido del piso de una cuchara de acería después de la colada número 100. Durante el servicio, este ladrillo fue expuesto a temperaturas cercanas a 1700 °C.

Para el análisis del material *post-mortem* se realizó un corte perpendicular a la superficie de trabajo de una rodaja del ladrillo de aproximadamente 25 milímetros de espesor. A su vez, se realizaron tres cortes paralelos a la cara de trabajo del refractario, de aproximadamente 20 mm de espesor. De aquí resultaron cuatro probetas, denominadas PM1, PM2, PM3 y PM4, la primera de ellas conteniendo la cara de trabajo del ladrillo.

Por otra parte, la escoria analizada fue la que quedó de la última colada sobre la superficie de trabajo del

refractario. Se obtuvo una muestra del polvo raspando el ladrillo *post mortem*.

Con objeto de analizar el ataque del ladrillo por la escoria, se usaron varias técnicas sobre probetas y polvos del ladrillo virgen y aquéllas obtenidas del material *post-mortem* (PM1 a PM4). Estas últimas se obtuvieron por trituración y molienda, en molino planetario (Planetary-Micro Mill "pulverisette 7" Fritsch) a una velocidad de 595 rpm, hasta tamaño de partícula menor a 211 μm . Las probetas se obtuvieron por corte y mecanizado empleando discos y brocas diamantados.

Se realizó el análisis químico de la escoria en polvo mediante fluorescencia de rayos X (FRX, Thermo Electron ARL, modelo 9900). El análisis cualitativo de fases de los materiales se llevó a cabo por difracción de rayos (DRX; Panalytical X'PERT PRO) de muestras en polvo, usando radiación Cu K α , a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de 10°/min y monocromador. Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) se llevaron a cabo hasta 1200°C, en aire, con velocidad de calentamiento de 10°C/min (Shimadzu DTA-50 y Shimadzu TGA-50). La densidad global (ρ_g) y la porosidad aparente (π_A) se determinaron sobre probetas del ladrillo virgen (cilíndricas) y *post-mortem* en kerosene, a temperatura ambiente. La densidad picnométrica (ρ_{pic}) se llevó a cabo también en kerosene, y con este valor y aquéllos de la densidad global y la porosidad aparente se determinaron por cálculo la porosidad verdadera (π_V) y la cerrada (π_C). Sólo la probeta PM1 se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB; Joel JSM-6460), sobre la superficie pulida con papeles de SiC hasta 4000 de grado abrasivo, previo embutido en vacío.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización del ladrillo AMC virgen

De acuerdo a los datos provistos por el fabricante, la composición química del ladrillo AMC (en peso) es: MgO > 4,2%, SiO₂ < 4,1%, Fe₂O₃ < 0,6%, Al₂O₃ > 80%, TiO₂ < 1,6%, la densidad global y porosidad aparente (110°C) son, respectivamente: $\rho_g \geq 3,25 \text{ g/cm}^3$ y $\pi_A \leq 8\%$. En la Figura 1 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para el material AMC virgen. Se identificaron las siguientes fases: corindón ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$; N° Ficha: 00-011-0661) como fase mayoritaria, junto con periclusa (MgO; N° Ficha: 00-045-0946) y grafito (C; N° Ficha: 00-041-1487). Como aditivos antioxidante se identificaron aluminio metálico (Al; N° Ficha: 00-004-0787) y silicio metálico (Si; N° Ficha: 00-027-1402). Los resultados obtenidos son consistentes con los datos provistos en la hoja técnica del proveedor.

En la Figura 2 se muestran los diagramas de ATD y ATG obtenidos para el ladrillo AMC virgen.

En la curva de ATD se observa la aparición de picos entre 200 y 500°C correspondientes a la pirólisis de la resina. A 758°C se ubica la temperatura máxima del pico exotérmico correspondiente a la oxidación del grafito. Ambos eventos están acompañados por pérdidas de masa en la curva de ATG. En el termograma de ATD, se observa además un evento

endotérmico a 660°C que corresponde a la fusión del aluminio. A 975°C aproximadamente, se registra un pico exotérmico que puede asignarse a la formación de carburos y/o espinela. En esta región de temperaturas también ocurre un aumento de peso, que puede atribuirse a la formación de espinela por ciertos mecanismos de reacción, a la descomposición del carburo de aluminio por el oxígeno y/o a la oxidación de impurezas.

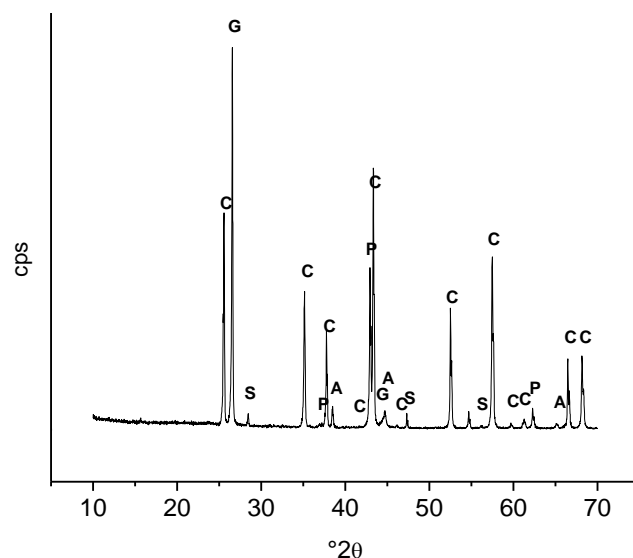


Figura 1. Difractograma de rayos X del ladrillo AMC. (C: corindón, P: periclusa, G: grafito, A: aluminio, S: silicio).

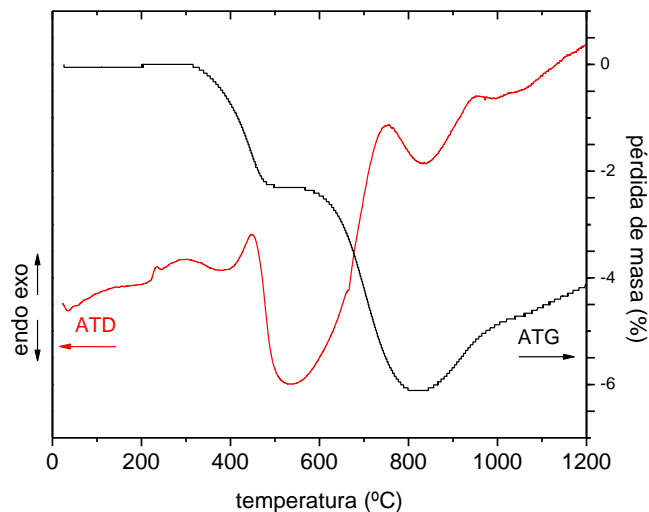


Figura 2. Termogramas de ATD/TG del ladrillo AMC virgen.

Del termograma de ATG fue posible calcular los porcentajes de resina y de grafito contenidos en el material virgen, ya que en esta curva, las respectivas pérdidas de masa están bien diferenciadas. Se obtuvo un contenido de resina de 2,3 % p/p, correspondiente al primer salto en la curva de ATG, y un contenido de grafito de 3,8 %, p/p correspondiente al segundo salto. Los valores de densidad y porosidad del ladrillo AMC virgen se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Densidad y porosidad del ladrillo AMC virgen y *post-mortem*.

	ρ_g (g/cm ³)	ρ_{pic} (g/cm ³)	π_A (%)	π_V (%)	π_C (%)	grafito (%)
virgen	3,33 ± 0,02	3,58 ± 0,03	3,6 ± 0,1	6,9 ± 0,6	3,3 ± 0,6	3,8
PM4	3,22	3,66 ± 0,03	9	12	3	4,9
PM3	3,17	3,66 ± 0,01	12	13	2	4,9
PM2	3,16	3,58 ± 0,05	11	12	1	5,5
PM1	3,15	3,58 ± 0,07	13	12	0	3,9

La densidad global y la porosidad aparente son consistentes con los datos provistos por el fabricante, siendo este valor menor a la mitad de la máxima especificada en la ficha técnica. Las fases presentes en el ladrillo tienen las siguientes densidades: alúmina 3,8 g/cm³, magnesia 3,4 g/cm³, grafito 1,7 g/cm³, aluminio 2,7 g/cm³, Si 2,33 g/cm³, resina 1,2 g/cm³ (aproximadamente). Los resultados obtenidos de densidad son coherentes ya que están entre los valores correspondientes a las fases puras, considerando que la fase mayoritaria es la alúmina.

3.2 Caracterización de la escoria

El análisis químico de la escoria (FRX) se reporta en la Tabla 2. La basicidad de la escoria, calculada como la relación molar CaO/SiO₂ resultó de 10,6 (escoria básica). Usando el modelo de Urbain [5] y la composición química de la escoria, se calculó la viscosidad para 1600 y 1700°C, resultando 1,84 y 1,15 poise respectivamente.

Tabla 2. Composición química de la escoria.

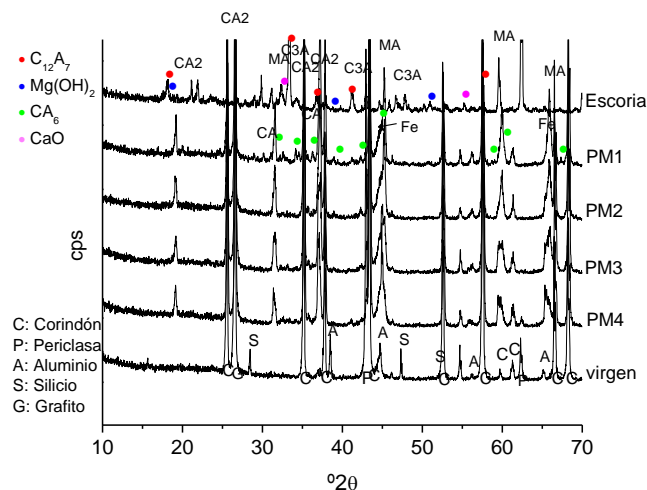
Compuesto	Contenido (% p/p)
MgO	7,12
Al ₂ O ₃	34,48
S	0,38
MnO	0,05
SiO ₂	4,85
Cr ₂ O ₃	0,11
CaO	51,20
FeO	0,83

Por DRX se detectaron fases como mayenita (C₁₂A₇, Ficha N° 00-009-0413), anortita (CAS₂, N° Ficha 00-002-0523), CA₂ (N° Ficha 00-011-0204), periclusa (MgO, N° Ficha 00-045-0946), espinela (MgAl₂O₄, N° Ficha 00-001-1154), óxido de calcio (CaO, N° Ficha 00-001-1160), brucita (Mg(OH)₂, N° Ficha 00-001-1169) y C₃A (N° Ficha 00-001-1060).

En la curva de ATD de la escoria se registró una caída de la señal a aproximadamente 1250°C ocasionada por la fluidez de la escoria. Luego, en el servicio del ladrillo AMC la escoria se encuentra a temperatura superior (1600-1700 °C) a su punto de fusión.

3.3 Análisis del material *post-mortem*

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de las probetas PM1 a PM4 del material *post-mortem*, junto con los de la escoria y el material virgen.

**Figura 3.** Difractogramas del material *post-mortem*.

Se determinó la formación de espinela en todas las probetas del material *post-mortem*, la reducción en la intensidad de los picos de magnesia y la desaparición de los picos de aluminio, respecto del material virgen. La espinela se forma *in situ* por reacción de los propios componentes del ladrillo a temperaturas superiores a 1000°C, y por el ataque de la escoria a las partículas de alúmina y magnesia, según ha sido previamente reportado [6]. Se observa también la desaparición de los picos de silicio en las probetas *post-mortem*, sin que haya sido posible la detección de picos de otras fases que contienen silicio, tales como SiC, fosterita (MgSiO₄) o gehlenita (Ca₂Al(SiAl)O₇).

Por otra parte, se identificaron varios picos de aluminatos cálcicos (CA, CA₂, CA₆, C₁₂A₇) en la probeta PM1, que contiene la interfase escoria-refractario y evidencian que la corrosión de las partículas agregados de alúmina por la escoria produjo fases similares a las encontradas en ensayos de laboratorio de materiales y escorias similares [6].

En la Figura 4 se acoplan los termogramas de ATG del material *post-mortem*, junto con las curvas del material AMC virgen y de la escoria.

En los termogramas de las probetas del material *post-mortem* no se observa la pérdida de peso correspondiente a la pirólisis de la resina ya que el proceso ocurrió en servicio. Por el contrario, se observa claramente la pérdida de peso correspondiente a la oxidación del grafito, en acuerdo con el difractograma de DRX, en el que se detectan picos de grafito en todas las probetas *post-mortem* analizadas. El contenido de carbono estimado de la pérdida de peso registrada entre 700 y 800°C para las

probetas *post-mortem* (Tabla 1) resultó mayor al contenido de grafito en el material AMC virgen. Esto se atribuye al aporte del carbono residual formado por la pirólisis de la resina y al posible 'pick-up' del carbono del acero fundido.

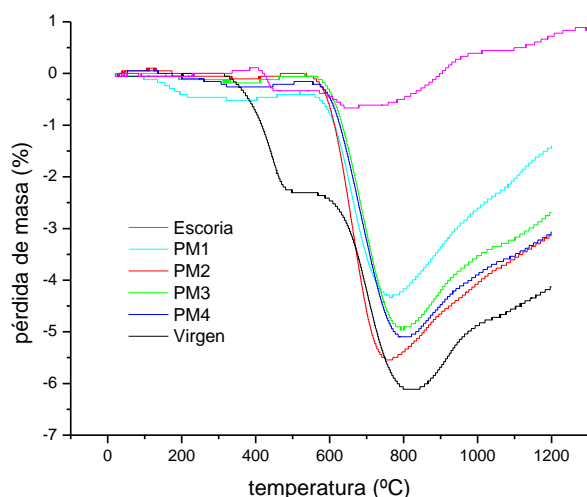


Figura 4. Termogramas de ATG del material *post-mortem*.

En la Figura 5 se muestran imágenes obtenidas por MEB de PM1, que incluye la interfase escoria-refractario. Se puede observar la penetración del acero fundido y la degradación de los agregados y la fase ligante. De hecho, en el análisis por DRX de esta zona aparecen picos que pueden asignarse a hierro (Figura 3), principal componente del acero.

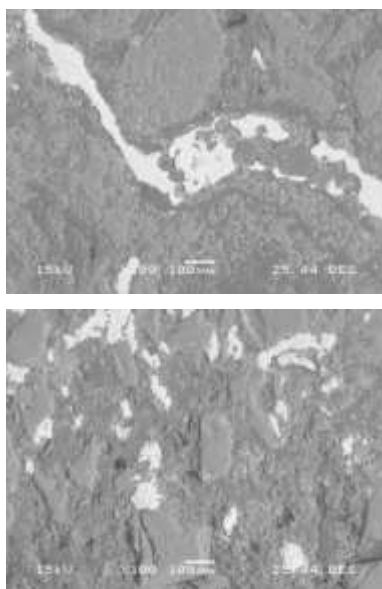


Figura 5. Imágenes de SEM de PM1.

En la Tabla 1 se reportan los valores de densidad y porosidad de las probetas obtenidas del ladrillo *post-mortem*. Se observa un aumento de la densidad real (ρ_{pic}) en las muestras más alejadas del contacto con la escoria (PM3 y PM4) que se atribuye a la pérdida de la resina, que es un componente de baja densidad, debido a la pirólisis. En las muestras más cercanas al

contacto con la escoria (PM1 y PM2) se registró una disminución de la densidad del sólido debido a la formación de compuestos de baja densidad como los aluminatos cálcicos (CA y CA₂). El incremento de la porosidad abierta en el material *post-mortem* se produce principalmente por la eliminación de compuestos volátiles de la resina. El aumento de poros abiertos determina la disminución de la densidad global, a pesar del aumento en la densidad del sólido. La porosidad cerrada disminuye en las muestras más cercanas al contacto con la escoria por la apertura de los poros cerrados, principalmente durante la eliminación de volátiles.

5. Conclusiones

En base a los datos obtenidos sobre el ladrillo virgen, el *post-mortem* y la escoria en contacto con él, se han constatado cambios en el refractario debido a las condiciones térmicas en servicio y la corrosión de la escoria e incluso del acero, siendo los principales indicadores de la degradación: el aumento de porosidad total y abierta y la aparición de nuevas fases sólidas, tanto producidas por reacción entre los propios componentes del ladrillo, como entre éstos y la escoria. También se ha establecido que la corrosión en servicio produce las mismas fases que las determinadas en ensayos de laboratorio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Pablo G. Galliano y al Ing. L. Musante por la provisión de los materiales estudiados y el análisis por FRX de la escoria.

Referencias

- [1] R.K. Koley, K.A.V. S. Rao, S.K. Askar, S.K. Srivastava. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'01*, (2001).
- [2] S. Chatterjee, R. Eswaran. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'09*, (2009).
- [3] A. D. Gupta, K. Vickram. *Interceram* **48** (1999), 307-310.
- [4] S. Chatterjee, R. Eswaran. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'09*, (2009).
- [5] G.J. Browning, G.W. Bryant, H.J. Hurst, J.A. Lucas, T.F. Wall. *Energy Fuel* **17** (2003), 731-737.
- [6] V. Muñoz, P.G. Galliano, E. Brandaleze, A.G. Tomba Martinez. *J.Eur.Ceram.Soc.* **35** (2015), 1621-1635.



Obtención de cerámicos piezoeléctricos pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$

J. Camargo

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ,
Mar del Plata, Argentina.

jcamargo@fi.mdp.edu.ar

Directora: M. Castro
Co-Director: L. Ramajo

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ,
Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Cerámicos

Resumen

En este trabajo se analizó el efecto del tiempo de sinterizado sobre las propiedades finales de cerámicos con comportamiento piezoeléctrico pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)- $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) (BNKT). En la síntesis del material se implementó una etapa de mezclado intensivo en un molino planetario previa a la reacción en estado sólido. Las muestras fueron calcinadas a 700°C durante 2 horas y posteriormente sinterizadas a 1100°C durante 2 horas. En las muestras sinterizadas, se verificó que el tiempo de sinterizado tuvo influencia en las características de la estructura perovskita estabilizada, en el contenido de fase secundaria, en el tamaño de los granos de la fase mayoritaria y en las propiedades dieléctricas de los materiales obtenidos. A partir de los resultados obtenidos se determinó que las muestras sinterizadas durante 8 horas permitieron obtener cerámicos con las mejores propiedades finales.

Palabras clave: piezoeléctricos, cerámicos libres de plomo, materiales funcionales

Keywords: piezoelectrics, lead-free ceramics, functional ceramics.

1. Introducción

Los materiales cerámicos de circonato-titanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -PZT) son los materiales más utilizados y estudiados para aplicaciones tales como actuadores, sensores, transductores o vibradores. Estos materiales poseen alta sensibilidad, confiabilidad y la capacidad de operar en un amplio intervalo de temperaturas sin modificar sus características piezoeléctricas [1]. Sin embargo, las recientes normativas sobre restricciones en la utilización de sustancias peligrosas, tales como el óxido de plomo (PbO), impulsan el estudio de sistemas alternativos [2,3]. Para resolver este problema, se han estudiado sistemas conformados por niobatos alcalinos ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) dado que su alta temperatura de Curie (420°C) permitiría obtener propiedades similares a las de los PZT. Sin embargo, las principales desventajas del sistema ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x$) NbO_3 son la sensibilidad de sus propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación [4,5]. Otro sistema estudiado es $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) que si bien posee excelentes propiedades piezoeléctricas, su alto campo coercitivo dificulta su polarización. Como alternativa, se estudia el uso de ciertos aditivos que disminuyan este campo o el uso de sistemas más complejos que involucran la formación de solución sólida [6,7], tales como la solución sólida $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)- $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) que ha recibido gran atención debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en el

borde de su fase morfotrópica romboédrica-tetragonal correspondiente a la composición $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) [8-10]. También se han estudiado diferentes métodos de síntesis y la aplicación de etapas de activación por medio de molienda de alta energía a fin de obtener la fase BNKT a menores temperaturas de síntesis y con tamaño de partícula controlado [11,12]. Por este motivo, en este trabajo se estudian materiales piezoeléctricos libres de plomo pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$. En particular, se analiza el efecto del tiempo de sinterizado en las características estructurales y microestructurales y en las propiedades dieléctricas finales.

2. Experimental

Se sintetizó $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante reacción en estado sólido, a partir de K_2CO_3 (Cicarelli 99,99 %; Argentina), Na_2CO_3 (Cicarelli 99,99 %; Argentina), Bi_2O_3 (Aldrich 99,8 %; USA) y TiO_2 (Aldrich 99,9 %; USA). Los carbonatos fueron previamente molidos y secados para evitar la presencia de agua al momento del pesado. Posteriormente, los precursores de partida fueron molidos en medio alcohólico durante 6 horas en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, 900rpm) usando recipientes de circonia. El polvo resultante fue secado a 150°C y tamizado. El material obtenido fue analizado mediante Análisis Termogravimétrico (ATG, Shimadzu TGA-50) entre 25 y 1000°C para establecer la temperatura del tratamiento térmico que permita la

formación de la fase deseada. Finalmente, las mezclas fueron calcinadas a 700°C durante 2h. Este polvo fue nuevamente molido durante 3 horas, secado y tamizado. Con los polvos cerámicos se conformaron pastillas de 7 mm de diámetro y 1 mm de espesor por prensado uniaxial a 150 MPa, que fueron sinterizadas a 1100°C durante 2, 5 y 8 horas, en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. La densidad aparente de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes con agua destilada como medio de inmersión. El grado de densificación se calculó teniendo en cuenta la densidad aparente medida y la densidad teórica del material. La estructura cristalina y la microestructura de las muestras sinterizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX, PANalytical, X'pert Pro, CuK α) y microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 6460LV), respectivamente. A fin de obtener un buen revelado de las muestras para microscopía electrónica de barrido, las mismas fueron pulidas a espejo y tratadas térmicamente a 50°C por debajo de la temperatura de sinterizado, durante 20 min. El comportamiento dieléctrico fue analizado sobre los discos, con electrodos de plata pintados sobre la superficie, a través de espectroscopía de impedancia entre 100 Hz y 1 MHz, a temperatura ambiente mediante el uso de impedancímetros Hioki 3522-50 y 3535.

3. Resultados

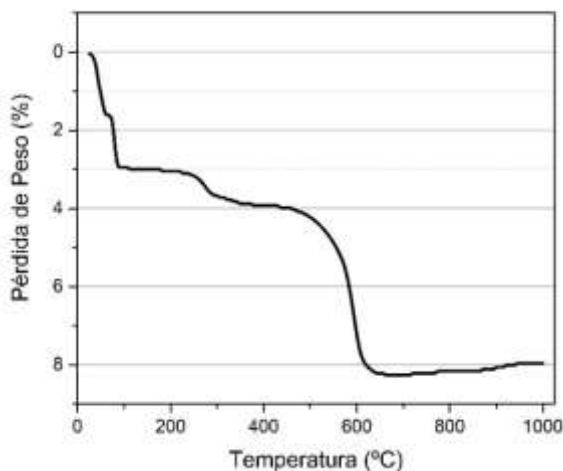


Figura 1. TG de la mezcla luego del tratamiento en molino planetario.

La Figura 1 muestra las curvas de análisis termogravimétrico (ATG) correspondiente a la mezcla inicial de los polvos para formar la fase $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT). En el rango de temperaturas de 25–1000°C, la muestra presenta una pérdida de peso total de ~8,25 %. Estas pérdidas de peso se atribuyen a la pérdida de agua a temperaturas cercanas a 100°C y a la pérdida de dióxido de carbono producto de la descomposición de los carbonatos, acorde a lo reportado en la literatura [13]. En este sentido, la descomposición de los carbonatos AHCO_3 (donde A es K^+ , Na^+) para dar A_2CO_3 tiene lugar en el rango de temperaturas 100 a 180°C [14], con una

pérdida de peso asociada de ~1,7 %. Las caídas a 260°C y 510°C concuerdan con las temperaturas de transición polimórfica del A_2CO_3 [15]. Por lo tanto, los polvos precursores de BNKT pierden CO_2 en distintas etapas entre las temperaturas de 200°C y 650°C. La pérdida de peso total, es consistente con la pérdida de peso teórica calculada para los polvos precursores de BNKT. La principal pérdida de peso de las muestras se encuentra en el rango de temperaturas entre 400 y 700°C. A temperaturas superiores a 700°C no se detectaron pérdidas de peso relacionadas con la descomposición de los carbonatos.

En base a los resultados del análisis termogravimétrico, los polvos se trataron térmicamente a 700°C.

La Figura 2 representa los patrones de difracción de rayos X del polvo tratado térmicamente durante 2h a 700°C. Estos patrones sólo permiten identificar picos atribuibles a la fase BNKT con estructura perovskita [9,16].

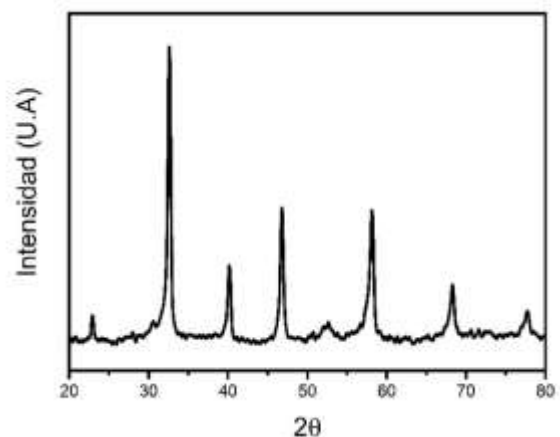


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos calcinados a 700°C.

En la Figura 3, se presentan los difractogramas de las muestras calcinadas y posteriormente sinterizadas durante 2, 5 u 8 horas, donde sólo se aprecian los picos atribuibles a una fase principal tipo BNKT con estructura perovskita.

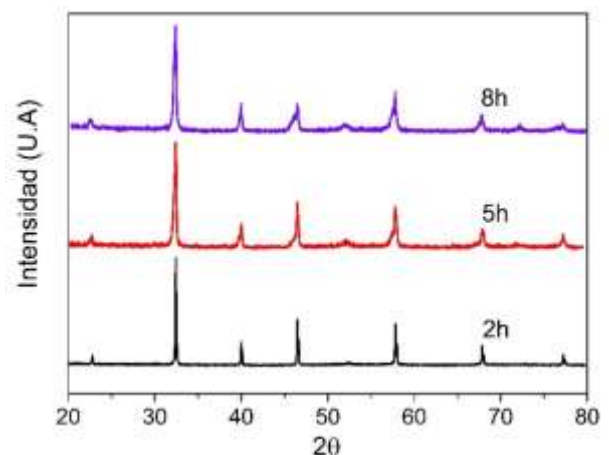


Figura 3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas calcinadas a 700°C y luego sinterizadas a 1100°C.

De acuerdo a los patrones estándar de difracción de rayos X, la estructura romboédrica de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ puede ser caracterizada por un doble pico correspondiente a los planos $(003)_R$ y $(021)_R$ alrededor de 40° y un pico asociado al plano $(202)_R$ en 46° (estructura romboédrica, JCPDS N° 36-0340). Sin embargo, la estructura tetragonal del $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ se caracteriza por un pico debido al plano $(111)_T$ alrededor de 40° y un doble pico de $(002)_T/(200)_T$ en $46,5^\circ$ (estructura tetragonal, JCPDS N° 36-0339).

En la Figura 4 se muestra una magnificación de la Fig. 3 en las regiones de 2θ 39° - 41° y $45,5^\circ$ - $47,5^\circ$, donde se observan picos alrededor de 40° y $46,5^\circ$. A partir de la información de los patrones de difracción obtenidos, es posible inferir que luego de 2 horas de tratamiento a la temperatura de sinterizado, la estructura estabilizada corresponde a una perovskita pseudocúbica, donde el desdoblamiento detectado puede ser relacionado con las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Como se verá más adelante, esta estabilización se encuentra relacionada con la aparición de una microestructura conformada por granos de pequeño tamaño. Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de sinterizado, se observa un desdoblamiento de los picos ubicados en 40° y $46,5^\circ$ característico de la región morfotrópica donde se combinan las estructuras tetragonal y romboédrica. Este cambio en las estructuras estabilizadas se podría relacionar con el crecimiento de grano a mayor tiempo de sinterizado.

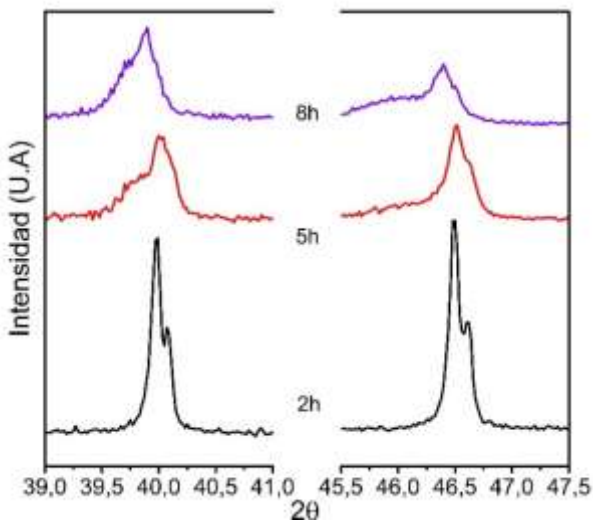


Figura 4. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas calcinadas a 700°C y luego sinterizadas a 1100°C .

La Tabla 1 muestra los valores de la densidad aparente de los distintos sistemas. Se observa que si bien las muestras sinterizadas durante 5h registraron los mayores valores de densidad, se detectaron leves variaciones en las densidades de las muestras con el tiempo de sinterizado.

Tabla 1. Densidad aparente promedio de las muestras sinterizadas. Densidad teórica $5,97\text{ g/cm}^3$ [8].

Tiempo de sinterizado	Densidad (g/cm^3)	Grado de densificación
2h	5,722	95,84%
5h	5,768	96,61%
8h	5,732	96,01%

A fin de obtener información más detallada sobre la microestructura se realizaron micrografías electrónicas de barrido de las distintas muestras. En la Figura 5 se aprecia una vista general de la superficie de las muestras. En ellas se observa la presencia de una fase mayoritaria con pequeño tamaño de grano y una fase secundaria con distinta morfología. Cabe resaltar que, debido al límite de detección de la técnica de difracción de rayos X, mediante los patrones obtenidos sólo se observó la presencia de la fase principal en las muestras. A partir de la figura se puede establecer que el tiempo de sinterizado posee un efecto positivo en la disminución de la fase secundaria, siendo la muestra con 8 horas de sinterizado la que optimiza la formación de la fase principal libre de fases secundarias.

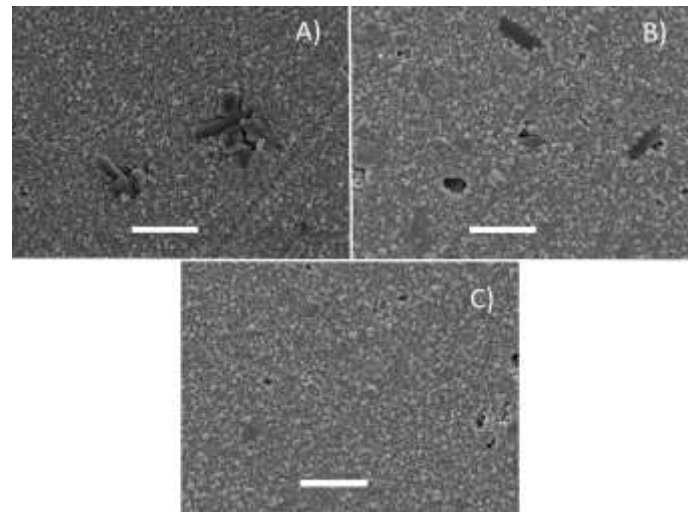


Figura 5. Imágenes a $2500\times$ de microscopía electrónica de barrido (SEM) de cerámicos con distintos tiempo de sinterizado (A) 2h, (B) 5h y (C) 8h. Barra: $10\ \mu\text{m}$.

En la Figura 6, se aprecia una visión más detallada de los granos de las muestras sinterizadas. En las mismas se puede apreciar un aumento en el tamaño de grano con el tiempo de sinterizado. Esta observación concuerda con las modificaciones en la estructura perovskita detectadas mediante difracción de rayos X.

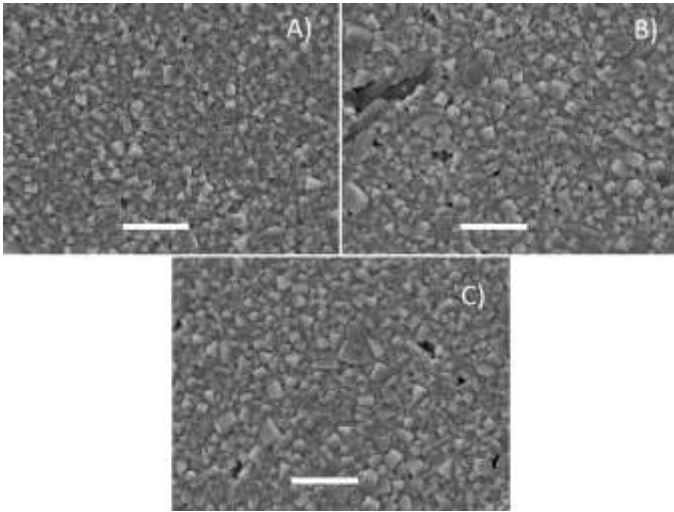


Figura 6. Imágenes a 5000x de microscopía electrónica de barrido de cerámicos con distintos tiempo de sinterizado (A) 2h, (B) 5h y (C) 8h. Barra: 5 μm .

En la Figura 7, se presentan las curvas de permitividad relativa (ϵ') en función de la frecuencia de las distintas muestras. Se observa que las muestras que fueron sinterizadas por 5 y 8 horas presentan mayores valores de permitividad dieléctrica que las muestras sinterizadas por 2 horas. El incremento en el valor de la permitividad dieléctrica puede relacionarse con el aumento en el tamaño de los granos a mayores tiempos de sinterizado, así como a la disminución del contenido de fase secundaria. En todas las muestras se pueden apreciar bajas pérdidas dieléctricas, siendo menores en las muestras tratadas durante 5 horas.

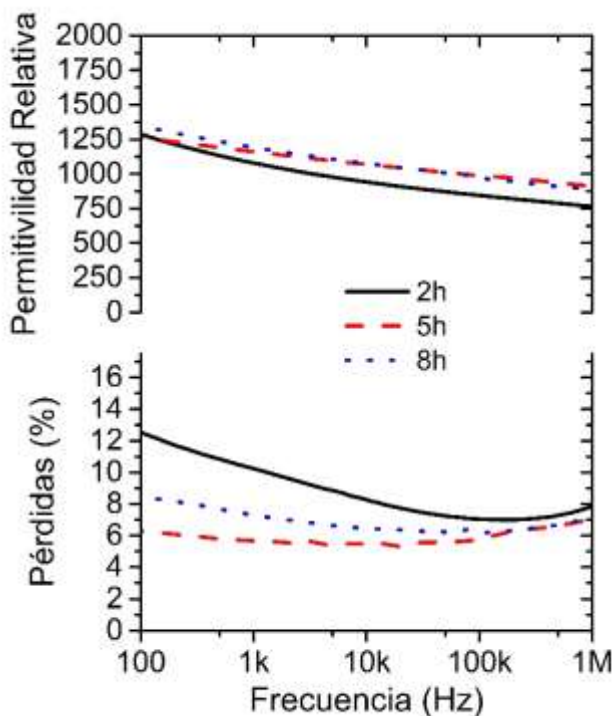


Figura 7. Curvas de permitividad relativa y pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia, correspondientes a las muestras sinterizadas.

4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que el aumento del tiempo de sinterizado produce una modificación en las propiedades finales de las muestras. También, se observa que las densidades obtenidas alcanzaron los valores recomendables para el tipo de aplicación solicitada para los cerámicos piezoeléctricos. En estas muestras no se registró una variación relevante en el grado de densificación de los cerámicos con el tiempo de sinterizado. Además, se detectó una disminución en la formación de una fase secundaria con distinta morfología a la fase principal y la estabilización de las fases romboédrica y tetragonal correspondientes a la región morfotrópica. Como era de esperar, se observó que el incremento en el tiempo de sinterizado tuvo influencia en el aumento del tamaño de grano. Estos efectos generaron un aumento en el valor de la permitividad dieléctrica debido al mayor tamaño de grano y, posiblemente, por la disminución en el contenido de fase secundaria.

Referencias

- [1] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2115-2121.
- [2] Directiva 2002/95/CE del parlamento europeo y del consejo de 27 de enero de 2003 sobre "restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos".
- [3] Directiva 2002/96/CE del parlamento europeo y del consejo de 27 de enero de 2003 sobre "residuos de aparatos eléctricos y electrónicos".
- [4] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J.F. Fernández. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007), 4125-4129.
- [5] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006), 861-866.
- [6] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B. S. Vasile, R. Trusca. *J. Alloys Compd.* **515** (2012), 166-170.
- [7] N. B. Do, H. D. Jang, I. Hong, H. S. Han, D. T. Le, W. P. Tai, J. S. Lee. *Ceram. Int.* **38** (2012), S359-S362.
- [8] J. F. Trelcat, C. Courtois, M. Rguiti, A. Leriche, P. H. Duvigneaud, T. Segato. *Ceram. Int.* **38** (2012), 2823-2827.
- [9] B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Li, H. Chen. *J. Alloys Compd.* **526** (2012), 79-84.
- [10] P. Jaita, A. Watcharapasorn, D. P. Cann, S. Jiansirisomboon. *J. Alloys Compd.* **596** (2014), 98-106.
- [11] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, Y. Zhang. *Mater. Res. Bull.* **46** (2011), 871-874.
- [12] J. Camargo, L. Ramajo, F. Rubio-Marcos, M. Castro. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **53** (2014), 27-31.
- [13] T. Rojac, M. Kosec, P. Šegedin, B. Malič, J. Holc. *Solid State Ionics* **177** (2006), 2987-2995.
- [14] P. K. Heda, D. Dollimore, K. S. Alexander, D. Chen, E. Law, P. Bicknell. *Thermochim. Acta* **255** (1995), 255-272.
- [15] M. J. Harris, E. K. H. Salje. *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992), 4399-4408.
- [16] A. Ullah, C. W. Ahn, A. Hussain, I. W. Kim. *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010), 1367-1371.



Efectos de recubrimientos sílice-alúmina sobre sustrato cerámico

C. I. Torres

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC PBA-CONICET La Plata) Cno Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

camila_torres.o@cetmic.unlp.edu.ar

Director: E. F. Aglietti

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC PBA-CONICET La Plata) Cno Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata 1900 Buenos Aires, Argentina

Grupo Colaborador: G. Suárez, M. F. Serra, N. M. Rendtorff

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC PBA-CONICET La Plata) Cno Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata 1900 Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Cerámicos

Resumen

Los recubrimientos se utilizan para aportarles a los cerámicos estructurales mejoras en su resistencia mecánica, al desgaste, a la erosión o a la corrosión. El principal problema de los recubrimientos cerámico/cerámico es mantener una elevada área superficial, apropiada distribución de tamaño y una firme cohesión sustrato/recubrimiento a elevada temperatura. Existen muchas técnicas de recubrimientos como dip coating, spray coating o sol gel, siendo sus características técnicas las que hacen adecuada su aplicación en cada caso. En este trabajo se estudiarán las características de adherencia de diferentes composiciones de recubrimientos por dip coating a dos sustratos arcillosos (uno crudo y uno pre calcinado a 600°C), su calcinación final a 1300°C y su efecto final en compresión vertical y diametral. Se estudiarán las siguientes composiciones de recubrimiento: mezclas de alúminas en relación 1:1 (AA 1:1) de A16/A2G, mezcla de alúminas AA 1: 1 con sílice en relación A16/A2G 2:1 SiO₂, A16/A2G 1:1 SiO₂ y A16/A2G 1:2 SiO₂ y Sílice 100%. Los recubrimientos no pudieron adherirse a los sustratos crudos con las composiciones 1:2 y 100% sílice, ni sobre los sustratos pre calcinados con las composiciones 1:1 y 1:2. Sobre los demás, se observaron que en muchos recubrimientos se aprecian fracturas superficiales que no contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas. No se pudo mejorar la resistencia a la compresión con estos recubrimientos a causa de que el recubrimiento aumenta el diámetro final del sustrato pero no se comporta como un recubrimiento compacto. En cuanto a las composiciones estudiadas se pudo ver que el contenido de sílice en el recubrimiento presenta un óptimo en relación AAS 2:1. Además, los sustratos pre calcinados presentan un mejor comportamiento final. Cabe destacar que este trabajo es parte de una investigación en proceso.

Palabras clave: recubrimiento cerámico/cerámico, dip coating, adherencia, resistencia mecánica.

Keywords: ceramic/ceramic coating, dip coating, adherence, mechanical properties.

1. Introducción

Los recubrimientos se utilizan para aportarles a los cerámicos estructurales mejoras en su resistencia mecánica, al desgaste, a la erosión, a la corrosión, etc. Para el caso de cerámicos estructurales los defectos que son inherentes a su conformado hacen que la falla sea poco predictiva. Por lo que la aplicación de un recubrimiento conlleva a una mejora en este problema ya que evita que se propague la fractura por los defectos superficiales, introduciéndose en los mismos y disminuyendo la concentración de tensiones existentes.

El principal problema de los recubrimientos es mantener una elevada área superficial, apropiada distribución de tamaño de poros y una firme adhesión al soporte a elevada temperatura.

Las diferencias entre los coeficientes de dilatación del sustrato y el recubrimiento generan un ambiente de

tensiones en la interfase al momento de la calcinación facilitando la formación de grietas y el desprendimiento del recubrimiento.

Existen varias técnicas para aplicar un recubrimiento con el objetivo de mejorar la performance de un material como son por ejemplo el dip coating, el spray coating o el método de sol-gel [1]. En estas técnicas se debe tener en cuenta el alto costo de los equipos, la complejidad del proceso y la dificultad del control de las variables.

Los recubrimientos de alúmina son estudiados para otorgarles resistencia mecánica a diferentes tipos de sustratos [2-4]. Las técnicas de recubrimiento también se estudian con fines biológicos como son los de hidroxiapatita o fosfato cálcico sobre sustratos densos como la zirconia [1,5-6].

La estabilidad de las suspensiones para los recubrimientos es esencial, ya que no deben precipitar

rápido por efecto de la gravedad pero también deben permanecer en suspensión y evitar su segregación ya que esto causa que el recubrimiento no sea homogéneo. Para evitar la segregación de las suspensión y tener un control sobre la misma se utiliza dispersante [7].

En el presente trabajo se analiza y evalúa el comportamiento del desprendimiento de los recubrimientos alúmina-sílice realizados con la técnica del dip coating sobre un sustrato arcilloso. Se estudiará la adhesión del recubrimiento al sustrato y el efecto sobre las propiedades mecánicas.

2. Metodología

2.1. Preparación de muestra

2.1.1 Preparación del sustrato

Se utilizaron como materias primas arcilla blend, principalmente compuesta por caolín, cuya especificación se encuentra en Tabla 1 y Alúmina A2G cuya especificación se encuentra en Tabla 2. Se preparó una barbotina con un 40% de sólidos, donde la composición de esta fase sólida fue de 80 % arcilla blend y 20% Alúmina A2G. Además se le agregó 0,4 g de defloculante silcato de sodio cada 100 g de sólidos y se lo dejó 2 horas en molino de bolas para lograr una buena consistencia. Posteriormente la barbotina se la secó hasta estado plástico en molde de yeso. Después la pasta se la extrudó en forma de chorizo de diámetro aproximado 1 cm y se los dejó reposar en un soporte de madera 24 hs para después cortarlos en forma de barras cilíndricas de aproximadamente 1,5 cm de largo y nuevamente se las dejó reposar en mismo soporte 72 hs. Una vez secas se rectificaron las caras de las barras cilíndricas para mejorar su paralelismo y lograr una altura de barra de aproximadamente 1 cm. Se trabajó con sustrato verde, sin previo tratamiento térmico, y con sustrato pre calcinado a una temperatura de 600°C.

Tabla 1. Ficha técnica arcilla blend

Análisis químico%	
SiO ₂	55.04
Al ₂ O ₃	28.58
Fe ₂ O ₃	4.13
MgO	0.72
K ₂ O	2.27
TiO ₂	0.81
CaO	0.21
PPC (muestras secas 110°C)	0.364916
Composición cristaloquímica%/p	
cuarzo	25
caolinita	55
illita	13
plagioclasa	2
feld-K	5
Granulometría	
D ₅₀ (µm)	2.53
Contracción%	
1200°C	≈-9
1400°C	≈-5

Tabla 2. Ficha técnica Alúmina A2G

Análisis químico%	
AL ₂ O ₃	99.1
SiO ₂	0.03
Fe ₂ O ₃	0.03
Na ₂ O-total	0.55
Humedad(300°C)	0.16
Perdida por ignición (300-1000°C)	0.08
Granulometría	
D ₅₀ (µm)	4
Propiedades cerámicas	
Densidad en verde(g/cm ³)	2.43

2.1.2 Preparación del recubrimiento

Se utilizó para preparar la suspensión con la cual se realizó el recubrimiento: Alúmina comercial A16, cuya especificación se puede observar en Tabla 3, con D₅₀ 0,5µm, Alúmina A2G, cuya especificación se puede observar en Tabla 2, con un D₅₀ 4µm.

También se utilizó sílice fume cuyos tamaños de partículas se determinaron en el Malvern Mastersizer 2000 con un equipo de dispersión hidro 2000G, con un D₅₀ 0,2µm.

La suspensiones se prepararon siempre con un 30% de sólidos, y un 0.5% de dispersante Poliacrilato de Amonio (PANH₄ Dolapix CE64).

La relación de la alúmina A2G y la alúmina A16 se estableció como 1:1 y siempre en cada mezcla la relación entre alúminas permaneció invariante (A16/A2G 1:1, AA).

La relación alúmina-sílice se combinó en los siguiente intervalos: 100% Alúmina, 2 a 1 de Alúmina-Sílice, 1 a 1 de Alúmina-Sílice, 1 a 2 de Alúmina-Sílice, 100% Sílice. En total de prepararon cinco suspensiones al 30% para los dos tipos de sustratos, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, por lo que se obtuvieron diez sistemas bajo análisis: AA Verde, alúminas A16/ A2G sobre sustrato sin tratamiento térmico. AAS 21 Verde, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico. AAS 11 Verde, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico. AAS 12 Verde, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:2 sobre sustrato sin tratamiento térmico. S Verde, sílice sobre sustrato sin tratamiento térmico. AA 600, alúminas A16/A2G sobre sustrato pre calcinado a 600°C. AAS 21 600, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. AAS 11 600, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:1 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. AAS 12 600, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:2 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. S 600, sílice sobre sustrato pre calcinado a 600°C.

Tabla 3. Ficha técnica Alúmina A16

Análisis químico%	
AL ₂ O ₃	99.8
Na ₂ O	0.07
Fe ₂ O ₃	0.02
MgO	0.05
SiO ₂	0.03
CaO	0.02
B ₂ O ₃	<0.005
Propiedades físicas	
Área superficial BET(m ² /g)	8.9
325 mesh tamizado en húmedo	99.6
D50(μm)	0.5
Propiedades de la cerámica	
Densidad en verde(g/cm ³)	2.17
Densidad calcinada(g/cm ³)	3.89
Contracción (%)	17.7
Temperatura de calcinación (°C)	1540

2. 2. Dip coating

La técnica del dip coating consiste en sumergir el soporte en un recipiente con la suspensión estabilizada, con el objetivo de obtener un recubrimiento uniforme y un espesor de película reproducible y predecible. Los soportes crudos y pre calcinados se sumergieron durante 10 segundos en las cinco suspensiones hechas con las diferentes relaciones de Alúmina-Sílice prestando atención que la inmersión y la extracción sean lentas para no generar burbujas en la superficie.

Luego se dejaron secar las barras cilíndricas ya impregnadas con la suspensión en estufa a 110°C durante 30 min. Se realizó solo un ciclo del proceso del dip coating.

2.3 Calcinación

Las barras cilíndricas ya con recubrimiento realizado se las calcinó a 1300°C a 5°/min, con meseta de 3 hs en horno batch con atmosfera de aire.

2.4 Caracterización

Primero se realizó un análisis macroscópico de la adherencia del recubrimiento luego de la calcinación. Luego se observó por microscopio Olympus BX60 con aumento 40x la estructura del recubrimiento.

Se les evaluó a los recubrimientos con buena adherencia su resistencia mecánica. Se les realizó tanto el ensayo de compresión vertical, σ_v (Ec.1), como el de compresión diametral, σ_d (Ec.2), para estos se utilizó una JJ Instrument T22K con una velocidad de desplazamiento de 1mm/min. Para estos dos ensayos se colocó un apoyo para que haya una buena distribución de la carga y compensar irregularidades en el no paralelismo de las caras.

$$\sigma_v = \frac{4F}{\pi d^2} \tag{1}$$

$$\sigma_d = \frac{4F}{\pi ld} \tag{2}$$

Donde F es la fuerza aplicada, l es el largo y d es el diámetro

3. Resultados y Discusión

3.1 Estructura del recubrimiento

El recubrimiento no llegó a adherirse en las muestras de crudos: AAS 12 Verde y S Verde. En pre calcinados: AAS 11 600, AAS 12 600, S 600 (en este último caso la no adherencia se manifestó una vez que se secó el sustrato en la estufa a 110°C, en el resto se manifestó luego de la calcinación).

En la Figura 1 se puede observar los recubrimientos que llegaron a adherirse luego del calcinado, vistos en microscopio.

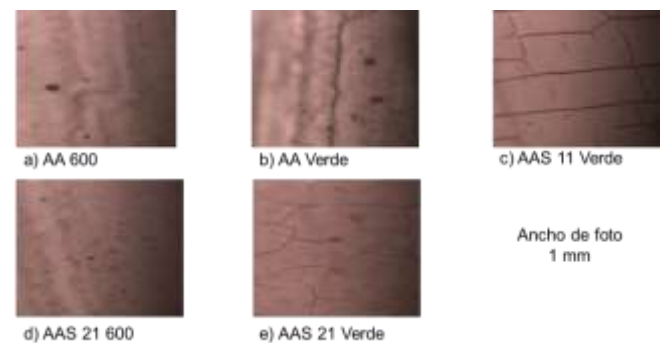


Figura 2. Vista en microscopio del recubrimiento sobre el sustrato de la suspensión al 30% de sólidos, calcinados a 1300°C. a) AA 600: suspensión de alúminas A16/A2G sobre sustrato pre calcinado a 600°C. b) AA Verde: suspensión de alúminas A16/A2G sobre sustrato sin tratamiento térmico. c) AAS 11 Verde: suspensión de alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico. d) AAS 21 600: suspensión de alúminas A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. e) AAS 21 Verde: suspensión de alúmina A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico.

Se puede observar que los recubrimientos de alúmina A16/A2G presentan relieves en la superficie y macroscópicamente se ve como una superficie irregular. Esto puede deberse a la marcada diferencia que existe entre los valores de los coeficiente de dilatación de la alúmina y del sustrato arcilloso.

También se puede observar que de los recubrimientos con Alúmina-Sílice el que no presentó grietas fue el que se realizó sobre el sustrato pre calcinado a 600°C con una relación Alúmina-Sílice de 2:1. Esto se puede atribuir a que la arcilla pierde el agua de composición al pre calcinarla, esta agua generaría interrupciones en el recubrimiento al traspasar por el mismo en el momento de la calcinación.

En los casos de AAS 11 Verde y AAS 21 Verde se observa un menor agrietamiento para la segunda, pero por más que el recubrimiento se haya agrietado en ambas la adherencia del mismo fue buena. Esto se puede indicar que las diferencias del coeficiente de

dilatación disminuyen con un menor agregado de sílice.

3.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se evaluaron con la compresión vertical, σ_v Ec.1, y la compresión diametral, σ_d Ec.2, luego de la calcinación a 1300°C. Los valores obtenidos para los sustratos sin tratamiento térmico se pueden observar en la Tabla 4 y los valores obtenidos para los sustratos con un tratamiento térmico previo a 600°C se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 4. Compresión de sustrato sin tratamiento térmico previo

	SR	AA	AAS 21	AAS 11
Compresión vertical (MPa)	220	153	155	160
Desviación media (MPa)	50	37	20	42
Compresión diametral (MPa)	92	47	87	71
Desviación media (MPa)	46	25	33	51

SR: sustrato calcinado sin recubrimiento.

Tabla 5. Compresión de sustrato con tratamiento térmico.

	SR	AA	AAS 21
Compresión vertical (MPa)	220	126	199
Desviación media (MPa)	50	27	16
Compresión diametral (MPa)	92	52	70
Desviación media (MPa)	46	27	28

SR: sustrato calcinado sin recubrimiento.

Para el caso de los recubrimientos de alúmina A16/A2G se obtuvieron valores muy bajos de la compresión diametral con respecto al sustrato sin tratamiento térmico para ambos casos, esto se puede deber a que la superficie irregular del recubrimiento genere cargas puntuales y esto haga que falle a menores cargas.

Se puede observar que para el caso del sustrato sin tratamiento térmico la compresión diametral dio mejores resultados para el AAS 21 pero sin llegar a aumentar el valor que da el sustrato sin recubrimiento. En cambio para el sustrato con tratamiento térmico que también dio el mejor resultado AAS 21, presentó el mejor valor la compresión vertical pero también sin llegar a aumentar el valor del sustrato sin recubrimiento. La falta de respuesta del material con recubrimiento al momento de hacer la compresión

puede que se genere por defectos en el mismo que no le permitan cumplir con su función.

Para el resto de los casos la compresión vertical disminuyó respecto al valor del sustrato sin recubrimiento y se mantuvo en valores aproximadamente iguales entre éstos. Esta disminución de la compresión se puede deber a que el recubrimiento aumenta el diámetro del sustrato haciendo que disminuyan los valores de la compresión como así también puede que el introducir al sustrato en un medio acuoso, la suspensión, genere en él una mayor porosidad por el agua que se introduce al momento de la inmersión y esto conlleve a un detrimento del material por porosidad.

4. Conclusiones

Se ha realizado recubrimientos por dip coating empezando por las alúminas, siguiendo con diferentes relaciones de alúminas y sílice y terminando con sílice. La presencia de sílice en menor proporción que alúmina mejora la adherencia, el agrietamiento y la superficie macroscópica del recubrimiento, esto puede deberse a que disminuye la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento y del sustrato.

El pre calcinado del sustrato disminuye el agrietamiento del recubrimiento, posiblemente por la eliminación del agua de composición.

En lo que respecta a la compresión una mejora en la estructura del recubrimiento que le permita cumplir con su función llevaría a un aumento de este valor.

Agradecimientos

Agradezco al grupo de trabajo del CETMIC, a CONICET-YTEC y a Fonarsec.

Referencias

- [1] J. Yang, R. Sultana, X. Hu, Z. Huang, *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011), 2065-2071.
- [2] L. Jia, M. Shen, J. Wang. *Surface & Coatings Technology* **201** (2007), 7159-7165.
- [3] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti. *Catalysis Today* (2001), 307-314.
- [4] E. Volceanov, A. Volceanov, S. Stoleriu. *Journal of the Ceramic Society* **27**, (2007), 759-762.
- [5] H. Kim, B. Yoon, Y. Koh, H. Kim. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, (2006), 2466-2472
- [6] Y. Koh, H. Kim, H. Kim, J. Halloran. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, (2003), 2027-2030
- [7] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Millas. *Journal of the European Ceramic Society* **21**, (2001), 363-373.



Evaluación mecánica de refractarios MgO-C: efecto del ligante orgánico

S. E. Gass

INTEMA – CONICET – Facultad Ingeniería - UNMdP, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

segass@fi.mdp.edu.ar

Directores: A. G. Tomba Martinez, P. G. Galliano ⁽¹⁾.

INTEMA – CONICET – Facultad Ingeniería - UNMdP, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽¹⁾Tenaris Siderca REDE AR.

Tópico: Cerámicos

Resumen

En este trabajo se evalúa el comportamiento mecánico de refractarios MgO-C ligados con resina fenólica (R), conteniendo 12% p/p de grafito, en formulaciones con 2% p/p de aditivo antioxidante y sin antioxidante, completando la composición con magnesia en proporción 70-30 (en peso) de magnesia electrofundida (ME) a magnesia sinterizada (MS). Las muestras cilíndricas (\varnothing : 30mm, altura: 45mm) obtenidas por corte de ladrillos, se ensayan en compresión en estado original y con un pre-tratamiento térmico a 1000°C en atmósfera reductora (lecho de grafito). Los ensayos mecánicos se llevan a cabo a temperatura ambiente y a 1000°C en atmósfera inerte de argón. Como resultado se obtienen curvas tensión-deformación, de las cuales se estiman parámetros mecánicos como el módulo de Young, la resistencia mecánica y la deformación de fractura. Dichos parámetros, permiten analizar los efectos resultantes de la aplicación del tratamiento térmico y de la presencia de antioxidante en la respuesta mecánica. A su vez, los resultados de este estudio se contrastan con datos obtenidos en trabajos anteriores realizados en materiales de composición similar, a excepción del ligante a base de alquitrán químicamente modificado (SB), permitiendo establecer la comparación de diferentes combinaciones respecto a la composición y pre-tratamiento. Los procesos producidos por efectos térmicos son principalmente la pirólisis del ligante orgánico, la oxidación del grafito, y la formación de carburo en presencia de antioxidantes, que se asocian a variaciones de masa, contracción de la estructura que propician la microfisuración, y cambios texturales. Estas alteraciones tienen repercusión en el comportamiento termomecánico del material, mostrando una fuerte dependencia de la composición. La detección y progresión de estos procesos se analizan mediante técnicas como la difracción de rayos X, el análisis térmico diferencial y termo-gravimétrico, mediciones de densidad global, porosidad aparente y permeabilidad, y la microscopía electrónica de barrido.

Palabras clave: refractarios MgO-C, tratamiento térmico, comportamiento mecánico, tipo de liga, antioxidante

Keywords: MgO-C refractories, thermal treatment, mechanical behavior, type of binder, antioxidant

1. Introducción

Los mecanismos de desgaste que experimentan los ladrillos de MgO-C ampliamente utilizados como recubrimientos refractarios de recipientes de uso siderúrgico, dependen fuertemente de las características de las materias primas utilizadas en la composición de los ladrillos y de los métodos de fabricación, además de las condiciones de temperatura, atmósfera y de las sollicitaciones mecánicas propias de los procesos de colada continua [1,2]. Los refractarios seleccionados para el estudio, especialmente diseñados en planta, fueron elaborados con liga resina fenólica (R), fijando el contenido de carbono, en versiones con y sin aditivos antioxidantes. Para simular las condiciones de servicio, se aplicó un pre-tratamiento térmico a 1000°C en atmósfera reductora (lecho de grafito), y se compararon los efectos originados durante el ciclo térmico (calentamiento, permanencia y/o enfriamiento), sobre las características de los materiales vírgenes, aplicando diversas técnicas de caracterización. La evaluación mecánica de los materiales originales y con pre-tratamiento a 1000°C en atmósfera reductora, practicada a temperatura ambiente (RT) y a 1000°C en

atmósfera inerte (flujo de argón), permitió establecer en parte, el comportamiento termomecánico de los diferentes refractarios MgO-C en las condiciones señaladas. Los datos obtenidos se contrastaron con los resultados recabados en investigaciones previas en condiciones similares de evaluación [3,4], aplicadas en refractarios a base de alquitrán químicamente modificado (SB), manteniendo las proporciones de los componentes restantes.

Las exigencias de los procesos siderúrgicos actuales y las demandas desde el sector industrial para optimizar el rendimiento de los recubrimientos refractarios, reflejan el interés particular que potencia la investigación en torno a variables críticas que aún no han sido completamente determinadas. Este trabajo fue realizado en el marco de la Tesis Doctoral "Efecto de las variables composicionales críticas en el comportamiento termomecánico de refractarios de MgO-C".

2. Metodología

Se evaluaron dos ladrillos de MgO-C, cuyas composiciones se detallan en la Tabla 1. Sendos materiales, denominados R12-1 y R12-2, contienen

agregados de magnesia electrofundida y sinterizada en proporción porcentual 70-30, respectivamente, el mismo contenido de grafito, y resina fenólica como ligante orgánico, adoptando como única variable composicional la adición 2 % p/p de antioxidante.

Tabla1. Composición de los ladrillos refractarios.

Componentes principales	R12-1	R12-2
Tipo de liga orgánica	Resina fenólica	
Contenido de grafito (% p/p)	12	
Aditivo antioxidante	Sí	No
Magnesia (% p/p) [70-30 / ME-MS]	83	

Los ladrillos fueron mecanizados empleando discos de corte, broca y muela diamantados, para la obtención de probetas cilíndricas (\varnothing : 30mm, altura: 45mm) de caras plano-paralelas, utilizadas para la evaluación mecánica, el pre-tratamiento, y las mediciones de densidad global (ρ_G) y porosidad aparente (π_A). La orientación del corte fue en sentido perpendicular a la dirección de prensado del ladrillo y paralela a la carga de compresión en servicio. Para las determinaciones de permeabilidad se extrajeron discos (\varnothing : 46mm, espesor: 20mm), que luego se analizaron empleando un equipo de diseño y construcción caseros (Instituto de Cerámica y Vidrio, España), basado en el flujo de N_2 gaseoso a través de la muestra y la diferencia de presión del gas a la entrada y la salida. Las muestras en polvo ($< 210\mu m$) se obtuvieron por trituración en mortero de carburo de tungsteno y molienda en molino de bolas planetario de alta velocidad (Fritsch Pulverisette), destinadas a la caracterización por técnicas de DRX (equipo Phillips, empleando radiación $Cu K\alpha$, a 40 kV y 30 mA), y ATD/TG (equipos Shimadzu DTA-50, TGA-50 y DTG-60H, hasta 1100 ó 1400°C, en flujo de aire, a 10°C/min). El análisis microestructural se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS; equipo Jeol JSM-6460), sobre superficies pulidas (hasta 3 μm).

Para el pre-tratamiento térmico de los ladrillos, se seleccionó una temperatura de 1000°C, siendo éste un valor intermedio en el perfil de temperatura que suele establecerse entre la cara fría y caliente de estos ladrillos durante el uso, y teniendo en cuenta que a esa temperatura, ya han ocurrido las principales transformaciones que conllevan pérdida de masa (pirólisis de la liga orgánica y oxidación de grafito) y degradación estructural. Se aplicó una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 1000°C, manteniendo la temperatura durante 1h, y enfriamiento controlado (5°C/min hasta 400°C y 2-3°C/min hasta 25°C). El pre-tratamiento se realizó sobre probetas cilíndricas completamente cubiertas por escamas de grafito, en un horno de cámara eléctrica (elementos calefactores de SiC).

Ambos materiales R12-1 y R12-2, originales y con tratamiento térmico, fueron evaluados bajo compresión uniaxial hasta la rotura, a RT y a 1000°C en atmósfera inerte (flujo de argón a 5 l/min). Para la ejecución de los ensayos se utilizó una máquina universal servohidráulica (Instron Modelo 8501), acoplado un horno eléctrico (elementos calefactores de $MoSi_2$). La medición de deformación longitudinal se

llevó a cabo por contacto directo sobre la probeta, empleando un extensómetro capacitivo (Instron, $\pm 0,6 \mu m$).

A partir de las curvas tensión-deformación registradas como respuesta mecánica de los materiales, se obtuvieron parámetros tales como: a) la resistencia a la fractura (σ_F), a partir del valor máximo de la tensión, b) la deformación de fractura (ε_F), valor de deformación correspondiente a la condición de rotura, c) el módulo de Young secante ($E_{0,001}$), definido como la pendiente de la recta secante a la curva tensión-deformación en un valor de deformación de 0,001 y d) el límite elástico (σ_Y), a partir del cual se define la relación porcentual σ_Y/σ_F , adoptada como un indicador del grado de desviación de la respuesta lineal.

3. Resultados y discusión

Como resultado de las condiciones de calentamiento y atmósfera aplicados, se obtuvieron cuatro variantes de materiales: original (o) y tratado térmicamente (T-T) evaluados mecánicamente a RT, y ladrillos ensayados mecánicamente a 1000°C, original (o-Ar) y pre-tratados (TT-Ar).

En la Figura 1, se muestran los difractogramas obtenidos para R12-1 conteniendo antioxidante, el cual se identificó como aluminio metálico (Ficha N° 00-004-0787), dado que es el refractario en que se identificaron mayores cambios mineralógicos.

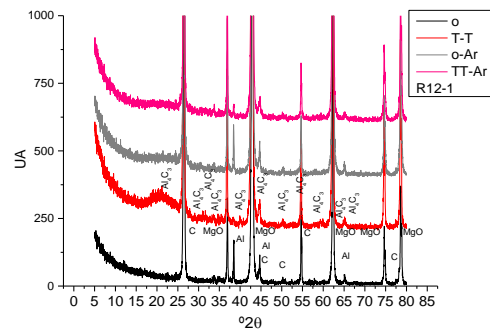


Figura1. Difractogramas de R12-1 (cuatro condiciones).

Se manifiesta la presencia de Al_2O_3 (Ficha N° 00-035-0799), como consecuencia de la aplicación del T-T en grafito ó en Ar, aunque con diferencias en la intensidad de sus picos de difracción, siempre a expensas de una atenuación en los picos de aluminio. Esta reducción resultó más pronunciada en el material que recibió T-T en lecho de grafito y luego un segundo calentamiento en Ar, respecto a los que recibieron un único calentamiento (T-T ó Ar). La superposición de picos de difracción de las fases mayoritarias dificultó la determinación de la presencia de alúmina y espinela (aunque hay indicios de la formación de esta última en los análisis de SEM/EDS de los materiales sometidos a T-T). Las fases cristalinas principales, periclase (MgO , Ficha N° 00-045-0946) y grafito (C, Ficha N° 00-041-1487) fueron claramente identificadas en las cuatro variantes de materiales R12-1 y R12-2. El material sin aditivo antioxidante R12-2, no presentó alteraciones significativas en los patrones de difracción para las diferentes condiciones (o, T-T, o-Ar y TT-Ar).

Los análisis térmicos se efectuaron en todas las variantes de materiales (Tabla 2). A modo de ejemplo, en la Figura 2, se exhiben los termogramas para el material T-T con antioxidante. Se identificaron en cada caso las pérdidas de masa asignables a la transformación del ligante y la oxidación del carbono (residual y/o grafito). En presencia de Al, se identificó el pico de fusión a 660°C (ATD), a excepción del material con doble calentamiento, lo cual sugeriría un avance mayor de la reacción del aluminio metálico para formar carburo Al_4C_3 y/o espinela $MgOAl_2O_3$, en acuerdo con lo observado en el análisis por DRX.

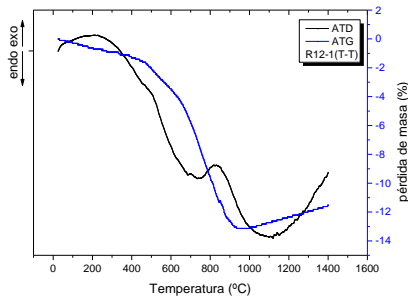


Figura 2. Termogramas de R12-1 tratado térmicamente.

Tabla 2. Datos extraídos de los termogramas de ATD/ATG.

Material	Condición	ATG (%)				ATD (°C)	
		Δm_l	Δm_{gr}	Δm_t	Δm^+	T_{gr}	T_{Al}
R12-1	o	3,03	10,10	13,43	1,41	902	Sí
	T-T	2,65	10,18	13,13	0,79	830	↓↓
	o-Ar	1,06	8,7	9,98	1,27	900	↓
	TT-Ar	1,93	9,88	12,15	0,65	802	↓↓↓
R12-2	o	3,04	12,03	13,65	0	957	-
	T-T	1,96	11,07	13,13	0	925	-
	o-Ar	2,48	10,83	13,57	0	808	-
	TT-Ar	1,17	10,63	11,95	0	821	-

Δm_l : pérdida de peso correspondiente al ligante orgánico (< 500°C).
 Δm_{gr} : pérdida de peso por oxidación del grafito (entre 500 y 800°C).
 Δm_t : pérdida de masa total.
 Δm^+ : aumento de masa medido a 1100°C, respecto a Δm_l .
 T_{gr} : temperatura máxima del pico de ATD asignado a la oxidación del grafito.
 T_{Al} : presencia y evolución del pico correspondiente a la fusión del Al.

Las pérdidas de grafito resultaron menores en el material con antioxidante, lo cual indicaría que el carbono se está fijando como Al_4C_3 . Luego de los tratamientos, las pérdidas de masa correspondientes a la transformación de la resina se redujeron como se esperaba, dado que este proceso se inicia durante el propio T-T. El refractario R12-2, no presentó recuperación de peso, debido a la ausencia de reacciones que involucren al antioxidante. Los valores de permeabilidad fueron medidos para ambos materiales originales R12-1 y R12-2. Este parámetro está asociado a la naturaleza de los poros (cantidad, tamaño y grado de interconexión), lo cual, entre otras cosas, es dependiente del tipo de liga. Se constató que los valores de permeabilidad correlacionan adecuadamente con la porosidad abierta, y la presencia de antioxidante incrementa la permeabilidad: 0,42-0,54 $cm^3/dina/s$ para R12-1

($\pi_A=3,6\%$) y 0,28-0,30 $cm^3/dina/s$ para R12-2 ($\pi_A=2,8\%$).

La Figura 3a muestra la microestructura del material R12-1 original, típica de refractarios MgO-C, y similar a la del ladrillo R12-2. Las observaciones realizadas en los materiales originales no mostraron evidencia de daño ni de irregularidades microestructurales severas en la matriz. Sin embargo, en la Figura 3b que muestra al material R12-1 luego del T-T a 1000°C en lecho de grafito, se revelan zonas de daño severo asociadas al aluminio, y la presencia de discontinuidades y microfisuras localizadas en la matriz. Durante el calentamiento, las diferencias volumétricas asociadas a la formación del carburo y espinela pueden llevar a la creación de huecos en la microestructura [2], mientras que los distintos coeficientes de expansión térmica de los varios componentes del sistema, pueden generar fisuras durante la etapa de enfriamiento del T-T.

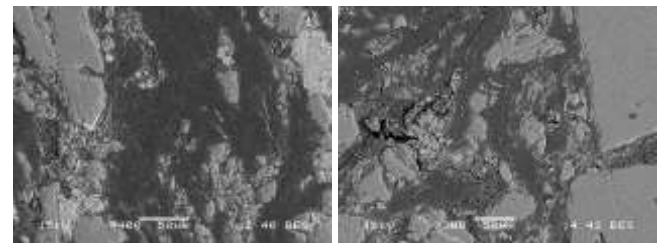


Figura 3. Micrografías de R12-1: a) original y b) T-T.

La Figura 4 reúne curvas representativas para ambos refractarios R12-1 y R12-2 en las cuatro condiciones ensayadas. Los parámetros mecánicos definidos a partir de las curvas tensión-deformación obtenidas, se reportan en la Tabla 3.

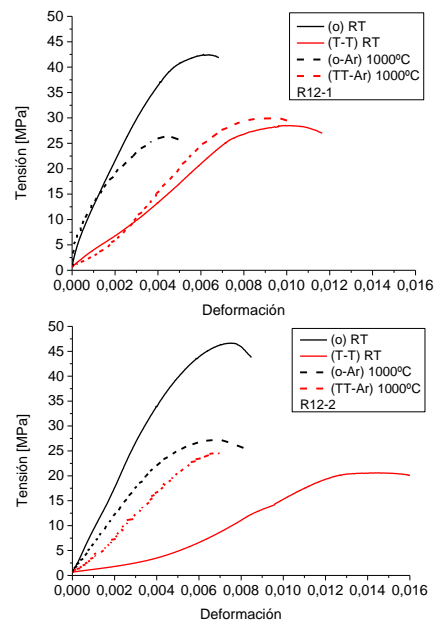


Figura 4. Curvas tensión-deformación a RT y 1000°C.

En cuanto a σ_F , los valores de los materiales originales con y sin antioxidante resultan comparables a RT y a 1000°C. Cuando se los trató térmicamente en cualquiera de las condiciones evaluadas, este parámetro sufrió una caída, siendo el material R12-2

en el que la disminución fue más pronunciada cuando se lo evaluó a RT luego del T-T. Durante el calentamiento, debido a las transformaciones antes mencionadas, se incrementa la porosidad en todos los refractarios; las paredes de los poros, conforme se intensifica la exigencia mecánica se debilitan, progresando la microfisuración. Como consecuencia, el material tendrá menor capacidad para absorber carga.

Tabla 3. Parámetros mecánicos a RT y 1000°C.

Material	σ_F (MPa)	$E_{0,001}$ (GPa)	ε_F	σ/σ_F (%)
R12-1 (o)	41 ± 4	11 ± 2	0,005 ± 0,002	47 ± 18
R12-2 (o)	45,4 ± 1,8	8,5 ± 0,2	0,0078 ± 0,0003	47 ± 15
R12-1 (T-T)	29,2 ± 1,0	3 ± 1	0,0092 ± 0,0011	76 ± 5
R12-2 (T-T)	19,7 ± 1,3	0,5 ± 0,1	0,016 ± 0,002	82 ± 9
R12-1 (o-Ar)	27,4 ± 0,7	13,2 ± 0,9	0,0051 ± 0,0019	60 ± 3
R12-2 (o-Ar)	27,3 ± 0,7	9 ± 4	0,0052 ± 0,0019	73 ± 4
R12-1 (TT-Ar)	27 ± 6	3,2 ± 1,5	0,007 ± 0,002	85 ± 8
R12-2 (TT-Ar)	23 ± 2	3,0 ± 0,2	0,0064 ± 0,0006	91 ± 8

Otros efectos ligados al tratamiento térmico son el sinterizado de las partículas finas de la matriz y la formación de Al_4C_3 en presencia de Al, los cuales aportan a la cohesión de la estructura. Esto último podría asociarse a la estabilidad tanto en la resistencia como en la rigidez para R12-1, al comparar la condición T-T (a RT) y TT-Ar. La formación de carburo, en apariencia, estaría compensando el deterioro por microfisuración debido a las diferencias en los coeficientes de expansión durante el enfriamiento. Sin embargo, en la misma comparación R12-2 manifestó un aumento del módulo de Young secante, a pesar de carecer de antioxidante. Esta diferencia podría atribuirse al daño adicional que producen las reacciones asociadas al Al (Figura 3b), ausente en R12-2, por un lado, y a que durante el segundo calentamiento (en Ar), podría ocurrir un efecto reparador de cerramiento de las microfisuras, al acercarse las paredes de los mismos. En la condición original ensayada a 1000°C (o-Ar), tanto R12-2 como R12-1 mantienen la rigidez respecto al valor a RT (o), manifestando que, en ausencia de enfriamiento, el efecto del aumento de la porosidad está compensado por otros procesos que tienen a rigidizar al material: reemplazo de la resina por un esqueleto C-C de mayor rigidez, pérdida parcial de grafito (Tabla 2) y posible cerramiento de fisuras.

El parámetro ε_F acompañó los cambios de rigidez reflejados en el módulo $E_{0,001}$, mientras que la desviación de la respuesta lineal para ambos refractarios en cada condición evaluada fue similar, mostrando una disminución en el grado de no-linealidad cuando se ensayó a 1000°C. Los mismos factores que se mencionaron para justificar la estabilidad de la rigidez en el material (o) respecto a los (o-Ar) podría justificar este comportamiento.

Algunos resultados relacionados a los refractarios SB fueron previamente publicados [3,4]. Los materiales originales evaluados a RT con diferente tipo de liga (R y SB) mostraron una mayor resistencia mecánica en el caso de estar ligados con resina (R) respecto a los de liga alquitrán modificado (SB), independientemente del

contenido de antioxidante. Sin embargo, la rigidez fue similar en ambos tipos de materiales, lo cual puede indicar un predominio del contenido de grafito por sobre el tipo de liga. Para cada tipo de ligante orgánico, la presencia de Al redujo la resistencia a RT. A diferencia de lo que ocurrió en los refractarios tipo R, la aplicación del T-T incrementó la resistencia mecánica de SB12-1 (con Al) a RT, aunque la empobreció para SB12-2. Esto pone de manifiesto una interacción positiva entre el tipo de estructura que resulta de la pirólisis del alquitrán modificado y las reacciones en las que participa el Al. Sin embargo, el efecto de caída en el módulo de Young secante, al igual que en el caso de los materiales ligados con resina, fue similar en ambos refractarios SB.

Cuando los ensayos mecánicos se llevaron a cabo a 1000°C en Ar, tanto en el caso del material original como en aquéllos tratados (T-T), las variaciones en relación a la presencia de antioxidante en los materiales SB fueron similares a las registradas para los R. Además, la σ_F mostró una tendencia a uniformarse entre ambos tipos de refractarios, R y SB, tanto para los materiales o-Ar como para los TT-Ar, independiente de la presencia de antioxidante. Por el contrario, el parámetro $E_{0,001}$ fue menor para los cuatro materiales de liga resina (o-Ar, TT-Ar, con y sin Al). En este sentido, las transformaciones térmicas del alquitrán modificado, resultarían en una estructura con más rigidez comparada con la que se origina a partir de la resina fenólica. Esto podría asociarse al mayor rendimiento en C (asociado a una menor pérdida de volátiles) que presenta el alquitrán modificado [5].

4. Conclusiones

El efecto de variables críticas como la presencia de antioxidante y el tipo de liga orgánica; y de las condiciones térmicas en servicio sobre el comportamiento mecánico de ladrillos MgO-C, fue analizado gracias a un vasto conjunto de técnicas de caracterización, aplicadas al material original y luego de los diferentes tratamientos a los que fue sometido. Se confirmaron los principales procesos de transformación originados y se estableció el efecto de la combinación de antioxidante con los diferentes tipos de liga.

Agradecimientos

Al Ing. Norberto Bellandi por la provisión de materiales y compartir su destacada experiencia profesional.

Referencias

- [1] H. Jansen, "Mecanismos y control de desgaste en refractarios de cucharas de acero". Seminario de Refractarios de Cuchara, *20ª Conferencia del Acero IAS*, (2014).
- [2] C. Baudín, C. Alvarez, R.E. Moore, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999), 3529-38.
- [3] N. Bellandi, L. Musante, P.G. Galliano, S.E. Gass, A.G. Tomba Martinez, *ALAFAR* (2014).
- [4] N. Bellandi, P.G. Galliano, S.E. Gass, A.G. Tomba Martinez, *20ª Conferencia del Acero IAS* (2014), (Arg.)
- [5] G. Buchebner, R. Neuboeck, S. Grasseger. *7th Biennial Worldwide Congress UNITECR'01* (2001), 324-325.



Obtención de cerámicos pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$

A. Prado

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ,
Mar del Plata, Argentina.

apespinoza@fi.mdp.edu.ar

Directora: M. Castro

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ,
Mar del Plata, Argentina.

Co-Director: L. Ramajo

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ,
Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Cerámicos

Resumen

En este trabajo se estudian las condiciones de procesamiento del sistema $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) a fin de obtener materiales cerámicos con buenas propiedades ferroeléctricas. Los reactivos de partida fueron activados mecanoquímicamente en un molino planetario. Mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (ATG) se determinó la temperatura de calcinación que permite completar la reacción de formación de la fase BNT. En las muestras sinterizadas, se verificó la presencia de una fase mayoritaria de composición cercana a la fase BNT y se determinó que 1150°C es la temperatura óptima de sinterización para las muestras.

Palabras clave: piezoelectricidad, procesamiento, cerámicos libres de plomo.

Keywords: piezoelectricity, processing, lead-free ceramics.

1. Introducción

Actualmente los cerámicos de circonato-titanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -PZT) son los materiales más utilizados y estudiados para aplicaciones tales como actuadores, sensores o transductores, gracias a su alta sensibilidad [1]. Sin embargo, estos materiales poseen contenidos de óxido de plomo (PbO) que son considerados tóxicos y peligrosos [2], razón por la cual es necesario profundizar en el estudio y desarrollo de materiales libres de plomo que nos permitan reproducir las excelentes propiedades de los piezoeléctricos tradicionales. Como posible solución a este problema, se estudian materiales con propiedades piezoeléctricas con estructuras perovskita, basados en niobatos alcalinos de tipo $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) [3] y titanatos de bario, bismuto, sodio y potasio como BaTiO_3 (BT), $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) como potenciales candidatos para sustituir los materiales ricos en plomo [4,5].

El (BNT) es un material ferroeléctrico con estructura perovskita y simetría romboédrica a temperatura ambiente. Debido a su fuerte ferroelectricidad, temperatura de Curie ($\sim 320^\circ\text{C}$) [6] y a su constante piezoeléctrica similar a la de BaTiO_3 , el BNT resulta sumamente prometedor como un material capaz de sustituir a los piezoeléctricos tradicionales ricos en plomo. No obstante, uno de los principales inconvenientes que presenta el BNT es su alto campo coercitivo y alta conductividad, que se encuentra afectada por la volatilización de iones de bismuto

durante el proceso de sinterización [7,8]. Esta pérdida de elementos volátiles, esencialmente bismuto, debe ser evitada mediante el control del proceso de calcinación de los polvos y la sinterización de las piezas.

En base a los antecedentes expuestos, en este trabajo se analiza la obtención de cerámicos libres de plomo del tipo BNT, mediante el método de reacción en estado sólido con previa activación mecanoquímica de los reactivos, bajo distintas condiciones de sinterización.

2. Metodología

Para la preparación de las muestras, los reactivos, Na_2CO_3 (Cicarelli 99,99%; Argentina), Bi_2O_3 (Aldrich 99,8%; USA), y TiO_2 (Aldrich 99,9%; USA), fueron pesados en las proporciones indicadas para obtener la fase $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$. Los materiales de partida fueron mezclados y molidos durante 6 horas en medio alcohólico, en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, 1450rpm). A partir de los análisis termogravimétrico (ATG, Shimadzu TGA-50), entre 25 y 900°C, se determinó la temperatura de calcinación que correspondió a 750°C. Mediante Difracción de Rayos X (DRX, PANalytical, X'pert Pro, $\text{CuK}\alpha$) se verificó la formación de la fase cristalina esperada y se descartó la existencia de fases secundarias. Posteriormente, los polvos calcinados fueron conformados por prensado uniaxial, en discos de 7mm de diámetro y 0,9mm de espesor, las muestras fueron sinterizadas a diferentes temperaturas 1125°C y 1150°C durante 2 horas. Los cerámicos obtenidos fueron caracterizados mediante

DRX. La densidad aparente de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes con agua destilada como medio de inmersión. La estructura cristalina y la microestructura de las muestras sinterizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, JEOL 6460LV) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS, EDAX Genesis XM4 - Sys 60).

El comportamiento dieléctrico fue analizado sobre los discos sinterizados, con electrodos de plata pintados sobre la superficie, a través de espectroscopía de impedancia entre 100 Hz y 1 MHz a temperatura ambiente, mediante el uso de un impedancímetro Hewlett Packard 4284 A. Para la polarización de los cerámicos, las muestras fueron dispuestas entre electrodos, en un baño de silicona a temperatura ambiente, bajo la aplicación de una tensión c.c de 4500V (Vitrek V73, USA). La constante piezoeléctrica d_{33} fue determinada utilizando un equipo medidor de d_{33} (YE2730A d_{33} METER), sobre las muestras previamente polarizadas

3. Resultados

La Figura 1 representa las curvas de análisis termogravimétrico (ATG), en el rango de temperaturas de 25 a 900°C, correspondiente a la mezcla inicial de los polvos para formar la fase BNT. Se aprecia que el sistema perdió aproximadamente un 5% de peso. Esta pérdida es atribuida a la pérdida de agua a temperaturas cercanas a 100°C y a la descomposición de los carbonatos. La principal pérdida de peso, que corresponde al dióxido de carbono, se localiza en el rango de temperaturas entre 400 y 600°C, (~ 4% en peso). A temperaturas superiores a 700°C no se detectaron cambios de peso.

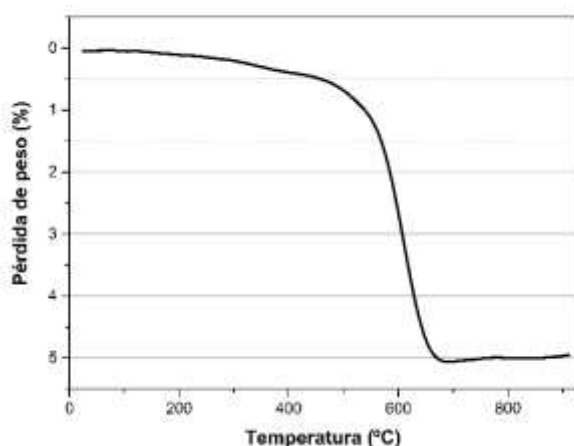


Figura 1. TG de la mezcla luego del tratamiento en molino planetario.

A partir de los valores obtenidos de ATG se calcinaron los polvos a 750°C. Para verificar la formación de la fase BNT, en la Figura 2 se presenta el patrón de difracción de rayos X del polvo tratado térmicamente durante 2h a 750°C. Este patrón permite identificar picos atribuibles a la fase BNT con estructura perovskita, sin la presencia de fases secundarias, (estructura monoclinica, JCPDS N° 46-0001)

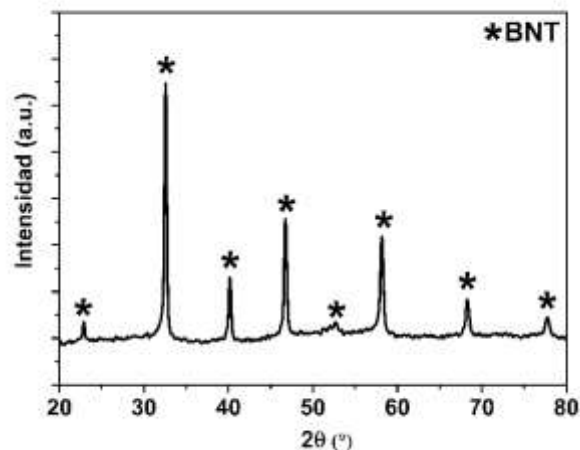


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X de los polvos calcinados a 750°C.

La Figura 3, presenta los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 750°C y posteriormente sinterizadas a 1125 y 1150°C. Se observa, en ambos casos, una fase principal correspondiente a la formación de BNT, sin detectarse la presencia de fases secundarias.

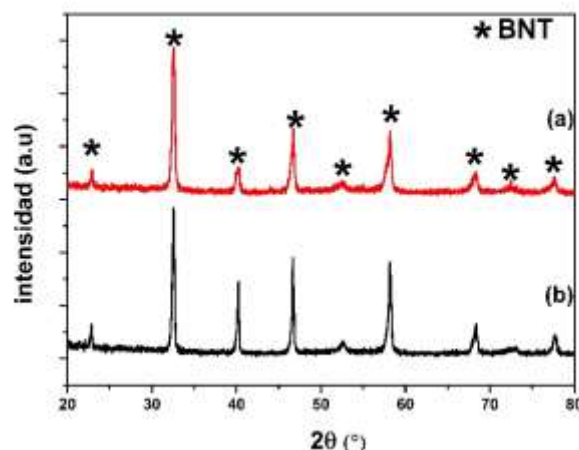


Figura 3. Diagramas de difracción de rayos X de las dos series de muestras: a) sinterizadas a 1125°C, b) sinterizadas a 1150°C.

La Figura 4 presenta la microestructura de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, donde se observa un crecimiento regular de los granos con el aumento de la temperatura. Asimismo, se registra la formación de una fase secundaria en forma de varillas en ambas muestras. En las muestras sinterizadas a mayor temperatura, si bien no se evidencia un aumento en el contenido de la fase secundaria, se aprecia un crecimiento notable en el tamaño de esta fase. Mediante análisis EDS se determinó que esta fase secundaria posee una composición rica en sodio y pobre en bismuto y que con el aumento de la temperatura de sinterizado sufre una disminución en el contenido de bismuto debido a su volatilización. Esta fase no pudo ser detectada mediante DRX, en ninguna de las muestras sinterizadas, debido a que su bajo contenido se encuentra por debajo del nivel de detección de la técnica.

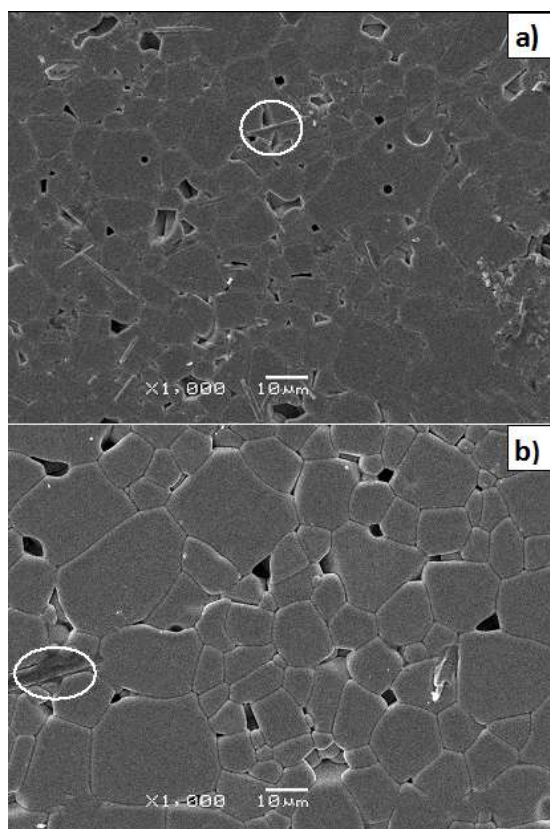


Figura 4. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas: a) 1125, b) 1150°C. Barra: 10 µm. fase secundaria indicada con círculos.

La Tabla 1 muestra los valores de densidad aparente de los distintos sistemas. Se observa que las muestras sinterizadas a 1150°C presentan mejores valores de densidad con respecto a las muestras sinterizadas a 1125°C.

Tabla 1. Valores de densidad aparente promedio de las muestras sinterizadas. Densidad teórica 5,99 g/cm³ [5].

T _{sinterización} (°C)	Densidad aparente (g/cm ³)	Grado de densificación (%)
1125	5,702	95,13
1150	5,852	97,69

Finalmente, en la figura 5 se presentan las curvas de permitividad real e imaginaria a temperatura ambiente de los sistemas sinterizados a 1125 y 1150°C.

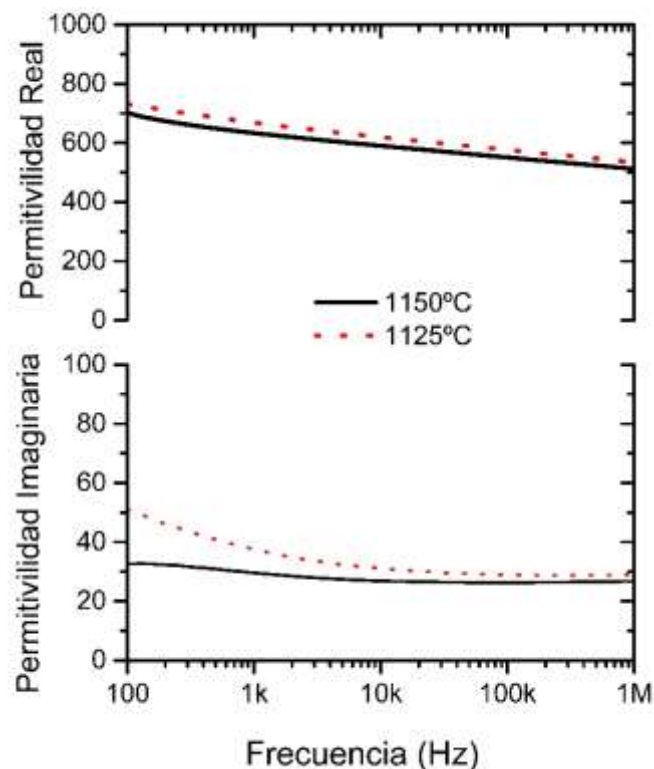


Figura 5. Curvas de Permitividad real y pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de las muestras sinterizadas.

La permitividad real de las muestras mostró un comportamiento tipo Debye con la frecuencia y valores similares en ambos casos. Por otra parte, las muestras sinterizadas a menor temperatura presentaron valores más altos de pérdidas debido a la mayor porosidad.

En la Tabla 2 se muestran los valores de la constante piezoeléctrica de las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas. Se observa que las muestras sinterizadas a la mayor temperatura permitieron obtener los mayores valores de constante piezoeléctrica, que resultaron similares a los reportados en la literatura.

Tabla 2. Valores de constante piezoeléctrica (d_{33}) de las muestras sinterizadas.

T _{sinterización} (°C)	d_{33} (pC/N)
1125	51
1150	87

4. Conclusiones

La mezcla reactiva en molino planetario favoreció la descomposición de los carbonatos y la formación de la fase deseada. Las muestras presentaron alto grado de densificación observándose un aumento en el tamaño de los granos con la temperatura de sinterización. Se pudo detectar la formación de una fase secundaria rica en sodio y pobre en bismuto. Esta fase registró menores contenidos de bismuto a medida que se incrementó la temperatura de sinterización.

Las propiedades dieléctricas del sistema sinterizado a alta temperatura fueron relativamente buenas, obteniéndose valores de constante piezoeléctrica cercanos a 90 pC/N.

Referencias

- [1] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2115-2121.
- [2] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 2701-2706.
- [3] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 861-866.
- [4] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, *Solid State Ionics* **178** (2008) 1930-1937.
- [5] J. F. Trelcat, C. Courtois, M. Rguiti, A. Leriche, P. H. Duvigneaud, T. Segato, *Ceram. Int.* **38** (2012) 2823-2827.
- [6] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B. S. Vasile, R. Trusca, *J. Alloys Compd.* **515** (2012) 166-170.
- [7] P. Jaita, A. Watcharapasorn, D. P. Cann, S. Jiansirisomboon, *J. Alloy Compd.* **596** (2014) 98-106.
- [8] W. Zhao, J. Ya, Y. Xin, D. Zhao, H. Zhou, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 1607–1609.

Sinterización y microestructura de borato de aluminio

M. F. Hernández

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET) Cno Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.

florenciahernandez@cetmic.unlp.edu.ar

Director: N. M. Rendtorff

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET) Cno Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Grupo colaborador: E. F. Aglietti, G. Suárez

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET) Cno Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Tópico: Cerámicos

Resumen

La formación boro-aluminatos $Al_4B_2O_9$ y $Al_{18}B_4O_{33}$ a partir de alúmina y óxido de boro ocurre a elevadas temperaturas ($\approx 1000^\circ C$). Estos materiales presentan interesantes propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. El objetivo del presente trabajo es desarrollar materiales del sistema Al_2O_3 - B_2O_3 ; estudiar las variables críticas y describir la microestructura desarrollada de los mismos.

Se estudiaron tres formulaciones porcentuales (C1:13%; C2:20%; C3:26 % B_2O_3). Se llevó adelante el análisis térmico diferencial y termo-gravimétrico con el objeto de corroborar la formación del borato. Luego probetas prensadas uniaxialmente, fueron sinterizadas a cuatro temperaturas por encima de la temperatura de formación. Se evaluó la sinterabilidad mediante el seguimiento de las propiedades texturales por el método de Arquímedes, luego se corroboró el grado de formación mediante la difracción de rayos X, por último la caracterización de las microestructuras desarrolladas mediante la microscopía electrónica de barrido. Se lograron procesar una serie de materiales con interesantes propiedades. Se pudieron establecer estrategias de procesamiento de materiales porosos ($\approx 50\%$) cuya única fase cristalina es el $Al_{18}B_4O_{33}$ con una microestructura del tipo whisker de diámetros entre 0.5 y 1 μm y una relación de forma mayor a 20:1.

Palabras clave: borato de aluminio, microestructura, whiskers.

Keywords: aluminum borate, microstructure, whiskers.

1. Introducción

La formación de boro-aluminatos (BA) $Al_4B_2O_9$ y $Al_{18}B_4O_{33}$ a partir de alúmina y óxido de boro ocurre a elevadas temperaturas ($\approx 1000^\circ C$). Estos materiales presentan interesantes propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Son usualmente utilizados como refuerzos de aluminio, debido a la tendencia a presentar morfologías aciculares del tipo whisker [1]. Asimismo hay reportados vías de procesamiento de este tipo de materiales con aplicaciones en refractarios y otro tipo de materiales estructurales, aislantes y filtros [2].

El borato de aluminio es un material cerámico notable con alto módulo elástico y resistencia a la tracción, excelente resistencia a la corrosión, y la estabilidad química. Los whiskers de borato de aluminio tienen mayor potencial en materiales compuestos, los whiskers reforzados son más resistentes a la oxidación que los observados en los correspondientes monocristales, debido a una reducción en el número de defectos por unidad de longitud (en comparación con estructuras más grandes) que conducen a una falla mecánica [2].

El diagrama de fases Al_2O_3 - B_2O_3 se muestra en la figura 1.

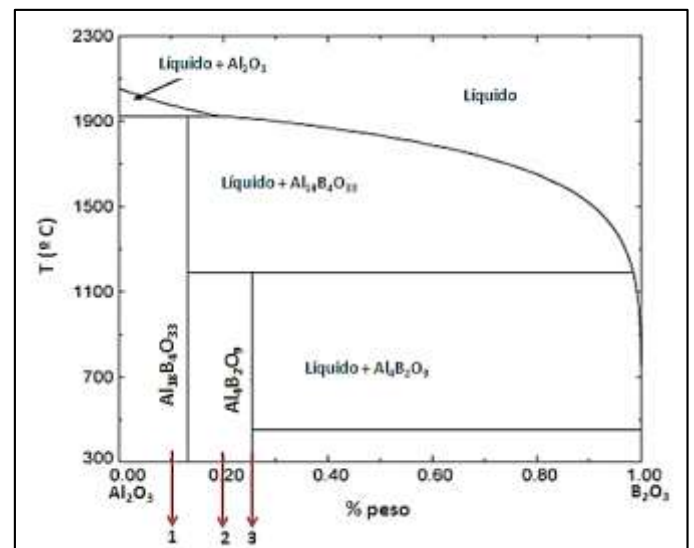


Figura 1. Diagrama de fases Al_2O_3 - B_2O_3

El objetivo del presente trabajo es desarrollar materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$; estudiar las variables críticas y describir la microestructura desarrollada de los mismos.

2. Parte experimental

Las materias primas utilizadas fueron Alúmina A2G (ALCOA) y Ácido bórico comercial (BORAX ARGENTINA S.A.) el ácido fue reducido de tamaño en un molino de disco y aro de muy alta energía, Herzog (HSM-100) durante 5 s y luego pasado por un tamiz malla 200 para igualar los tamaños de partícula y poder realizar una mezcla homogénea.

Previo al desarrollo de los cerámicos se llevó adelante una caracterización de los materiales de partida que comprendió: un análisis estructural basado en la difracción de rayos X (Philips, 3kW.X'PERT) y el estudio del comportamiento térmico mediante el ensayo simultáneo termogravimétrico y térmico diferencial (Rigaku TG 8121).

Una vez realizado el acondicionamiento de las materias primas, fue realizada la mezcla de los polvos vía húmeda (etanol) y luego secada en estufa a 110°C . Se realizaron pastillas en forma de disco por prensadouniaxial, de 1,5 cm de diámetro de 1,0 g. alcanzando una presión de 100 MPa. La sinterización de las piezas se realizó en un horno eléctrico a diferentes temperaturas, de 1100°C a 1400°C .

Se estudiaron en base al diagrama de fase (figura 1) tres formulaciones (figura 1 y tabla 1), que fueron sinterizadas a cuatro temperaturas por encima de la temperatura de formación.

Las propiedades texturales (densidad y porosidad aparente) fueron determinadas con el Método de Arquímedes.

Se determinó el comportamiento térmico de las mezclas mediante el análisis simultáneo termogravimétrico y térmico diferencial (TG-ATD)

Se determinaron las fases cristalinas resultantes luego del tratamiento térmico, mediante Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis microestructural, fue determinado por imágenes SEM (JEOL CM-6000 NeoScope).

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de las materias primas.

A continuación, en la figura 2, se muestra el espectro DRX del ácido bórico comercial, donde se observan picos correspondientes a Sassolite y Sassoline ambas fases cristalinas pertenecientes al H_3BO_3 ; en el espectro de la alúmina, se observaron los picos esperables, de la alfa alúmina.

Se llevó a cabo, en paralelo un estudio térmico del ácido, sometiéndolo a una caracterización termogravimétrica y térmico diferencial, figura 3.

En cuanto a los procesos térmicos que sufren los boratos sintéticos son pocos, ya que están compuestos por una única fase cristalina [3], e implican generalmente la deshidratación que suele ocurrir en etapas. A continuación se detallan las etapas y se muestran las reacciones químicas, las cuales fueron identificadas en el análisis térmico simultáneo.

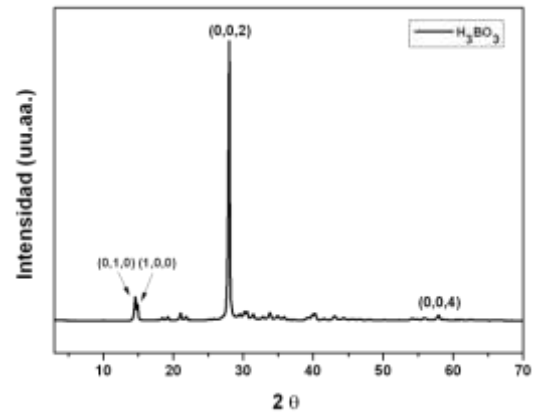


Figura 2. Difractograma del ácido bórico comercial.

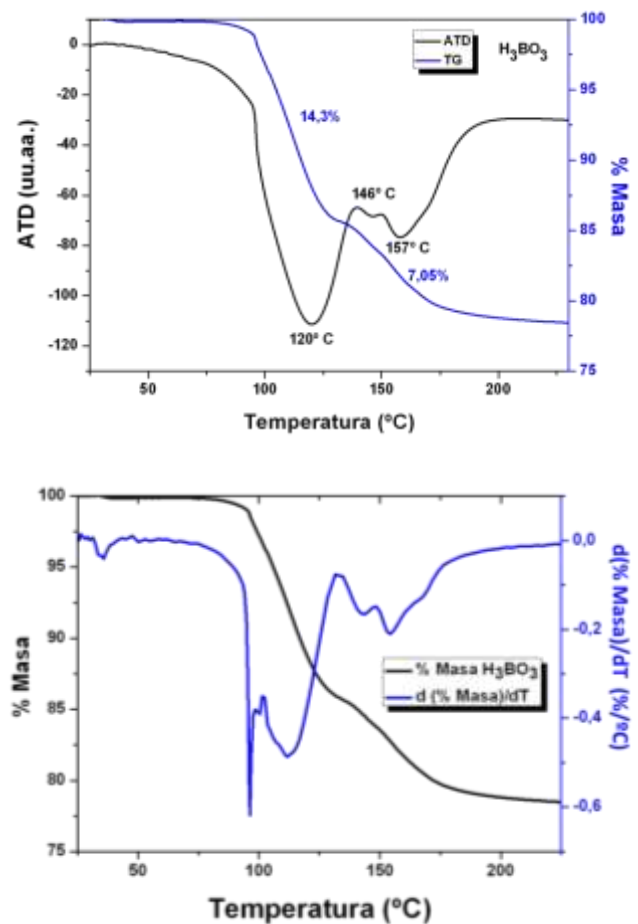
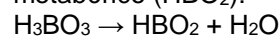
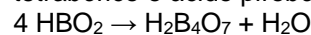


Figura 3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico del ácido bórico.

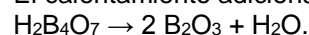
El ácido bórico es un potencial aditivo con capacidades fusibles, cuando se calienta por encima de 170°C , se deshidrata, formando ácido metabórico (HBO_2):



El ácido metabórico funde a aproximadamente 236°C , y cuando se calienta por encima de aproximadamente 300°C se deshidrata más, formando ácido tetrabórico o ácido pirobórico ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$):



El calentamiento adicional conduce a trióxido de boro.



3.2. Análisis térmico. ATD-TG

Se llevó adelante el análisis térmico diferencial de las tres composiciones realizadas, el mismo se ve en la figura 4. Pueden observarse dos picos consecutivos endotérmicos correspondientes a la deshidratación y fusión del ácido bórico, que se incrementan a medida que aumenta el contenido de ácido en la mezcla. Respecto a la formación del borato de aluminio, puede observarse que ocurriría en 2 etapas consecutivas. Las pérdidas de masa observadas (Termogravimetría - figura 5) son correspondientes con la estequiometría de las formulaciones, ya que aumenta la cantidad de ácido desde C1 a C3 (Tabla 1).

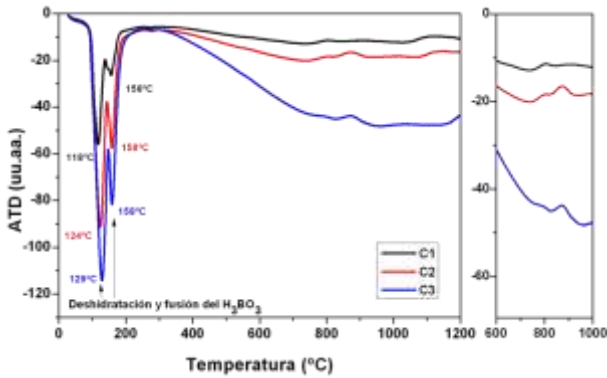


Figura 4. Análisis térmico diferencial de las composiciones C1, C2 y C3.

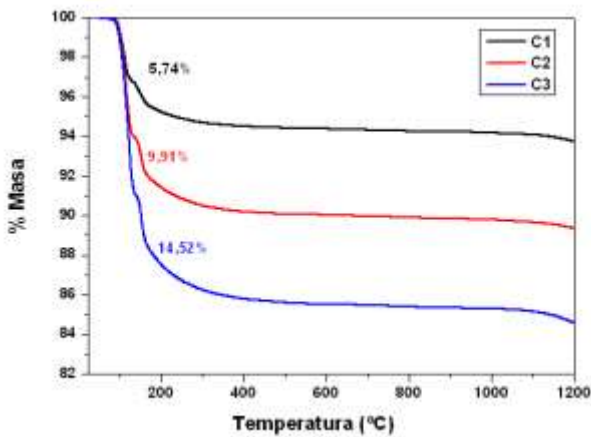


Figura 5. Termogravimetría de las composiciones ensayadas.

3.3. Propiedades texturales

Tabla 1: Composiciones estudiadas, densidad teórica % y porosidad %.

Composición	Al ₂ O ₃ (%)	B ₂ O ₃ (%)	Densidad Teórica (%)	Porosidad (%)
C1	87	13	63,2	39 - 42
C2	80	20	56,5	36 - 40
C3	74	26	50,9	45 - 47

La tabla 1 muestra las composiciones estudiadas y los valores de las propiedades texturales arrojados por el método de Arquímedes. Cabe destacar que estos

últimos no se vieron afectados por la temperatura máxima del programa de sinterización, mostrando que el grado de sinterización es constante en el rango estudiado (1100-1400°C). El bajo grado de sinterización es concordante con lo reportado en la literatura, se obtienen materiales de elevada porosidad debido a la formación de agujas de BA.

3.4. Análisis de fases – DRX

La figura 6 muestra los patrones de difracción de los tres materiales sinterizados a 1200°C, se observa un alto grado de conversión y la presencia de pequeños picos de difracción correspondientes a la alúmina residual (figura 7).

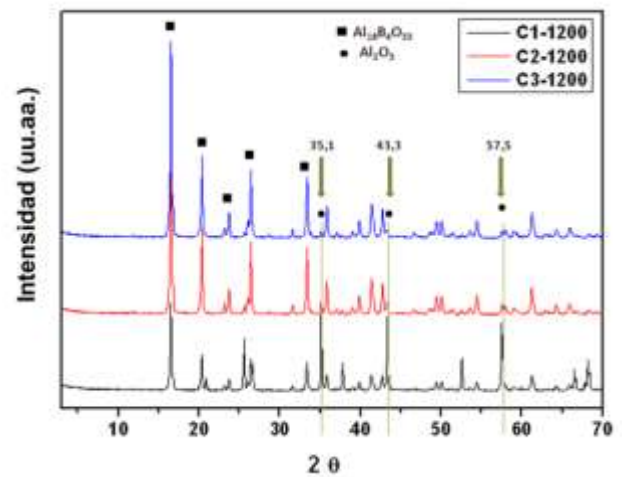


Figura 6: Patrones de difracción de los materiales sinterizado a 1200°C (C1, C2, C3).

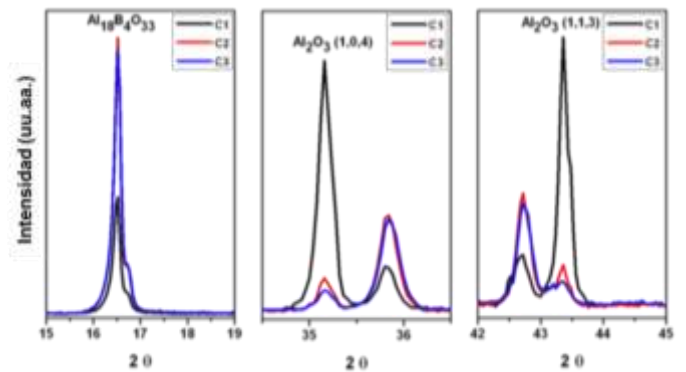


Figura 7: Picos principales del borato de aluminio Al₁₈B₄O₃₃ (16,5°) y de la alúmina Al₂O₃ (35,1 y 43,3°).

En los difractogramas puede observarse la formación del borato de aluminio y que esta fase es mayoritaria en la composición C2 y C3. En la figura 6 pueden verse también marcados con flechas los picos principales de la alúmina residual, que queda sin reaccionar y que es gradualmente menor desde C1 a C3, siendo C3 la composición con menor cantidad de alúmina. La falta de bandas en las líneas de base de los difractogramas evidencia la ausencia de fases amorfas de boro sin reaccionar, lo que evidenciaría una alta conversión del borato.

3.5. Análisis microestructural SEM

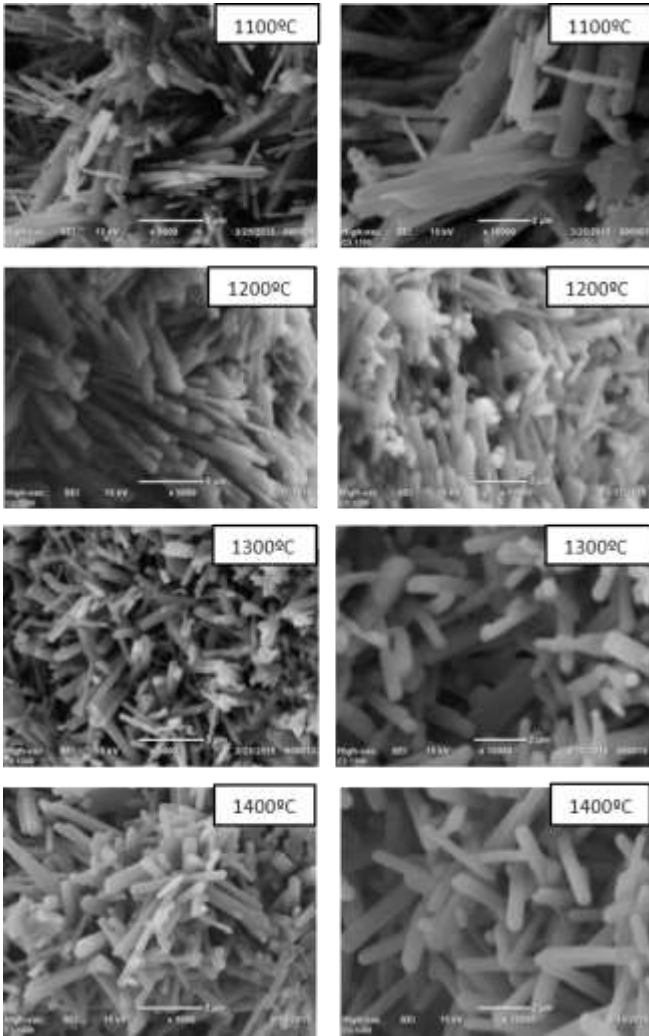


Figura 8: Imágenes SEM de los whiskers (x5000 izquierda-x10000 derecha).

Las microestructuras de SEM de los compactos sinterizados de 1100 a 1400°C para la composición C3 se muestran en la figura 8. Se encontraron whiskers ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) en todas las muestras sinterizadas en este rango de temperatura, éstos fueron coincidentes con los resultados indicados por la difracción de rayos X. Los diámetros medios de los whiskers aumentaron con el aumento de temperatura de sinterización desde 1100-1400°C, la relación de forma fue de al menos 20:1.

En cuanto a la morfología de los mismos puede observarse que a 1100°C los whiskers son angulosos y de sección rectangular. Éstos presentan una tendencia a superponerse. Al aumentar la temperatura esta morfología va desencadenando paulatinamente en agujas redondeadas de mayor diámetro; posiblemente los primeros whiskers superpuestos sinterizan en whiskers de mayor grosor.

La relación de aspecto disminuyó con el aumento de la sinterización con la temperatura.

Fue posible dilucidar también por imágenes SEM, la conversión incompleta del BA en las composiciones C1 y C2, observando granos de alúmina que es

coincidente con lo observado por difracción de rayos X.

4. Conclusiones

Se lograron estudiar las variables críticas del procesamiento del borato de aluminio (BA), pudiéndose establecer estrategias de procesamiento de materiales porosos ($\approx 50\%$) cuya única fase cristalina es el $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

Se describió el comportamiento térmico (ATD-TG) y la conversión. Se lograron obtener materiales con las microestructura típica de whiskers de diámetros entre 0.5 y 1 μm y una relación de forma mayor a 20:1, con interesantes potencialidades tecnológicas para la elaboración de materiales compuestos o refractarios.

Referencias

- [1] H. Lührs, R. X. Fischer, H. Schneider. *Materials Research Bulletin* **47** (2012), 4031-4042.
- [2] C. Cheng, X.X. Ding, F.J. Shi, Y. Cheng, X.T. Huang, S.R. Qi, C. Tang. *Journal of Crystal Growth* **263** (2004), 600–604.
- [3] M. F. Gazulla, M.P. Gomez, M. Orduña, G. Silva. *Bol. Soc. Esp. Ceram* **44** (2005), 21-31.



Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de materiales refractarios por la atmósfera a alta temperatura

M. Moliné

INTEMA, División cerámicos – Facultad de ingeniería de Mar del Plata, Argentina

marcosmoline@fi.mdp.edu.ar

Directora: A. Tomba Martinez, M. A. Camerucci

INTEMA, División cerámicos – Facultad de ingeniería de Mar del Plata, Argentina

Tópico: Cerámicos

Resumen

El estudio de la degradación de materiales refractarios es de vital importancia para la industria siderúrgica, principal consumidora de estos materiales, ya que suele limitar su vida útil. Una de las principales causas de esta degradación es la corrosión, producto de reacciones químicas y desprendimientos físicos producidos por el ataque de fases líquidas y gaseosas a altas temperaturas.

Este trabajo se centró en el estudio de la corrosión por gases atmosféricos de refractarios conteniendo carbono, tendiendo al diseño de una metodología experimental y analítica general para evaluar el comportamiento de los materiales. Para esto se construyó un equipo especialmente diseñado para evaluar la corrosión de refractarios sensibles a la atmósfera.

El equipo mencionado consta de una cámara de reacción ubicada en el interior de un horno eléctrico. El control térmico y el flujo de alimentación de gases son precisos, permitiendo realizar ensayos con confiabilidad. Utilizando diversos dispositivos, externos a la cámara de reacción, se pueden llevar a cabo diferentes mediciones, en forma continua y paralela, principalmente: variación de peso (balanza con extensión de alambre de Pt) y cambio en la concentración de gases de la atmósfera (analizadores de gases).

Mediante este equipo se estudiaron materiales MgO-C, ligados con alquitrán químicamente modificado, sin aditivo antioxidante y con 12 y 8 % p/p de grafito. Como era esperado, la mayor pérdida de peso se encontró en el material con mayor contenido de carbono en atmósfera oxidante (aire sintético), mientras que al ser sometidos a atmósfera inerte (argón), los materiales presentaron muy bajo nivel de reacción.

Palabras clave: corrosión por gases, refractarios, ladrillos MgO-C

Keywords: corrosion by gases, refractories, MgO-C bricks

1. Introducción

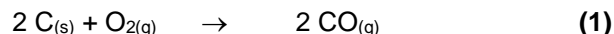
Dentro de la industria siderúrgica, la principal consumidora de materiales refractarios, los ladrillos de MgO-C ocupan una posición de relevancia en cuanto a su rendimiento en servicio y al nivel de consumo [1-3]. La presencia de grafito, ligantes orgánicos y aditivos metálicos en su composición los hacen susceptibles a los gases de la atmósfera desde temperaturas relativamente bajas (300 °C) [4].

En este trabajo, se implementó un equipo para evaluar la degradación química por gases calientes de diferente naturaleza de materiales refractarios carbonosos de uso siderúrgico. Particularmente, se propuso diseñar, construir y poner a punto un equipo que supere en calidad y cantidad de información al equipamiento actualmente disponible en el laboratorio para llevar a cabo este tipo de evaluación en refractarios básicos conteniendo carbono (MgO-C). Dichas mejoras consistieron en el seguimiento de la degradación del material y de la composición de la fase gaseosa durante los tratamientos térmicos. Este trabajo fue desarrollado como Proyecto Final de la Carrera de Ingeniería de Materiales.

Varios de los trabajos reportados sobre la degradación química por gases de materiales MgO-C se basan en el análisis de la pérdida de peso y el área descarburizada, exclusivamente [5-7]. En el equipo

diseñado en este trabajo se incorporó, además, un sensor de gases dentro de la cámara de reacción, con el fin de analizar la variación de la atmósfera gaseosa que se encuentra próxima a la muestra.

Para la implementación del equipo se estudiaron ladrillos MgO-C sin antioxidantes. Entre las reacciones que pueden ocurrir en estos materiales se estudió la oxidación directa del carbono:



Por estas reacciones ocurre la pérdida del grafito y carbono residual (proveniente de la pirólisis del ligante orgánico, y la degradación física del refractario).

2. Metodología

2.1 Equipo de corrosión gaseosa

El diseño final del equipo, que se muestra en la Figura 1, se logró luego de varias etapas de estudio para determinar las características de los dispositivos a incorporar en función de los datos a obtener, el tipo de material a estudiar y las condiciones de los tratamientos térmicos (temperatura, tiempo y gases) [8]. Cabe aclarar que ya se contaba con varios de los componentes claves (horno, sensor de oxígeno,

caudalímetros) necesarios para su construcción, siendo incorporados luego de su puesta a punto y adaptación para cumplir su función dentro del sistema.

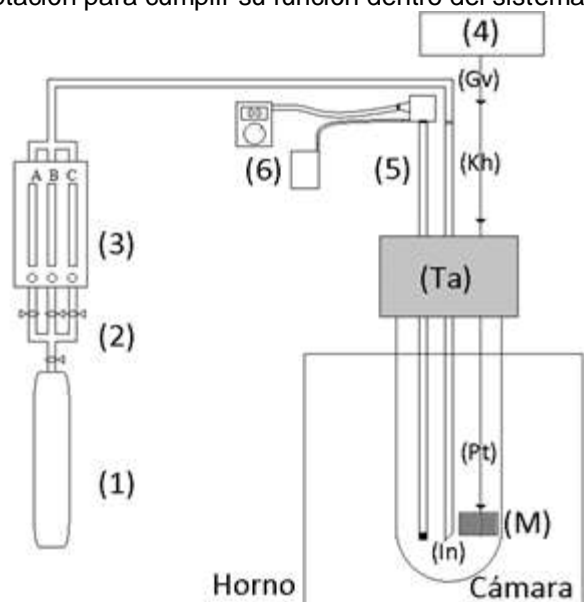


Figura 1. Esquema del equipo de corrosión gaseosa.

Dentro de los componentes, los principales elementos son el horno (1400°C de temperatura máxima) y la cámara de reacción (indicados con su nombre en Figura 1), dado que de su correcto funcionamiento depende el desarrollo del ensayo. Dentro de la cámara se coloca la muestra en atmósfera controlada, con lo cual es necesario seleccionar para su confección un material adecuado para que esté expuesto a altas temperaturas manteniendo la porosidad abierta al mínimo. Se utilizó un tubo abierto en un extremo de alúmina densa, con una tapa de alúmina porosa tratada (reducción de porosidad abierta con cemento refractario), con orificios para el ingreso de gases y analizadores (Ta). La cámara tiene 70 mm de diámetro externo y 400 mm de longitud. Al seleccionar alúmina, se restringe la velocidad de calentamiento, dado que se debe evitar choque térmico que pueda provocar fisuras o ruptura de las paredes.

La muestra (M), cuya geometría fue definida de acuerdo a requisitos de representatividad y al tamaño de la cámara de reacción (cilindros de 25 mm de diámetro por 20 mm de altura), se sujeta a la balanza (4) mediante un conjunto de alambres, gracias a los cuales queda suspendida dentro de la cámara. Se utilizan tres diferentes alambres: el que sujeta propiamente la probeta dentro del horno es de platino (Pt), que mantiene propiedades mecánicas a altas temperaturas, el segundo es de Khantal (Kh) y el tercero, con el fin de reducir los costos, es alambre galvanizado (Gv) y es el que se conecta con la balanza.

Entre los demás componentes del equipo se incluyen: los tubos de gas comprimido (1), las llaves de paso (2) y caudalímetros (3), cuya función en el sistema global es la de alimentar con un flujo constante y conocido de gases a la cámara de reacción. El acople entre el caudalímetro y la cámara se realiza mediante un tubo

delgado de alúmina, de 6 mm de diámetro (In). Un extremo se encuentra asociado al caudalímetro mediante una manguera de goma y el otro se encuentra ubicado debajo de donde se encuentra la muestra dentro de la cámara.

El analizador de oxígeno (5), con una termocupla S incorporada junto a diversos dispositivos para leer la información de la temperatura y concentración del gas (6), es el encargado de registrar la evolución de la atmósfera que rodea a la probeta, con lo cual su extremo de medición debe ubicarse lo más próximo a la misma, sin modificar las condiciones de ensayo.

2.2 Ensayos preliminares

Como paso final en la etapa de implementación del equipo construido, se llevaron a cabo ensayos de corrosión en dos materiales de MgO-C, preparados especialmente en planta para estudios de carácter básico. Los ladrillos, sin aditivos antioxidantes, están ligados con alquitrán químicamente modificado (3 % p/p) y se diferencian en el contenido de grafito. La Tabla 1 reúne la información disponible de los refractarios [9].

Tabla 1. Datos de los ladrillos de MgO-C.

Material	C12-2	C8-2
Magnesia (%p/p) ⁽¹⁾	82	86
Contenido de grafito (%p/p)	12	8
Contenido total de C (%p/p)	13.0	10.2
Densidad global (g/cm ³)	2.94±0.05	3.05±0.05
Porosidad aparente (%)	4.1±0.1	3.4±0.1

⁽¹⁾ 70 % magnesia electro-fundida y 30 % magnesia sinterizada.

Las probetas a ensayar (cilindros de 25 mm de diámetro y 20 mm de altura), se obtuvieron por corte de los ladrillos con disco y broca diamantada. Para evitar daños en los componentes, principalmente en el analizador de gases, se pre-trataron las muestras a 1000 °C durante 10 h en lecho de grafito para pirolizar al ligante orgánico.

Se realizaron un total de cinco ensayos sobre diferentes probetas, a 1000 °C, en distintas atmósferas. Las diferentes atmósferas en las que se llevaron a cabo los ensayos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Gases usados en los ensayos

Ensayo	A	B	C	D	E
Material		C12-2		C8-2	
Gas utilizado	Ar		Aire sintético		

Varias de las condiciones experimentales se mantuvieron constantes en todos los ensayos, de forma de generar mediciones comparativas. Las velocidades de calentamiento fueron de 5°C/min hasta 500 °C y 2.5°C/min hasta la temperatura final; la temperatura máxima de control fue de 1100 °C, con el fin de asegurar que la probeta se encuentre a 1000 °C dentro de la cámara (diferencia de 100 °C estimada en ensayo de referencia, con cámara sin muestra); el tiempo de estabilización a temperatura máxima fue de

60 minutos; la velocidad de enfriamiento fue de 3 °C/min evitando el choque térmico en la cámara de reacción; el flujo de gas utilizado fue de 1 a 1.25 l/min. Se empleó aire sintético súper-seco (21 % O₂) y argón (Ar) con niveles de O₂ < 5 ppm. Durante el ensayo con Ar, se continuó insuflando el gas en la etapa de enfriamiento, con el fin de evitar el contacto con oxígeno a altas temperaturas.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestra, a modo de ejemplo, la variación en función del tiempo de la temperatura de control del horno y la de la cámara de reacción en el ensayo A. En el resto de los tratamientos, la evolución térmica fue similar. A los 340 minutos de iniciado el ensayo (señalizado en la gráfica), se alcanzó la meseta térmica en el interior de la cámara.

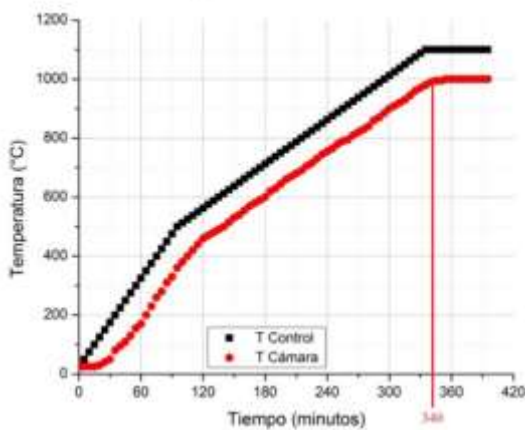


Figura 2. Temperatura en función del tiempo (ensayo A).

La variación del peso de la muestra en función del tiempo y de la temperatura de cámara se muestra en la Figura 3 para cuatro de los cinco ensayos llevados a cabo. No se reporta el duplicado del ensayo del material C12-2 en aire sintético, debido a que problemas de atascamiento del alambre de sujeción invalidó los registros.

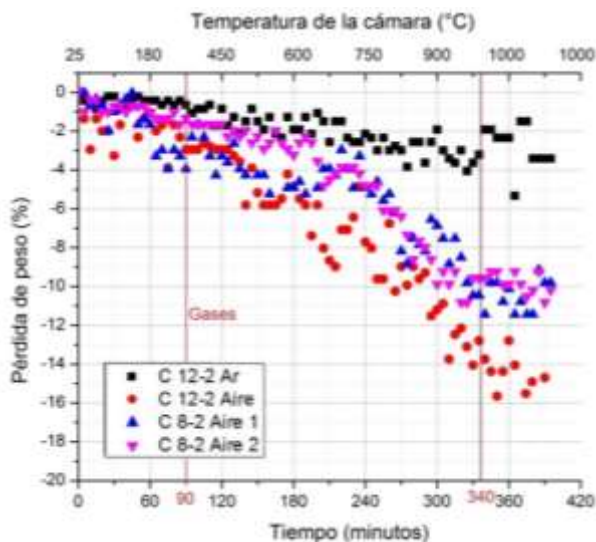


Figura 3. Variación del peso en función del tiempo y la temperatura.

La línea señalizada en la figura como 'Gases', indica el momento en el cual se comienza a insuflar el gas correspondiente (argón ó aire sintético súper-seco). Por la repetitividad que se obtuvo en la temperatura de la cámara, en todos los tratamientos la inyección de gas se inició a los 90 minutos de comenzado el ensayo, tiempo en el cual la temperatura resultó ~ 300°C.

El registro de la pérdida de peso manifestó una oscilación significativa en todos los ensayos, que tiene su fuente en el propio proceso que ocurre en el material y en la sensibilidad de la balanza a perturbaciones de la estructura soporte, que se favorecieron por el registro manual de los datos y el hecho de que la temperatura fue variando durante gran parte del tratamiento térmico. Aun así, se observó una reducción de la dispersión de los datos del peso a medida que se fue adquiriendo experiencia en el manejo de los diferentes elementos que componen el sistema, lo cual permitió lograr una buena reproducibilidad en los dos ensayos del refractario C8-2 llevados a cabo en las mismas condiciones.

El pesaje de la probeta luego de finalizado cada ensayo, reportado en la Tabla 3, corroboró los datos obtenidos durante el ensayo. La 'Pérdida 1' es la diferencia en porcentaje entre el peso inicial de la probeta, antes del ensayo, y el registrado al final del mismo. La 'Pérdida 2' corresponde a la diferencia entre el peso inicial y el final de la meseta térmica registrada por la balanza durante el ensayo.

Tabla 3. Variación del peso

Ensayo	Probeta	Pérdida 1	Pérdida 2
A	C12-2 Argón	3,47 %	3,4 %
B	C12-2 Aire 1	12,07 %	16,0 %
C	C12-2 Aire 2 ⁽¹⁾	11,30 %	80,0 %
D	C8-2 Aire 1	9,42 %	10,0 %
E	C8-2 Aire 2	10,60 %	10,0 %

⁽¹⁾El valor de 'Pérdida 2' se descarta por problemas con las mediciones durante el ensayo.

Excepto para el ensayo fallido (C), la pérdida de peso determinada a partir del registro de la balanza del equipo resultó muy cercana a la obtenida a partir del peso final de la probeta luego de extraída del sistema. Además, las pérdidas de masa en flujo de aire resultaron en acuerdo con el contenido total de C (Tabla 1). En apariencia, se habría consumido todo el C presente en ambos ensayos del refractario C8-2, en acuerdo con la queda en la variación de peso. Por su parte, en C12-2 la oxidación parece no haber sido completa, con un descenso de peso que se mantuvo siempre creciente. Pese a que el contenido de O₂ en Ar es muy bajo, fue suficiente para producir cierto grado de oxidación del C, registrándose una pequeña pérdida de peso. Los resultados de la pérdida de peso resultaron coherentes con el aspecto de las probetas al retirarlas del horno, mostradas en la Figura 4. En el caso del ensayo A, sometido a argón, se observó sólo una delgada capa superficial decolorada (o descarburizada) que se desprendía con facilidad,

mientras que la decoloración fue completa en los otros casos, con una degradación severa del refractario.

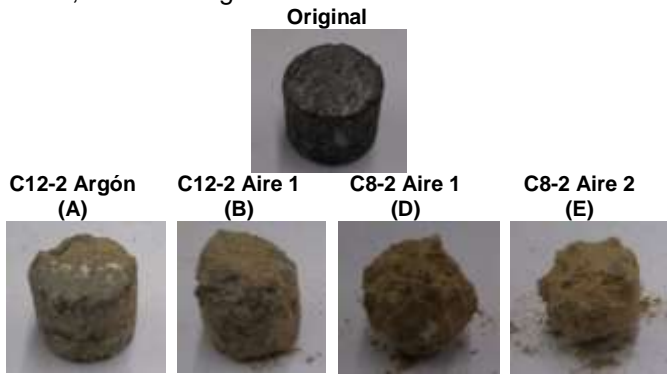


Figura 4. Probetas original y después de los ensayos.

El ensayo C resultó diferente al B, ambos de la muestra C12-2 en aire, ya que se registró una disminución inusitada del peso durante todo el tratamiento térmico, registrando un descenso del 80 %. Este valor no condice con lo que luego se determinó a partir de la diferencia entre el peso inicial y final (Pérdida 1 - Tabla 3), el cual si resultó más cercano al obtenido en el primer ensayo (A). El origen del problema fue que el tubo delgado de alúmina por el que ingresa el flujo gaseoso, contiguo a la muestra y posicionado rígidamente, contactaba con la probeta alterando el valor del peso.

La Figura 5 reporta la variación en la concentración de oxígeno en función del tiempo, sólo en el rango de validez de medición del analizador de oxígeno, por encima de los 700°C.

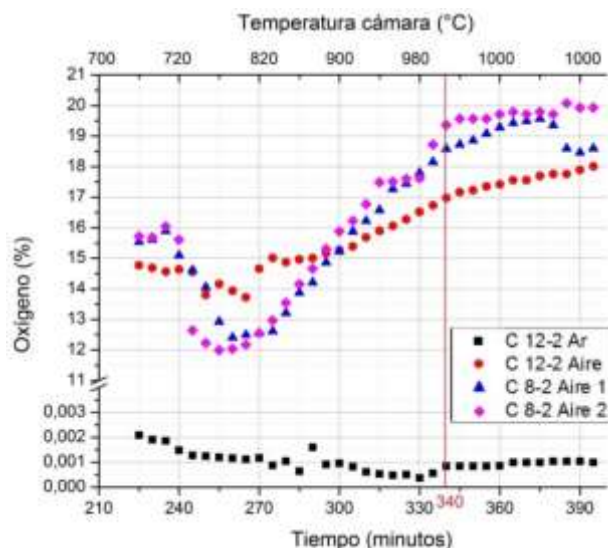


Figura 5. Variación de la concentración de oxígeno en función del tiempo y la temperatura.

Se puede apreciar en las gráficas que la concentración de oxígeno en el ensayo A en argón, manteniéndose siempre en valores muy bajos, sufrió una caída por encima de los 900°C, temperatura en la cual se produce la mayor variación en el peso.

Durante los ensayos en flujo de aire sintético, la concentración de oxígeno no resultó inicialmente del 21 % debido a que la reacción de oxidación de C

comienza a temperaturas menores, entre los 400 y 500°C, como se manifiesta también en las gráficas de pérdida de peso (Figura 3). De acuerdo a la variación en la cantidad de O_2 , entre 720°C y 770°C la oxidación de C alcanzó su máximo desarrollo, y se desacelera a temperaturas superiores a 800 °C, correspondiendo a un incremento en la concentración de oxígeno. En los ensayos con material C8-2 (menor contenido de C), la concentración de O_2 parece estabilizarse muy cerca de su valor en aire (21 %), debido a que se consumió gran parte del carbono presente en el material.

4. Conclusiones

El equipo diseñado resultó apto para llevar a cabo tratamientos a temperatura y atmósfera controladas, con seguimiento de la variación de peso y de la concentración de oxígeno en materiales refractarios de MgO-C. De todos modos, aún resta mejorar varios aspectos del mismo, en especial relacionados a la posibilidad de sensar CO/CO_2 y la automatización del registro de los datos.

En relación a los ensayos preliminares, las muestras tratadas mostraron modificaciones en sus características y propiedades propias a la degradación del material. Los registros de las variaciones de peso y concentración de oxígeno resultaron consistentes con las reacciones que ocurren en el rango térmico y la atmósfera gaseosa ensayados.

Referencias

- [1] C. Alvarez, E. Criado, C. Baudín. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* **31** (1992), 397-405.
- [2] R.E. Moore. *Refractories Application* (1997), 8-9.
- [3] E.M.M. Ewais. *J.Ceram.Soc.Japan* **112** (2004), 517-532.
- [4] M.A. Camerucci, P.G. Galliano, A.L. Cavalieri, A.G. Tomba Martinez. *InterCeram*, **4** (2012), 198-204.
- [5] N.K. Ghosh, D.N Ghosh, K.P. Jagannathan. *Brit. Cer. Trans.* **99** (2000), 124-127.
- [6] S.K. Sadrezhaad, S. Mahsid, B. Hashemi, Z.A. Nemati. *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006), 1308-1316.
- [7] H. Sunayama, M. Kawahara. *J. Tech. Assoc. Refraci., Japan* **23** (2003), 152-155.
- [8] M. Moliné. Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de materiales refractarios por la atmosfera a alta temperatura. Tesis de grado, Fac. Ingeniería, UNMdP (marzo 2015).
- [9] N. Bellandi, P.G. Galliano, S.E Gass, A.G. Tomba Martinez. Efecto del tratamiento térmico sobre refractarios MgO-C de diferente composición. 20° Conferencia del Acero IAS 2014 (Santa Fe, noviembre 2014).



Conformado de monolitos híbridos porosos a partir del uso de precursores poliméricos precerámicos

J. Bolaños

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.

javierbolanos06@fi.mdp.edu.ar

Directora: M. A. Camerucci

Co-director: M. H. Talou

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Cerámicos

Resumen

El procesamiento de cuerpos cerámicos con porosidad jerárquica basados en SiOC a partir del uso conjunto de precursores poliméricos precerámicos y agentes porógenos se presenta como una vía promisoría gracias al avance en el conocimiento de la transformación polímero-cerámico. Así, en este trabajo se estudia el conformado de monolitos híbridos porosos con vistas al desarrollo de cuerpos cerámicos de SiOC con potenciales usos en protección térmica, energía y medio ambiente.

Como precursor cerámico se empleó un silsesquioxano (SSO) obtenido por síntesis a partir de la condensación de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano en solución de ácido fórmico y empleando condiciones que permiten obtener una elevada concentración de grupos SiOH. La caracterización del SSO sintetizado se realizó por ATR-FTIR y ATG, confirmando la presencia de una alta concentración de SiOH.

Para el conformado de los monolitos híbridos se propuso la adición de trietilentetramina (10 %vol.) y la posterior consolidación a 60°C. A partir de la evaluación de los espectros de ATR-FTIR se propuso la ocurrencia simultánea de reacciones de policondensación inorgánica y polimerización orgánica que derivan en la formación de dos redes interconectadas cuya extensión y configuración serían mutuamente dependientes. Los cuerpos híbridos así obtenidos presentaron una muy buena integridad, sin grietas ni burbujas. Como porógeno se adicionó sacarosa molida ($D_{50} = 90\mu\text{m}$), lo que permitió que la formación de canales en la pieza para la eliminación de los gases ocurra a una temperatura inferior a la que comienza la degradación de la matriz, evitándose la formación de fisuras. Así, el sistema estudiado consistió en SSO, trietilentetramina (10 %vol.) y sacarosa (20 o 25 %vol.).

Los monolitos híbridos porosos se obtuvieron a partir de la mezcla de los componentes mencionados, vertido en moldes plásticos, y tratamiento a 220°C (1h). Su caracterización se llevó a cabo por medidas de densidad y contracción en volumen, cálculo de la porosidad, y análisis por SEM.

Palabras clave: polímeros precerámicos, cuerpos híbridos porosos, oxicarbono de silicio

Keywords: polymer preceramics, porous hybrid bodies, silicon oxycarbide

1. Introducción

El uso de polímeros precerámicos para la fabricación de cerámicos avanzados basados en silicio, denominados también 'materiales cerámicos derivados de polímeros' (PDCs), entre los que se encuentran los materiales basados en SiOC y SiNC, se ha incrementado en los últimos años gracias al avance en el conocimiento del proceso de transformación polímero-cerámico [1-3].

El interés tecnológico que han alcanzado estos materiales cerámicos se debe a su elevada estabilidad físico-química a muy altas temperaturas (hasta 2000°C), y a su amplia variedad de propiedades funcionales específicas (alta resistencia al 'creep', alta piezoresistividad, y excelente resistencia a la oxidación, entre otras) que determinan potenciales aplicaciones en ambientes extremos [1].

En los últimos años se ha extendido el campo de aplicación de este tipo de materiales, incluyendo hoy en día su uso como materiales para energía, para las industrias automotriz y aeroespacial, soportes para

catalizadores y materiales de uso en ingeniería eléctrica o en micro/nanoelectrónica [7-10]. Por otra parte, las bajas temperaturas de síntesis empleadas en el procesamiento de estos materiales, en comparación con las elevadas temperaturas (1700 a 2000°C) que se requieren en el procesamiento clásico de polvos para el desarrollo de materiales basados en SiC o Si₃N₄, y la posibilidad de emplear algunas de las tecnologías existentes para el procesamiento de polímeros, generalmente con bajos costos asociados, son puntos de interés económico para la producción de estos materiales a partir de la manipulación de precursores cerámicos poliméricos [4-6]. Sin embargo, resta avanzar en el conocimiento de los mismos, tanto en lo que se refiere al diseño del material como a los procesos involucrados en su desarrollo.

El tipo de precursor híbrido y su estructura molecular tienen influencia en la composición, el número y distribución de fases, y la microestructura final del material cerámico. Así, las propiedades macroscópicas de los materiales pueden ser variadas

y ajustadas a partir del diseño del precursor. De esta manera, la síntesis de los polímeros precerámicos constituye un aspecto clave en el procesamiento de este tipo de materiales y, por tal motivo, uno de los campos de investigación en desarrollo [1, 11].

Por otra parte, una etapa crítica a tener en cuenta en el procesamiento de estos materiales, es la transformación polímero-cerámico la cual ocurre inevitablemente con la eliminación de un volumen considerable de gas (pérdida de fracciones orgánicas del polímero) y una gran contracción del cuerpo (debido al aumento de densidad asociado a la transformación polímero-cerámico), que pueden conducir al desarrollo de una porosidad adicional incontrolable y de grietas, e incluso al colapso de la pieza, impidiendo así la conversión directa de un componente precerámico de gran tamaño a una pieza cerámica [13-15]. Es este uno de los motivos por los cuales, como ya fue mencionado, los materiales que derivan de precursores precerámicos han sido aplicados principalmente al desarrollo de recubrimientos, fibras, películas finas, entre otros. Muchos esfuerzos se han hecho, y aún continúan realizándose, en el desarrollo de rutas de procesamiento que permitan la obtención de piezas de PDCs con volúmenes mucho mayores. Sin embargo, aún hoy en día, la fabricación de estos materiales en 'bulk' permanece como un enorme desafío tecnológico [10]. Así, la adición de agentes de sacrificio como formadores de poros, es una vía propuesta para generar macro-poros en la pieza que permitan la eliminación de los gases y, en consecuencia, eviten la formación de fisuras [12-13]. En este trabajo se presenta la obtención y caracterización de monolitos híbridos porosos a partir de la condensación hidrolítica de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano, utilizando sacarosa como agente porógeno.

2. Materiales y métodos

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de un silsesquioxano (SSO) a partir de la condensación hidrolítica de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS). Esta reacción se realizó empleando una solución acuosa de ácido fórmico como catalizador en una relación molar $\text{HCOOH/Si} = 0,055$ ($\text{H}_2\text{O/Si} = 2,94$) y calentando a 50°C durante 6 días. El producto de la reacción fue un líquido viscoso homogéneo y transparente, con una densidad de $\sim 1,21 \text{ g/cm}^3$.

La síntesis y evolución de los principales grupos funcionales fue seguida a partir del análisis por espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, Mattson Génesis II) sobre el MPS y el SSO sintetizado (2 y 6 días a 50°C).

Como agente porógeno se empleó sacarosa comercial molida en seco en un molino planetario FRITSCH Pulverisette 7 con recipientes de polipropileno y bolas de nitruro de silicio de 12 mm de diámetro, y tamizada por malla N° 140. El polvo de sacarosa presentó un tamaño medio de partícula (D_{50}) de $90 \mu\text{m}$, determinado por análisis granulométrico por difracción láser (Malvern Masterizer 2000) en etanol. El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Jeol

JSM-6460) reveló la presencia de partículas con morfología equiaxial y facetada, así como una amplia distribución de tamaños de partículas y aglomerados formados por aquellas más finas (Figura 1).

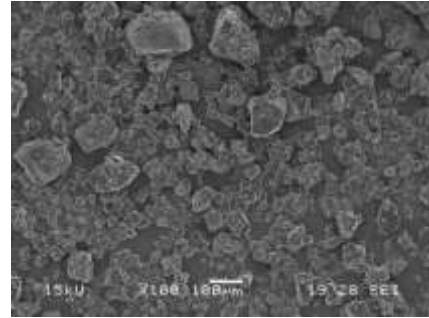


Figura 1. Imagen de SEM de partículas de sacarosa.

Se trabajó con mezclas compuestas por SSO y polvo de sacarosa (20 y 25 % en vol) obtenidas por mezclado mecánico (agitador de paletas) de los componentes a 60°C . El estudio del comportamiento al flujo de los sistemas empleados se realizó a temperatura ambiente y a 60°C utilizando un reómetro rotacional (Physica MCR 301 Anton Paar) con una configuración de cilindros concéntricos (Figura 2). Con fines comparativos, se presenta la curva de flujo correspondiente al SSO a temperatura ambiente.

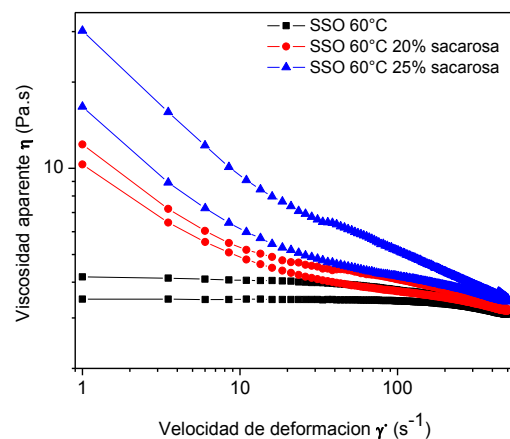


Figura 2. Curva de flujo del SSO y de las mezclas SSO-sacarosa (20 y 25% en vol.).

A temperatura ambiente se determinó que el SSO presentó un valor de viscosidad notablemente elevado ($13,4 \text{ Pa.s}$), mientras que a 60°C se registró un valor de viscosidad significativamente menor ($4,2 \text{ Pa.s}$), lo que justifica el empleo de esta temperatura en el mezclado del SSO con la sacarosa. A su vez, el agregado de sacarosa al SSO produjo un aumento de la viscosidad en todo el rango de velocidades de deformación analizadas. Por otra parte, en todos los sistemas estudiados a 60°C se registró un comportamiento pseudoplástico con cierto grado de tixotropía que aumentó al incrementar la concentración de sacarosa.

La consolidación de los cuerpos se realizó en moldes cilíndricos de Delrin a partir de la adición de 10 % en vol. de trietilentetramina (catalizador básico) y

posterior tratamiento en estufa eléctrica a 60°C, 12 h. En estas condiciones experimentales se produce la policondensación de los grupos SiOH residuales, con la consecuente formación de enlaces Si-O-Si. Por último, la obtención de los cuerpos híbridos porosos se realizó por tratamiento de calcinación en aire a 220°C en una mufla eléctrica durante 1 h con el fin de eliminar el agente porógeno. Esta temperatura se seleccionó a partir del análisis de la curva de pérdida de peso de la sacarosa en función de la temperatura obtenida por análisis termogravimétrico diferencial (ATG, Shimatzu TGA-50) realizado en aire a 5°C/min hasta 650°C. Además, esta temperatura fue inferior a la correspondiente al inicio de la degradación térmica de la matriz híbrida, según lo reportado en la literatura. La caracterización del cuerpo híbrido se realizó a partir de medidas de contracción volumétrica y porosidad abierta por el método de Arquímedes en agua, y análisis microestructural por SEM.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización del SSO

A partir del análisis de los espectros de ATR-FTIR (Figura 3) correspondientes al alcóxido de partida (MPS) y al producto de la reacción (SSO) obtenido a los 2 y 6 días de tratamiento a 50°C, se confirmó la formación progresiva de enlaces Si-O-Si durante la reacción, cuyas bandas más representativas se encontraron alrededor de 1040 y 1120 cm^{-1} , y la hidrólisis completa de los grupos alcóxido (2841 y 2864 cm^{-1}).

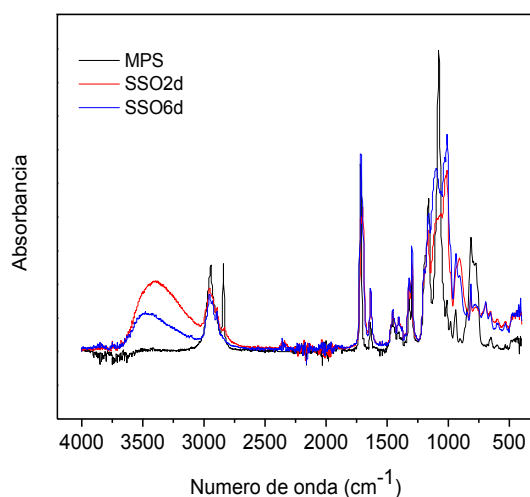


Figura 3. Espectros FTIR de las tres muestras analizadas con ATR-FTIR

Por otro lado, la concentración de grupos silanoles dependió del tiempo de permanencia a 50°C. En el espectro correspondiente al SSO formado luego de 2 días de tratamiento se observó un aumento considerable de la intensidad de las bandas asociadas a los grupos SiOH (3200-3500, 930 y 960 cm^{-1}) asociado a la hidrólisis de los grupos alcóxido y a la presencia de moléculas de agua. A los 6 días, se registró la disminución de la intensidad de las bandas asignadas a los grupos SiOH y el aumento de aquellas

correspondientes a las uniones Si-O-Si debido a la condensación parcial de los grupos SiOH y a la eliminación de moléculas de H₂O residual generada durante la síntesis.

3.2 Caracterización de los cuerpos híbridos precerámicos

Se obtuvieron piezas regulares, sin defectos y con integridad estructural a partir del empleo de las mezclas SSO-sacarosa. Los cuerpos preparados con 20% en vol. de sacarosa, presentaron una porosidad de $17\pm 1\%$, mientras que se obtuvo un valor de $25\pm 1\%$ para aquellos conformados con 25% de porógeno. Estos resultados resultan consistentes con la proporción de sacarosa presente en los sistemas empleados, aunque en el caso de los cuerpos preparados con 20% de porógeno, la menor porosidad medida respecto de la cantidad de porógeno adicionado se debe a la presencia de sacarosa remanente en el cuerpo (único compuesto orgánico que se elimina a la temperatura de tratamiento).

En la Figura 4 se muestran imágenes de SEM típicas de la microestructura desarrollada en los cuerpos híbridos obtenidos. Se observa la presencia de poros distribuidos uniformemente, generados a partir de la eliminación de las partículas de sacarosa, junto con escasas burbujas de $\sim 100 \mu\text{m}$ formadas durante la preparación de las mezclas y ausencia de fisuras.

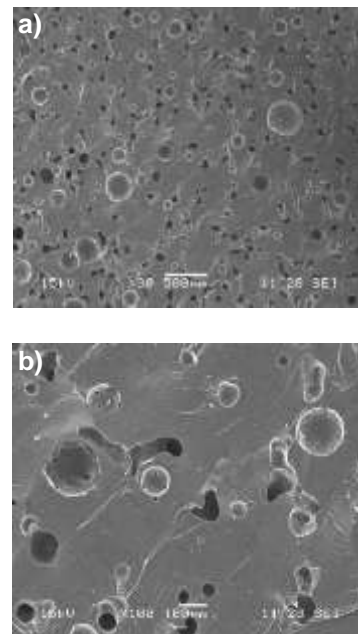


Figura 4. Imágenes SEM del SSO 20% azúcar, a) 30X, b) 100X

4. Conclusiones

El empleo de mezclas de un SSO obtenido a partir de MPS, y partículas de sacarosa que actúan como agente porógeno, permitió el conformado de cuerpos híbridos porosos con integridad estructural y libre de defectos, considerándose factible la obtención de cuerpos cerámicos porosos por tratamiento a alta temperatura.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto PIP 936, "Procesamientos por 'gel-casting' no contaminantes para el desarrollo de materiales cerámicos porosos con microestructuras controladas", financiado por el CONICET.

Referencias

- [1] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. Sorarù. *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (7), (2010), 1805-1837.
- [2] E. Bernardo, P. Colombo, S. Hapshire. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (2009), 843-849.
- [3] E. Bernardo, E. Tomasella, P. Colombo. *Ceram. Int.*, **35** (2009), 1415-1421.
- [4] Y. Kim, Y. Jin, Y. Chun, I. Song, H. Kim. *Scr. Mat.*, **53** (2005), 921-925.
- [5] J. Zeschky, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, S. Jason Lo, B. Kummer, M. Scheffler, P. Greil. *Sci. Tech.*, **63** (2003), 2361-2370.
- [6] P. Colombo, E. Bernardo, L. Biasetto. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (1), (2004), 152-154.
- [7] T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, P. Rietbrock. *Energy*, **29** (2004), 823-833.
- [8] T. Fend, R. Pitz-Paal, O. Reutter, J. Bauer, B. Hoffschmidt. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **84** (2004), 291-304.
- [9] M. Scheffler, P. Colombo. *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Wiley-VCH. 1ra edición (2005).
- [10] T. Jiang, A. Hill, W. Fei, Y. Wei, M. Tellam, C. Xu, L. An. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (10), (2010), 3017-3019.
- [11] K. Langguth. *Ceram. Int.*, **21** (1995), 237-42.
- [12] Y. Blum, G. D. Sorarú, A. P. Ramaswamy, D. Hui, S.M. Carturan. *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** (9), (2013), 2785-2792.
- [13] P. Colombo, E. Bernardo, G. Parcianello. *J. Eu. Ceram. Soc.*, **33** (2013), 453-469.
- [14] D. Su, Y. Li, H. An, X. Liu, F. Hou, J. Li, X. Fu. *J. Eu. Ceram. Soc.*, **30** (2010), 1503-1511.
- [15] V. Bakumov, G. Blugan, S. Roos, T. Graule, V. Fakhfour, J. Grossenbacher, M. Gullo, T. Kiefer, J. Brugger, M. Parlinska, J. Kuebler. *J. Eu. Ceram. Soc.*, **32** (2012), 1759-1767.

Compuestos de poliuretanos de base acuosa bio-nanoreforzados

M. E. V. Hormaiztegui

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Mar del Plata, Argentina.

m.e.v.hormaiztegui@fi.mdp.edu.ar

Directora: M. I. Aranguren

Co-Directora: V. L. Mucci

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

Los polímeros derivados de recursos renovables como aceites vegetales, proteínas o carbohidratos están recibiendo cada vez más atención en el ámbito académico e industrial, debido a que estos materiales son más respetuosos del medio ambiente que los derivados del petróleo. Entre estos polímeros, se encuentran los poliuretanos de base acuosa (WBPU) que además ofrecen ventajas tales como tener una viscosidad independiente del peso molecular, no necesitar de emulsionantes externos, ser flexibles, no ser inflamables, y, en general, tener buenas propiedades adhesivas. Sin embargo, algunos tienen inconvenientes tales como pobres propiedades superficiales, así como estabilidad térmica y mecánica y baja resistencia química. Se propone la incorporación de nanocristales de celulosa (NCC) como refuerzo en la formulación de estos materiales compuestos de WBPU, con el objetivo de obtener mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas y tribológicas de estos materiales. Para este trabajo, se prepararon dos WBPU, uno a base de policaprolactona (PCL diol) y otro a base de un aceite vegetal (aceite de ricino), y ambos polímeros se utilizaron en la formulación de materiales compuestos con NCC (obtenidos mediante hidrólisis ácida de celulosa microcristalina (MCC) con ácido sulfúrico). La síntesis de los WBPU se llevó a cabo en un reactor de tres bocas, en el que se mezclaron el diol/aceite con diisocianato de isoforona (IPDI) y ácido dimetilol propiónico (DMPA), bajo atmósfera de N₂. Cuando se completó la reacción se añadió trietilamina (TEA) para neutralizar los grupos carboxilos. El producto final se suspendió en agua con el fin de obtener una dispersión estable de PU. Finalmente, se prepararon por casting películas sólidas de los WBPU y sus compuestos (WBPU/NCC). Las películas transparentes obtenidas se caracterizaron por FTIR, DRX, DSC y TGA.

Palabras clave: poliuretanos de base acuosa, aceite de ricino, celulosa nanocristalina, compuestos

Keywords: waterborne polyurethanes, castor oil, cellulose nanocrystals, composite

1. Introducción

Dispersiones de poliuretano en base acuosa (WBPU) surgieron como una alternativa importante en diversas aplicaciones con el fin de reducir los efectos ambientales de los PUs que utilizan disolventes orgánicos para su dispersión.

Los WBPU se pueden sintetizar por reacción de un diisocianato, un poliol y un ácido carboxílico hidroxilado. Una amina terciaria se utiliza a continuación, con el fin de neutralizar los grupos carboxílicos del ácido y producir centros iónicos para estabilizar la partícula de polímero en agua. Por otra parte, los polioles utilizados en la síntesis son, en general, a base de petróleo, pero con el objetivo de avanzar hacia materiales más respetuosos con el medio ambiente en el presente trabajo se sintetizará un WBPU a partir de un aceite vegetal. Los aceites vegetales son abundantes, baratos y pueden ser usados para sintetizar polioles con diferentes estructuras químicas y funcionalidades [1].

Con el fin de mejorar las propiedades de los polímeros sintetizados se incorporará a cada uno de ellos, un bio-refuerzo como lo son los nanocristales de celulosa. Para la obtención de NCC se utiliza celulosa

microcristalina (MCC) debido a que es estable, químicamente inactiva y fisiológicamente inerte [2].

2. Metodología

2. 1. Materiales

PCL diol, DMPA, IPDI, TEA, dibutil-di-laureato de estaño (DBTDL), acetona and metil-etil-cetona (MEK) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Corp. y usados sin purificación extra.

Poliuretanos de base acuosa (WBPU) fueron sintetizados a partir de aceite de ricino (CO, f=2.97) y de PCL diol (usada para comparación). Las estructuras químicas de estos dos reactivos utilizados se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1. Estructura química de los reactivos utilizados

Estructura Química	Reactivo
	PCL diol
	CO

2. 2. Síntesis del WBPU a partir de PCL

PCL diol y DMPA en relación molar de 1.6 se introdujeron en un reactor de cinco bocas equipado con un agitador mecánico, y la mezcla se calentó a 85°C hasta que la PCL se fundió. Luego, IPDI (NCO/OH = 1.4) se añadió y la reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno seco por 4h.

Para reducir la viscosidad del prepolímero se agregó acetona y la mezcla se enfrió hasta los 60°C. TEA se adicionó en una relación equimolar a DMPA, bajo agitación continua por 30 min.

Por último, se agregó agua destilada bajo agitación vigorosa para dispersar el polímero. Se continuó con agitación moderada por toda la noche a temperatura ambiente, y la acetona se eliminó bajo vacío en un rotavapor [3]. El poliuretano de base acuosa obtenido se nombró como WBPU1.

2. 3. Síntesis del WBPU a partir del aceite vegetal

Para sintetizar el WBPU del aceite de ricino, la reacción se llevó a cabo en un reactor similar al descrito arriba. Los pasos para la reacción son análogos a los detallados con anterioridad, y las diferencias se informan a continuación.

Tabla 2. Diferencias entre las síntesis de los WBPU

	Temperatura(°C)	Tiempo(h)	Catalizador
PCL	85	4	-
CO	78	5	DBTDL

A su vez, la relación en equivalentes utilizada entre el CO y el DMPA es de 1, manteniendo la relación NCO/OH en 1,4.

El catalizador se adicionó en un 1% en peso con respecto a la masa total de la reacción en el primer paso, y el poliuretano de base acuosa obtenido se nombró como WBPU2.

2. 4. Obtención de NCC a partir de MCC

La obtención de nanocristales de celulosa (NCC) se llevó a cabo a partir de la hidrólisis ácida con ácido sulfúrico de MCC [4].

2. 5. Preparación de los compuestos WBPU/NCC

La suspensión NCC y las suspensiones de los diferentes WBPU se mezclaron utilizando las relaciones en peso necesarias para obtener la concentración deseada de refuerzo en las películas secas (1%). Las mezclas se sonicaron durante 30min. Se prepararon por casting los films en un molde recubierto con papel adhesivo antiadherente a 50 °C durante toda la noche. Las películas se nombraron como WBPU#/NCCy, donde y representa el porcentaje en peso de NCC en el material compuesto y # indica el poliuretano utilizado. Los films se almacenaron en un desecador para su futura caracterización.

2. 6. Métodos de caracterización

La espectroscopia de FTIR se llevó a cabo con un espectrómetro Bruker IFS 25 a temperatura ambiente. Las muestras de los WBPU y de los compuestos se

cortan a partir de los films y se llevó a cabo en ensayo ATR-FTIR. Espectros de las muestras tomadas en diferentes momentos durante la reacción también se obtuvieron pero utilizando una ventana de NaCl para hacer las mediciones. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm⁻¹ y promediando 32 scans.

Los valores del tamaño medio de partícula de las dispersiones de los WBPU se midieron mediante dispersión de luz dinámica utilizando un Malvern Zetasizer Nano S-90 con un láser de 632 nm (Malvern Instruments Co. Ltd., Worcestershire, Reino Unido), a 25°C con las muestras altamente diluidas en agua deionizada. El índice de refracción de la fase dispersa y la fase continua fueron 1.00 y 1.33 respectivamente.

Las mediciones de difracción de rayos X en los films se realizaron a una velocidad de barrido de 0,016°/s en un X PANalytical X 'Pert PRO difractor de rayos X usando radiación Cu (K α), y ángulos de difracción entre 2° y 60°.

Las curvas termogravimétricas se obtuvieron en un TGA-50 Shimadzu, y abarcan desde temperatura ambiente hasta 500°C a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

3. Resultados y Discusión

El éxito de la reacción se evaluó por espectroscopia FTIR y cromatografía de permeación de gel. Los espectros de los reactivos y de los films de WBPU se muestran en la Fig. 1.

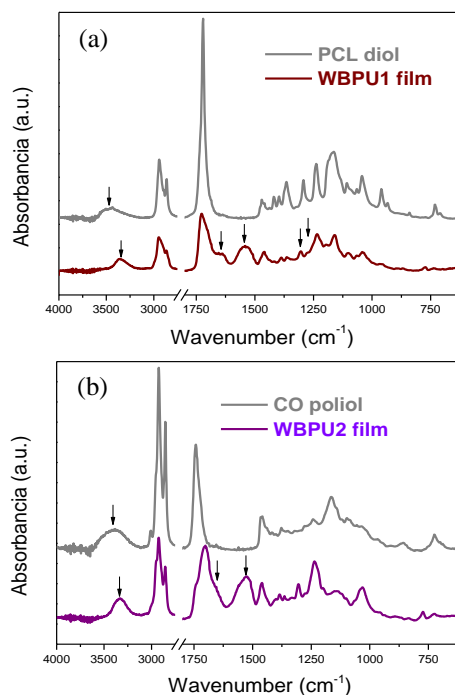


Figura 1. Espectros FTIR (a) PCL diol y del film de WBPU1 (b) aceite de ricino y del film de WBPU2.

La intensidad de los picos a 3570 cm⁻¹ y 2270 cm⁻¹ correspondientes a la absorción de los grupos hidroxilos y a la absorción del grupo isocianato, respectivamente, decrecen con el tiempo como consecuencia de la formación de los grupos uretanos.

Los espectros de los films de WBPU no presentan la banda de absorción de los grupos -N=C=O a 2270 cm^{-1} confirmando el consumo del IPDI durante la formación de la dispersión de poliuretanos.

Nuevas bandas aparecen tales como la banda a 1260 cm^{-1} , asignada a amida-III de uretano alifático, la banda de la amida-II a 1535 cm^{-1} , la región de la vibración del estiramiento del carbonilo a $1630\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ y la banda de la vibración del estiramiento de los grupos -NH o de los grupos uretanos a $3200\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ [5].

La técnica SEC se utilizó para seguir el crecimiento del peso molecular (Mw). Durante la reacción, se tomaron muestras del prepolímero a cada hora siguiendo el avance de la reacción, para así obtener un polímero de con alto Mw (no se muestran los resultados).

La Tabla 3 muestra el tamaño promedio de las partículas en las dos dispersiones de poliuretanos obtenidas.

Tabla 3. Tamaño promedio de partículas de WBPU.

Muestra	Diámetro de partícula (nm)
WBPU1	250 ± 10
WBPU2	40 ± 4 260 ± 20

A su vez, la Fig. 2 expone la distribución de tamaños de partículas de los poliuretanos sintetizados, en donde se puede observar que si bien el WBPU2 tiene dos tamaños promedio de partículas, la predominante es la partícula de similar tamaño que el WBPU1.

Además, en dicha figura, se puede observar que la distribución de tamaños del WBPU1 es menor la distribución de WBPU2.

En la Tabla 1 se exponen las estructuras químicas de los reactivos. La PCL es un diol de cadena lineal, en cambio el aceite de ricino es un triglicérido y los grupos funcionales -OH se encuentran en la mitad de las cadenas de ácido graso. La reacción con isocianatos puede ocurrir en uno o en varios de estos grupos. Es por ello, que la estructura química del aceite da lugar a la formación de diferentes tamaños de partículas, produciéndose así una dispersión más estrecha en el caso de la PCL en comparación con la producida por el aceite.

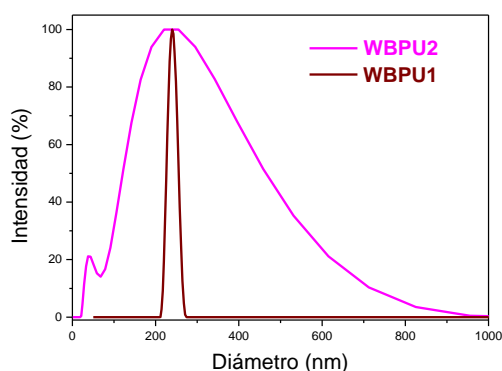


Figura 2. Distribución de tamaño de partículas de las dispersiones de poliuretano WBPU1 y WBPU2 medido por DLS.

La Fig. 3 muestra el aspecto de las dispersiones de WBPU utilizadas para preparar los films. Se puede observar a que ambas son translúcidas y estables.



Figura 3. Aspecto de las dispersiones de poliuretanos de base acuosa.

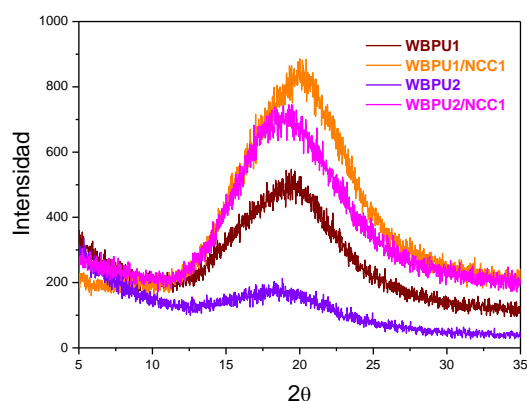


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de los films preparados.

La Fig. 4 muestra los patrones de DRX de las muestras de los films al poco tiempo de ser obtenidos por casting. Los picos anchos que se observan se asignan al halo amorfo de los poliuretanos sintetizados. Además, debido a la baja concentración de NCC (1 %p/p), no se observan los picos cristalinos característicos de dicho refuerzo.

De lo anterior resulta, que ninguno de los films presenta cristales, lo cual condice con el hecho de que los films obtenidos son transparentes, observación que también condice con ensayos preliminares de calorimetría (no se incluyen estos resultados).

Por otro lado, la policaprolactona tiene la habilidad de cristalizar dependiendo de las condiciones y del peso molecular. La PCL utilizada en este trabajo, a temperatura ambiente se presenta como un sólido opaco y cuando se lo funde para mezclarla con el DMPA e iniciar la reacción es un líquido transparente. Shao et al. [6] han sintetizado un PU a partir de PCL que presenta dos picos de difracción debido a la presencia de los cristales de PCL en los segmentos blandos. Sin embargo, el PU obtenido en este trabajo es amorfo, al menos en el caso de las muestras recién preparadas (como se informa aquí).

Por su parte, el WBPU2 no presenta fase cristalina. Además, la incorporación del refuerzo parece no afectar a la formación de cristales.

Varios estudios se han enfocado en la comprensión de los perfiles de degradación de los WBPU [7]. La

descomposición térmica de los PU es un proceso complejo y ocurre debido a muchas reacciones de descomposición [8].

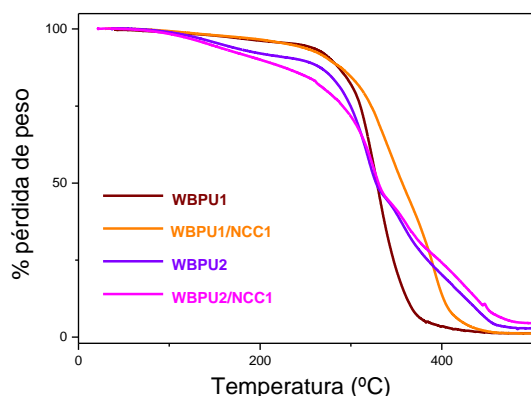


Figura 5. Termogramas de los films de WBPU sin refuerzo y con 1% de NCC en atmósfera de N₂.

En la Fig. 5 se exponen los termogramas llevados a cabo. Las diferencias entre las curvas de TGA de los WBPU sin refuerzo se deben a la diferente estructura de los reactivos. El poliuretano sintetizado a partir del aceite natural presenta un intervalo de temperaturas en donde ocurre la pérdida de masa y por el contrario el WBPU1 presenta una dramática pérdida de masa de un solo paso en alrededor de 340°C.

El inicio de la degradación de WBPU2 a temperaturas relativamente bajas es probablemente el resultado de la degradación de las cadenas orgánicas pendientes debido a la estructura del CO, puesto que estas cadenas deberían estar más fácilmente disponibles para la descomposición.

Por otro lado, se puede observar en dicha figura que el agregado de NCC al poliuretano sintetizado con PCL le da estabilidad térmica al producirse la descomposición a una temperatura mayor que la del film de WBPU1.

En cambio, el agregado del refuerzo en el WBPU2 hace que el compuesto sea menos estable térmicamente a temperaturas bajas (mayor pérdida de masa que en el film sin NCC) pero a temperaturas altas el efecto es el opuesto, similar al efecto del refuerzo en el WBPU1.

4. Conclusiones

Se prepararon muestras de poliuretanos de base acuosa reforzados con nanocristales de celulosa que mostraron ser altamente transparentes en todos los casos. Los análisis de rayos X y DSC coinciden en que las muestras recientemente preparadas son esencialmente amorfas. Por otro lado, los ensayos termogravimétricos muestran una mayor interacción entre la nanocelulosa y el WBPU1 en comparación con el PU obtenido a partir del aceite de ricino. Se continúan los estudios para identificar interacciones entre los diferentes componentes y para determinar las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas de los compuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, MINCyT y UNMDP por su apoyo económico.

Referencias

- [1] S. A. Madbouly, Y. Xia, M. R. Kessler. *Macromol.* **46** (2013), 4606-4616.
- [2] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas. *Chemical Reviews* **110** (6) (2010), 3479-3500.
- [3] X. Cao, H. Dong, C. M. Li. *Biomacromol.* **8** (2007), 899-904.
- [4] X. M. Dong, J. F. Revol, D. G. Gray. *Cellulose* **5** (1998), 19-32.
- [5] A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernández-d'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza, M. A. Corcuera. *Polym. Int.* **62** (2013), 106-115.
- [6] N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, J. W. Cho. *Macromol. Chem. Phys.* **207** (2006), 1773-1780.
- [7] S. M. Cakić, I. S. Ristić, O. Z. Ristić. *Polyurethane*, Fahmina Zafar and Eram Sharmin (ed.), InTech, (2012), 79-100.
- [8] J. C. Scaiano. *Degradation and stabilization of polymers*. Elsevier (ed.), Amsterdam (1989).



Síntesis y caracterización de materiales compuestos aptos para la adsorción de iones metálicos.

E. Torres de Ritter

Grupo de Aplicaciones Biocompatibles- ITPN, FIUBA, CABA, Argentina.

etorresderitter@gmail.com

Directores: N. Francois⁽¹⁾, L. Pampillo⁽²⁾

1-Grupo de Aplicaciones Biocompatibles- ITPN, FIUBA, CABA, Argentina.

2-Laboratorio de Sólidos Amorfos –INTECIN, FIUBA, CABA, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En la investigación realizada se propone aplicar un material compuesto, formado por un polímero natural denominado quitosano y nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, para la adsorción del ion Cu^{2+} , que es utilizado como contaminante metálico modelo. Se eligió este polímero, puesto que es biodegradable, biocompatible y presenta una excelente propiedad quelante para iones metálicos de transición. Así mismo, posee la ventaja, frente a otros adsorbentes de contaminantes, de ser reutilizable; esto evita el problema que sugiere su disposición final.

Las nanopartículas utilizadas presentan una elevada capacidad de adsorción y al poseer propiedades ferromagnéticas pueden ser separadas por aplicación de un campo magnético. Las mismas fueron sintetizadas por el método de coprecipitación utilizando como precursores cloruro ferroso y cloruro de cobalto, y luego tratadas térmicamente.

Se preparó un material adsorbente compuesto preparado con hidrogeles de quitosano y las nanopartículas, que fueron incorporadas a la matriz polimérica mediante agitación mecánica. Luego, por extrusión, se le dio al material la forma aproximada de cilindros de 2.6 mm de diámetro y 3.8 mm de largo.

Se caracterizó el material compuesto con ensayos termogravimétricos y las nanopartículas mediante difracción de rayos x.

A partir de ensayos de adsorción en procesos discontinuos, se obtuvo la capacidad de adsorción del adsorbente. Se analizaron las cinéticas de adsorción con los modelos cinéticos existentes, y se obtuvo y modeló la isoterma de adsorción, para encontrar las condiciones óptimas del proceso. Las experimentaciones, hasta ahora realizadas, presentan perspectivas favorables de adsorción de iones metálicos con el composite estudiado, en pos de utilizarlo como relleno de columnas de adsorción de lecho fijo.

Palabras clave: quitosano, ferrita de cobalto, nanopartículas, adsorción

Keywords: chitosan, cobalt ferrite, nanoparticles, adsorption

1. Introducción

Actualmente se presenta como problemática ambiental la contaminación de cursos y espejos de agua, con numerosos contaminantes entre los que se podrían encontrar metales pesados. Los mismos podrían provenir de efluentes industriales, efluentes domésticos, desechos agrícolas y desechos mineros o por contaminación natural [1].

Para la remoción de iones metálicos se propone utilizar quitosano (Q) (poli β -(1-4)-2-amino-2 deoxy-D-glucosa) que es un biopolímero obtenido mediante la hidrólisis de la quitina, presente en el exoesqueleto de crustáceos, como langostinos. Este material presenta excelentes características adsorbentes, comparado con adsorbentes tradicionales [1-5].

Se propone la alternativa de la adición de nanopartículas de ferrita de cobalto (NFC) (CoFe_2O_4) a la matriz polimérica, ya que se ha demostrado que las nanopartículas presentan interacciones específicas con contaminantes presentes en el agua. [6-8]. Las NFC poseen un gran potencial de adsorción debido a su elevada relación área/volumen [9-11] y además son: químicamente estables, poco tóxicas

biocompatibles, superparamagnéticas y de preparación relativamente simple [12-15].

En este trabajo se evaluó el uso de un material compuesto (NFC + Q) como adsorbente (ate) del ion cobre que se utilizó como contaminante modelo de una solución acuosa.

2. Metodología

2.1. Experimental

2.1.1. Materiales

Se utilizó Q provisto por Sigma Aldrich (peso molecular medio y grado de deacetilación: 81%). Se preparó una dispersión de Q al 3.2 % m/m con ácido acético 5% m/m. Los bastones de adsorbente (longitud media: 3.8 mm, diámetro medio: 2.6 mm) se prepararon por extrusión sobre una solución de NaOH 2 M (Anedra p.a). Se eliminó el exceso de álcali por sucesivos lavados con agua destilada. El hidrogel se secó a 40 °C en una estufa y finalmente se rehidrató en agua desionizada obtenida utilizando un sistema Milipore Simplicity.

La síntesis de las NFC se realizó por el método de coprecipitación. Se preparó una solución con 50 ml de agua destilada y 2.23 g de cloruro de cobalto

hexahidratado, provisto por Tetrahedron ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, peso molecular 273.93 g) y 5.07 g de cloruro férrico hexahidratado, provisto por Anedra ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, peso molecular 270.30 g). La relación molar entre las sales resultó 1:2 (sal de cobalto respecto a la de hierro). La solución se goteó lentamente sobre una solución de NaOH 1.5 M, utilizando agitación magnética (500 rpm) a temperatura constante (90 °C). Posteriormente se filtró el preparado y se lavó sucesivas veces con agua destilada, hasta que el pH del filtrado fue 7. El material filtrado se dejó secar 24-48 horas a temperatura ambiente. Finalmente se le realizó un tratamiento térmico a 500 °C.

Para producir el material compuesto se añadieron las NFC al Q por mezclado mecánico, antes de ser extruido sobre el NaOH.

Se preparó una solución acuosa de sulfato de cobre pentahidratado (Laboratorio Cicarelli, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, peso molecular 249.69 g) 125 ppm con agua desionizada generada en un sistema Milipore Simplicity. Por diluciones sucesivas se obtuvieron soluciones 25, 50 y 100 ppm.

2.1.2. Caracterización de materiales

2.1.2.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de las NFC se obtuvieron usando un difractómetro equipado con un goniómetro horizontal Rigaku D/max con geometría de Bragg Bentano y radiación Cu_α ($\lambda=0.1542$ nm), en el rango $2\theta=5-50^\circ$ con una potencia de 40 Kv/20m Å y una velocidad de 5 °/min.

Se determinaron las fases presentes y el tamaño medio de partícula con la ecuación de Scherrer. Los ajustes de los picos del difractograma se hicieron utilizando funciones Lorentzianas.

2.1.2.2 Termogravimetría

Se realizaron ensayos termogravimétricos sobre el material compuesto y el hidrogel de Q secados previamente a 60 °C durante 2 horas. Se utilizó un equipo Shimadzu, modelo TGA-50.

2.1.3. Ensayos discontinuos

Se colocaron 100 mL de la solución de CuSO_4 , con las concentraciones señaladas, en probetas de vidrio agitadas magnéticamente a una temperatura constante de 25°C. En todos los experimentos se colocó una masa constante de material adsorbente (205 mg, masa seca) en una bolsa porosa de material inerte ubicada a 40 mm de la superficie libre de la solución. El pH de las soluciones utilizadas fue 5.7 que resulta óptimo para la adsorción de ion cobre [16]. La variación de la concentración del ion metálico en función del tiempo se determinó a partir de mediciones realizadas con un espectrofotómetro Shimadzu uv-visible con el método naranja de xilenol, midiendo la absorbancia a 572 nm [17].

La concentración se calculó utilizando la ley de Lambert-Beer y el coeficiente de absorptividad específica que se determinó experimentalmente a partir de una curva de calibración ($\epsilon=0.132$ g/L).

Con los datos experimentales de concentración en función del tiempo, se determinó la capacidad de adsorción (q) que es un parámetro asociado a la efectividad del adsorbente. Se determinó utilizando la ecuación (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Cu^{2+} [mg/L], C_t es la concentración del contaminante modelo al tiempo t [mg/L], W es la masa de adsorbente seco [mg] y V el volumen de la solución del adsorbato (ato) [L].

2.1.4. Determinación de la cinética de adsorción

Para la determinación del orden de la cinética de adsorción fueron propuestos dos modelos: de pseudo primer orden, representado por la ecuación (2) y de pseudo segundo orden, que obedece a la ecuación (3).

$$q = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (3)$$

Donde k_1 es la constante cinética de pseudo primer orden [1/s] y k_2 es la constante cinética de pseudo segundo orden [mg at/(mg ato*s)].

2.1.5. Isotermas de adsorción

Se obtuvieron las isotermas de adsorción, graficando la capacidad de adsorción de equilibrio (q_e) [mg de ato/ mg de ate] en función de la concentración de equilibrio del ion cúprico en solución (C_e) [mg/L].

La concentración C_e se obtuvo ajustando los datos cinéticos experimentales con la ecuación empírica (4) [18]:

$$C = (C_0 - C_e) e^{-a t} + C_e \quad (4)$$

Donde C es la concentración del contaminante al tiempo t , C_0 es la concentración inicial y a es el parámetro de ajuste.

Los modelos seleccionados para realizar el ajuste de la isoterma son el modelo de Langmuir y el de Freundlich.

Langmuir responde a la ecuación (5) y propone que toda la superficie de adsorción sea equivalente, se forme una monocapa de adsorbato, desestima cualquier tipo de interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor asociado a la adsorción es igual en todos los sitios.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5)$$

Donde Q_{\max} es la máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente [mg ato/mg ate] y b es

la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción [L/mg].

El modelo de Freundlich está representado por la ecuación empírica (6). Es aplicable a sistemas de adsorción heterogéneos que implican un tipo de adsorción multicapa. Supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose primero las de mayor afinidad y luego el resto. Este modelo asume, además, que no hay quimisorción y no existe interacción entre moléculas [18].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción [(mg ato/mg)(ppm)^{-1/n}] y n es el factor de heterogeneidad.

2.1.6. Tratamiento de datos

El ajuste de los datos experimentales correspondientes a la cinética de adsorción (C_{ato} vs tiempo y q vs tiempo) y a los datos asociados a la isoterma de adsorción (q_e vs C_e) se realizó utilizando la regresión no lineal de cuadrados mínimos con el método de Levenberg-Marquardt en el modo no robusto (Matlab versión 7.8.0) [19].

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del adsorbente

El difractograma correspondiente a las nanopartículas preparadas por coprecipitación se presenta en la Figura 1. Se observó la presencia de dos fases empleando la base de datos de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS): ferrita de cobalto (JCPDS PDF #221086) y hematita (JCPDS PDF #892810). Así mismo, se determinó que el material obtenido está compuesto por un 86% m/m de NFC y un 14% de hematita.

Con los parámetros obtenidos se calculó que el diámetro estimado de las NFC es de 14.4 nm.

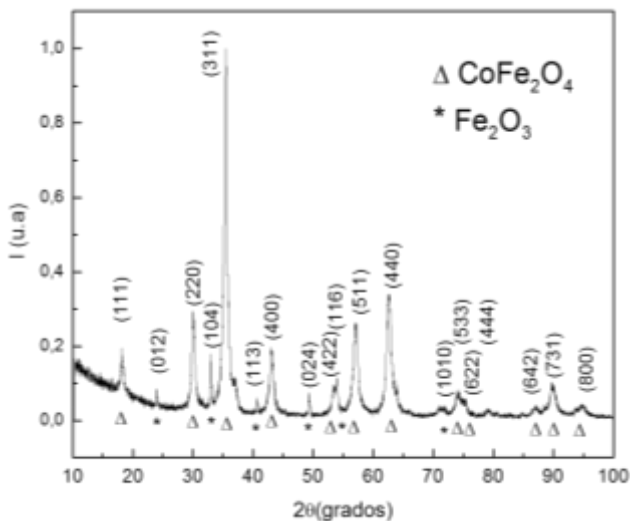


Figura 1. Difractograma de nanopartículas con mezcla de fases. Se señalan los picos asociados a la fase ferrita de cobalto (Δ) y a la fase hematita (*).

El análisis de los termogramas correspondientes al hidrogel de Q y al material compuesto, Q +NFC (ver

Figura 2), indicó que el material compuesto presenta una menor estabilidad térmica (temperatura de máxima velocidad de descomposición ($T_{m\acute{a}x}$): 309.51°C) con respecto al Q ($T_{m\acute{a}x}$: 313.65°C).

Se determinó que el porcentaje de nanopartículas en el composite seco corresponde a un 20% m/m.

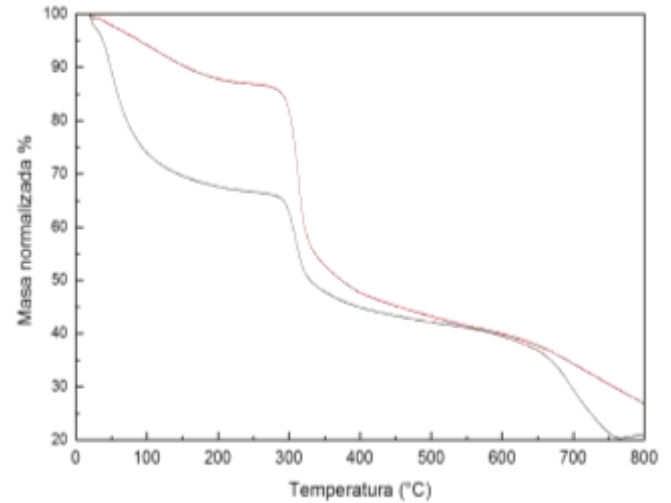


Figura 2. Termogramas correspondientes al hidrogel de Q (línea roja) y al material compuesto (línea negra).

3.2 Resultados cinéticos

3.2.1 Cinética de adsorción

En la Figura 3 se presentan los resultados experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo cuando se utilizan soluciones acuosas de concentraciones 25, 50 y 100 ppm.

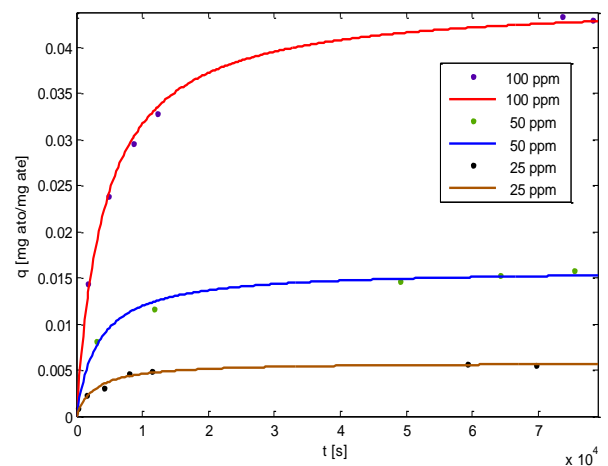


Figura 3. Capacidad de adsorción en función del tiempo para soluciones acuosas de Cu^{2+} de 25, 50, y 100 ppm. Las líneas son el resultado del ajuste no lineal realizado con el modelo de pseudo segundo orden.

Utilizando las ecuaciones (2) y (3) se encuentra que la cinética de adsorción para las distintas soluciones de ion cúprico utilizadas responde a una cinética de pseudo segundo orden.

Se utilizó el factor R^2 para ponderar la bondad del ajuste realizado.

En la Tabla 1 se presentan los R^2 obtenidos en los distintos ajustes.

Tabla 1. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos a partir del ajuste no lineal de los datos cinéticos (q en función del tiempo) con los modelos de pseudo primer orden.

C ₀ (ppm)	Pseudo primer orden		
	q _e [mg _{ato} /mg _{ate}]	k ₁ [s ⁻¹]	R ²
25	0.005406	0.0002331	0.9534
50	0.01486	0.0002056	0.8484
100	0.04221	0.0001548	0.9399

Tabla 2. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos a partir del ajuste no lineal de los datos cinéticos con los modelos de pseudo segundo orden.

C ₀ (ppm)	Pseudo segundo orden		
	q _e [mg _{ato} /mg _{ate}]	k ₂ [mg _{ate} /(mg _{ato} *s)]	R ²
25	0.00584	0.06204	0.968
50	0.0159	0.0191	0.9686
100	0.04518	0.005202	0.9937

3.2.2 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción a 25 °C se realizó con los valores de q_e presentados en la Tabla 2 y con los valores de C_e obtenidos aplicando la ecuación (4) sobre los datos experimentales cinéticos de concentración de adsorbato en función del tiempo (datos no presentados). La Tabla 3 muestra los resultados del ajuste no lineal de la isoterma utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich. Los coeficientes de correlación (R²) obtenidos indican que el mejor ajuste corresponde al modelo de Freundlich.

Tabla 3. Parámetros de ajuste de la isoterma de adsorción a 25°C utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich

Langmuir		Freundlich	
Q _{max} [mg/mg]	b	n	R ²
1.238	0.0017	0.3825	0.6759
K _F [(mg/mg)(ppm) ^{-1/n}]	R ²		
2.847e-05	0.9999		

4. Conclusiones

Se verificó que en todos los ensayos cinéticos discontinuos, la cinética responde a un modelo de pseudo segundo orden.

El ajuste de las isotermas de adsorción obtenidas respondió al modelo de Freundlich por lo que el fenómeno de adsorción es heterogéneo e implica una adsorción multicapa, donde predomina la fisisorción.

El agregado de nanopartículas de ferrita de cobalto genera un material compuesto efectivo, en términos de la adsorción y con características magnéticas que potencian su utilización en la remoción del ion cúprico, utilizado como contaminante modelo.

Para todas las soluciones de ion cobre, utilizadas en los ensayos discontinuos, la concentración final del ion

cúprico luego de 24 horas resultó inferior a la registrada para el agua de red.

Referencias

- [1] I. Matus, L. Paniagua, M. Benavente. *Nexo*. **24** (2011), 20-32.
- [2] G. Walker, L. Weatherley. *Water Res.* **31** (1997), 2093-2101.
- [3] M. G. Neumann, F. Gessner, C. C. Schmitt, R. Sartori. *J. Colloid Interface Sci.* **255** (2002), 254-259.
- [4] G. Crini, P. M. Badot. *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008), 399-447.
- [5] W. S. Wan Nagh, S. Fatinathan. *J. Environ. Manage.* **91** (2010), 958-969.
- [6] L. C. Hsu, S. L. Wang, Y. C. Lin, M. K. Wang, P. N. Chiang, J. C. Liu, W. H. Kuan, C. C. Chen, M. Tzou. *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010), 6202- 6208.
- [7] K. T. Kitchin, R. Conolly. *Chem. Res. Toxicol.* **23** (2010), 327-335.
- [8] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, K. S. Kim. *ACS Nano* **4** (2010), 3979-3986.
- [9] L. S. Zhong, J. S. Hu, H. P. Liang, A. M. Cao, W. G. Song, L. J. Wan. *J. Adv. Mater.* **18** (2006), 2426-2431.
- [10] L. S. Zhong, J. S. Hu, A. M. Cao, Q. Liu, W. G. Song, L. J. Wan. *Chem. Mater.* **19** (2007), 1648-1655.
- [11] J. S. Hu, L. S. Zhong, W. G. Song, L. J. Wan. *Adv. Mater.* **20** (2008), 2977- 2982.
- [12] D. F. Cao, N. F. Hu. *Biophys. Chem.* **121** (2006), 209 –217.
- [13] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, B. Chu. *Langmuir* **15** (1999), 1945 – 1951.
- [14] R. V. Mehta, R. V. Upadhyay, S. W. Charles, C. Ramchand. *Biotechnol. Tech.* **11** (1997), 493-496.
- [15] M. Koneracka, P. Kopcansky, M. Antalík, M. Timko, C. N. Ramchand, D. Lobo, R. V. Mehta, R. V. Upadhyay. *J. Magn. Magn. Mater.* **201** (1999), 427-430.
- [16] A. J. Varmaa, S. V. Deshpande, J. F. Kennedy. *Carbohydr. Polym.* **55** (2004), 77–93.
- [17] P. Podzus, M. V. Debandi, M. E. Daraió. *Physica B* **407** (2012), 3131-3133.
- [18] L. Oliveira, A. Franca, M. Thiago, S. Alves, D. F. Rocha. *J. of Hazard. Mat.* **155** (2008), 507-512.
- [19] S. Parima, M. Prasad, U. Bhaskar. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010), 2882-2888.



Bionanocompuestos con actividad antimicrobiana

L. M. Neira

INTEMA-CONICET. Facultad de Ingeniería-UNMDP. Mar del Plata, Argentina.

laura.neira@fi.mdp.edu.ar

Directora: R. A. Ruseckaite

INTEMA-CONICET. Facultad de Ingeniería-UNMDP. Mar del Plata, Argentina

Grupo Colaborador: J. F. Martucci

INTEMA-CONICET. Facultad de Ingeniería-UNMDP. Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

Los envases activos representan una alternativa innovadora que permite alargar la vida útil de los alimentos envasados e incrementar la higiene alimentaria. Algunos iones metálicos como la plata, cobre y zinc, poseen acción antimicrobiana bien conocida y surgen como potenciales candidatos en formulaciones de envases antimicrobianos. Los iones Cu^{+2} poseen acción biocida de amplio espectro y no presentan efectos adversos sobre las células eucariotas. Sin embargo existen restricciones (5mg/kg) en su incorporación directa como aditivo de alimentos o envases en contacto con alimentos, por lo que es necesario integrar los iones Cu^{+2} en sistemas de liberación controlada. Una estrategia viable es utilizar soportes inorgánicos basados en minerales nano arcillas aceptadas por la FDA. Se planteó entonces la hipótesis que la combinación de gelatina y arcillas activas (ej. Cu^{+2}MMt) permitiría obtener películas con propiedades funcionales mejoradas y actividad biocida. Se aprovechó la capacidad de intercambio de cationes que posee la montmorillonita sódica (Na^+MMt) para sintetizar Cu^{+2}MMt por el método de activación ácida (H^+MMt). Se confirmó la eficiencia del intercambio por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X. Se estimó un intercambio del 3% con base al elemento por análisis de EDX. Cu^{+2}MMt exhibió una fuerte actividad frente a *E. coli* y *L. monocytogenes*. Los estudios de desorción de cobre revelaron una baja concentración del catión en superficie, lo que demostró que la actividad proviene del cobre que queda retenido en la arcilla, probablemente por formación de un quelato con los grupos hidroxilo de las galerías de MMt. Las películas bionanocompuestas con 5 % de arcilla mostraron mejoras en las propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua independientemente del catión intercambiado. La presencia de Cu^{+2}MMt incrementó la actividad de las películas de gelatina con Na^+MMt en 17% y 21% frente a *E. coli* y *L. monocytogenes*, respectivamente.

Palabras clave: películas activas, bionanocompuestos, gelatina, montmorillonita, actividad antimicrobiana.

Keywords: active films, bionanocomposites, gelatin, montmorillonite, antimicrobial activity.

1. Introducción

La utilización de envases activos basados en biopolímeros es una tecnología emergente que podría tener un impacto significativo en la extensión de la vida útil y la seguridad alimentaria de los alimentos [1]. La gelatina es uno de los biopolímeros más promisorios para sistemas de liberación de principios activos debido a sus características funcionales que incluyen: buena capacidad de formación de películas, capacidad de estabilización de emulsión y ser no tóxica [2]. Entre los agentes antimicrobianos, se sabe que los iones metálicos, tienen fuerte efecto inhibitorio y bactericida. Particularmente, los iones de cobre han sido reconocidos como materiales biocidas contra una amplia gama de bacterias [3,4], con lo cual podrían utilizarse en formulaciones de envasado de alimentos. Una manera de modular la liberación del Cu^{+2} es cargar los iones de cobre sobre soportes inorgánicos basados en nanoarcillas. Entre las arcillas, la montmorillonita sódica (Na^+MMt) es una arcilla natural de la familia de las bentonitas, altamente dispersable en agua y aceptado como GRAS (Generally Recognized as Safe) por FAD (Food and Drug Administration) [3,5,6]. El intercambio de los iones Na^+

por Cu^{+2} la convertiría en un “carrier” del antimicrobiano, sin perjuicio de las propiedades antibacterianas del ion [7-11].

Los objetivos del presente trabajo son: sintetizar Cu^{+2}MMt a través del método de activación ácida y caracterizar la arcilla modificada, procesar películas de Ge con Cu^{+2}MMt y evaluar en qué medida la adición de 5% en peso de arcilla modificada afecta las propiedades mecánicas y de barrera, y otorga actividad antimicrobiana a las películas de gelatina contra dos patógenos de transmisión alimentaria, (*Escherichia coli* y *Listeria monocytogenes*).

2. Metodología

2.1. Modificación de la arcilla.

Se modificó montmorillonita sódica (Na^+MMt , Southern Clay Products Inc.) mediante intercambio iónico siguiendo el procedimiento descrito por Hu & Xia (2006) con modificaciones. Para obtener la arcilla activa (H^+MMt), 10g de Na^+MMt se suspendieron en 75mL de HCl (0.05M). La suspensión se agitó durante 24h a 25°C y 400rpm, luego se centrifugó y se procedió a lavados sucesivos con agua bidestilada. El sedimento se secó en estufa de convección a 80°C, se

pulverizó y tamizó (300 mesh). Para sintetizar Cu^{+2}MMt , 5g de H^{+}MMt se dispersó en 100mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.05M) bajo agitación constante a 60°C y 400rpm durante 6h. La muestra se purificó siguiendo el mismo procedimiento que para H^{+}MMt .

2.2. Preparación de las películas.

Las películas se procesaron por el método de solución-intercalación [1]. Se disolvieron 2g de gelatina bovina (Rousselot) en 20mL de agua bidestilada, bajo agitación constante durante 30min a 50°C y 400rpm. El pH de la solución se ajustó a 7 y se adicionó glicerol como plastificante del sistema (30 %p/p en base seca de gelatina). En simultáneo, se dispersó 0.1g de arcilla (Na^{+}MMt , H^{+}MMt o Cu^{+2}MMt) en 10mL de agua bidestilada a 50°C y se sonicó por 20min. La dispersión se incorporó a la solución de gelatina mediante agitación a 50°C por 15min. Luego de sonicar por 2min, la suspensión se volcó en placas de Petri teflonadas y se procedió a la evaporación del solvente en estufa de convección a 50°C hasta peso constante. Las películas obtenidas fueron designadas $\text{Ge}/\text{Na}^{+}\text{MMt}$, $\text{Ge}/\text{H}^{+}\text{MMt}$ y $\text{Ge}/\text{Cu}^{+2}\text{MMt}$ (dependiendo de la arcilla utilizada) y se acondicionaron a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ y $65 \pm 2\%$ RH por 48h en cámara ambiental.

2.3. Métodos.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las arcillas se obtuvieron utilizando un difractor PAN analytical X'Pert Pro equipado con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.1546 \text{ nm}$), a 45 kV y 30 mA, entre 5 y 70° a una velocidad de $1^\circ/\text{min}$.

Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizaron utilizando un espectrofotómetro Mattson Genesis II en modo transmisión, entre $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ y 32 scans.

La presencia de Cu en la arcilla se evaluó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) Utilizando un espectrofotómetro EMAX, Horiba Co. Ltd. operado a $V_{\text{acc}} \frac{1}{4} 15 \text{ kV}$.

El espesor de las películas se midió con un micrómetro manual $0\text{--}25 \pm 0.01 \text{ mm}$ (Mitutoyo) en cuatro puntos aleatorios de cada película. La medición se utilizó para las propiedades mecánicas y de barrera.

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas se determinó por el método del desecante, según la norma ASTM E96-95. Se calculó WVP como:

$$WVP = \frac{f \cdot e}{S \cdot A \cdot (RH_1 - RH_2)} \quad \left(\frac{\text{g}}{\text{Pa h cm}} \right) \quad (1)$$

Donde f es el flujo del vapor de agua (g/h), e es el espesor de la película (cm), S es la presión de vapor de agua a la temperatura del ensayo (Pa), A es el área de la película (cm^2) y $(RH_1 - RH_2)$ es el gradiente de humedad relativo entre el interior y el exterior de la celda.

Las propiedades mecánicas en tracción se realizaron utilizando una máquina de ensayos Universal (Instron 4467) con una celda de carga de 5kN y una velocidad de tracción de 10mm/min. La tensión de rotura (TS) y la elongación a la rotura (E%) se determinaron siguiendo la norma ASTM 638 94 D.

La capacidad antimicrobiana de las arcillas y las películas frente a *E. coli* (ATCC 32158) y *L. monocytogenes* (ATCC7644) se evaluó mediante la técnica de halo de inhibición [12]. Las películas se cortaron asépticamente en discos de 1.5cm de diámetro y se colocaron en placas inoculadas que se incubaron a 37°C por 24h. Para las arcillas, 3mg de Na^{+}MMt , H^{+}MMt y Cu^{+2}MMt se dispersaron en 1ml de agua bidestilada y se sonicaron por 20min. 30 μL de la suspensión se colocó en hoyos de 5mm de diámetro realizados sobre el agar inoculado. Las placas se incubaron a 37°C y 24h. La actividad antimicrobiana se expresó como el diámetro del límite del halo de inhibición.

Para determinar si la actividad de Cu^{+2}MMt se debe a la liberación del Cu^{+2} , se realizaron ensayos de desorción de Cu^{+2} . 0.1g de Cu^{+2}MMt se suspendieron en 10ml de agua bidestilada bajo agitación a 600rpm durante 24h. La dispersión se centrifugó a 8000rpm por 10min. Se realizaron ensayos antimicrobianos sobre el sedimento lavado del mismo modo que con las arcillas.

Los datos experimentales se analizaron estadísticamente mediante la varianza de una vía (ANOVA) utilizando el software OriginLab 8. Las diferencias entre pares de medias se evaluaron con el test de Tukey ($P < 0,05$).

3. Resultados y Discusión

Se evaluó por DRX el intercambio catiónico producido en las arcillas. La Figura 1 muestra los patrones de difracción obtenidos. Na^{+}MMt presenta un pico a 7.3° que se corresponde a una distancia basal (d_{001}) de 1.21nm. En el caso de H^{+}MMt , se produce un leve corrimiento del pico hacia ángulos menores, con $d_{001} = 1.25\text{nm}$ (Fig. 1), esto se debe al intercambio del Na^{+} por H^{+} , que posee un diámetro efectivo mayor (H^{+} hidratado: 900pm vs. Na^{+} hidratado: 450pm). Resultados similares fueron observados por Zhao et al. (2013) para Ca^{+2}MMt activada con H_2SO_4 .

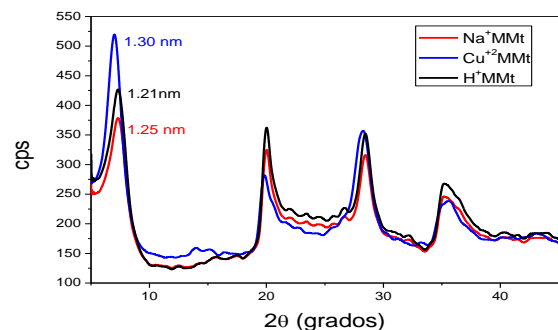


Figura 1. DRX de las arcillas.

En el caso de Cu^{+2}MMt , el espaciado basal se incrementa a 1.30nm ($2\theta = 6.8^\circ$), debido al mayor tamaño del cobre hidratado [6]. Además, se observa un nuevo pico a $2\theta = 13^\circ$ atribuido a la presencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ amorfo [6]. No se observan variaciones significativas para $2\theta > 10^\circ$ lo que indica que la montmorillonita mantiene su estructura luego del procedimiento de intercambio.

Los ensayos de EDX, muestran la composición de las distintas arcillas. La Na⁺MMt posee un 6.2% de Na⁺ que no se encuentra en Cu²⁺MMt y H⁺MMt (Tabla 1) lo que confirma la efectividad del intercambio. El procedimiento de intercambio ácido tiene una efectividad del 100% evidenciado por la ausencia de Na⁺. La incorporación de Cu se produce en un 3.4%, lo que estaría asociado a la relación de cargas entre los iones.

Tabla 1. Composición atómica elemental (%) de las arcillas determinada por EDX

	C	O	Al	Si	Fe	Na	Cu
Na ⁺ MMt	2.69	60.30	9.148	19.92	1.75	6.17	0
H ⁺ MMt	1.56	73.10	7.82	16.65	0.85	0	0
Cu ²⁺ MMt	1.04	63.38	9.77	21.26	1.11	0	3.42

Los espectros de FTIR de la Na⁺MMt natural y modificadas se muestran en la Figura 2. En todos los casos se observan las bandas características de la arcilla: 3631 cm⁻¹ (estiramiento vibracional de la estructura del grupo OH (Al-OH)), 3432 y 1631 cm⁻¹ (estiramiento y vibraciones de flexión del H₂O interlamelar, respectivamente), 1045 cm⁻¹ (estiramiento vibracional de Si-O), y 915-18 cm⁻¹ (vibración de flexión Al-Al-OH) [13,14]. La activación ácida no produce cambios en el espectro de absorción. Sin embargo, cuando se produce el intercambio con Cu, el pico situado a 3631cm⁻¹ se desplaza hacia menores frecuencias sugiriendo que la interacción entre el cobre y la arcilla ocurre en el espacio interlamelar [3]. La pequeña variación en el patrón de absorción de Cu²⁺MMt frente a Na⁺MMt se debe al bajo porcentaje de cobre incorporado.

Los resultados de la actividad antimicrobiana de las arcillas se muestran en la Tabla 2. Todas las arcillas presentan actividad frente a las cepas estudiadas (*E. coli* y *L. monocytogenes*), siendo Cu²⁺MMt la de mayor efectividad debido al reconocido efecto bactericida del Cu [15]. El mecanismo de acción de Cu²⁺MMt es una combinación de varios factores como la perforación de la membrana celular, daño del ADN, desnaturalización de proteínas, etc.

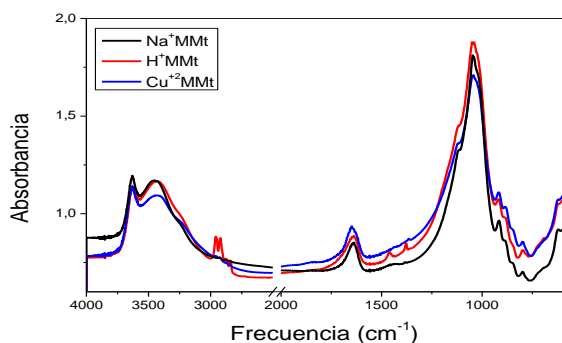


Figura 2. FTIR de las arcillas.

Con el objetivo de evaluar si la actividad se debe a la liberación del Cu²⁺, se realizaron estudios de desorción. Los resultados mostraron que luego de la

desorción la Cu²⁺MMt mantiene su actividad antimicrobiana (Tabla 2). Esto indica que la actividad se localiza en la superficie de la arcilla. La Cu²⁺MMt atrae mediante fuerzas electrostáticas a las bacterias cargadas negativamente por la presencia de grupos funcionales como carboxilatos presentes en lipoproteínas de la pared celular [16] y las inmoviliza en su superficie [17]. Además, este resultado evidencia que el catión se encuentra retenido en la arcilla, posiblemente por la formación de un quelato con los grupos hidroxilos de las galerías de la arcilla [8,10,11].

Tabla 2. Actividad antimicrobiana de las arcillas.

do: 0.5mm	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>
Na ⁺ MMt	1,20±0,28 aX 	1,10±0,14 aX
H ⁺ MMt	1,25±0,21 aX 	1,55±0,07 bY
Cu ²⁺ MMt	1,55±0,07 bX 	1,65±0,07 bX
Cu ²⁺ MMt Desorbida	1,40±0,10 bX 	1,35±0,05 aX

Películas. La incorporación de refuerzos en una matriz polimérica produce cambios significativos en sus propiedades. Entre las propiedades de mayor relevancia para películas destinadas al envasado de alimentos se encuentran las propiedades de barrera y mecánicas.







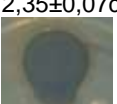

La presencia de 5% de arcilla mejora significativamente la permeabilidad al vapor de agua de las películas (p<0.05, Tabla 3) sin importar el catión intercalado, sugiriendo que el intercambio no altera el balance hidrofílico/hidrofóbico del refuerzo. La disminución en WVP se asigna a la presencia de láminas de silicato que incrementan el camino tortuoso del permeante [5,18]. Este mismo comportamiento fue observado para otros bionanocompuestos basados en proteínas [18,19].

Tabla 3. Propiedades mecánicas en tracción (TS, E%) y de barrera al vapor de agua (WVP) de las películas. Valores en la misma columna seguidos por la misma letra no son significativamente (P>0,05) diferente de acuerdo a la prueba de Tukey.

	WVP (Kg/Pa.s.m) RH 65:0	TS (Pa)	E% (%)
Ge	2.50 ± 0.13 a	3.9±1.0a	96.9±11.9a
Ge/Na+MMt	1.62 ± 0.14 b	11.9±1.6b	56.4±6.8b
Ge/H+MMt	2.04 ± 0.30 b	9.9±1.6b	49.8±6.9b
Ge/Cu+2MMt	1.43 ± 0.40 b	10.9±1.4b	48.4±7.8b

En cuanto a las propiedades mecánicas en tracción, la incorporación de 5% Na⁺MMt incrementa los valores de TS y reduce E% (P<0.05, Tabla 3) respecto a la película control. La gran afinidad entre la matriz y el refuerzo limitan la movilidad molecular de las cadenas proteicas, lo que sumado a la distribución uniforme del relleno conduce a un incremento en TS y una reducción en E% [18]. Los valores de TS y E% no se ven afectados por el tipo de arcilla utilizada.

Tabla 4. Actividad antimicrobiana de las películas.

d ₀ : 1.5mm	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>
Ge	1,5±0,0a 	1,6±0,1 a 
Ge/ Na ⁺ MMt	1,95± 0,07b 	3,05±0,07 b 
Ge/H ⁺ MMt	2,40±0,14c 	3,35±0,07 c 
Ge/Cu ⁺² MMt	2,35±0,07c 	3,70±0,28 d 

Respecto de la actividad antimicrobiana de las películas, la Ge control no posee efecto inhibitorio frente a ninguno de los patógenos analizados (Tabla 4) como ya fue observado en trabajos previos [4,12]. La presencia de arcilla genera actividad antimicrobiana independiente del tipo de catión intercalado y del microorganismo analizado. Se observa una tendencia creciente en la actividad según Ge/Na⁺MMt<Ge/H⁺MMt<Ge/Cu⁺²MMt, en concordancia con los resultados obtenidos para las arcillas (Tabla 2).

4. Conclusiones

Se obtuvo Cu⁺²MMt mediante intercambio catiónico con activación ácida. La efectividad del intercambio se evidenció por FTIR, DRX y EDX. La presencia del catión incrementa la actividad antimicrobiana de la arcilla en un 30% frente a *E. coli* y 50% frente a *L. monocytogenes* y su actividad se localiza en la superficie de la arcilla. Se procesaron películas bionanocompuestas activas La presencia de arcilla mejoró la WVP (entre 20 y 40%) y las propiedades mecánicas en tracción, independientemente del catión intercambiado. El reemplazo de Na⁺MMt por Cu⁺²MMt en las películas incrementó en 17 y 21% la actividad antimicrobiana frente a *E. coli* y *L. monocytogenes*, respectivamente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que las películas de gelatina con arcilla pueden ser utilizadas como

materiales activos potenciales para envases de alimentos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de este trabajo a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2013-420) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y técnicas (CONICET-PIP 2012-00637).

Referencias

- [1] J. W. Rhim, L. F. Wang, S. I. Hong. *Food Hydrocolloids Res.* **33** (2013), 327–335.
- [2] M. C. Gómez-Guillén, M. Pérez-Mateos, J. Gómez-Estaca, E. López-Caballero, B. Giménez, P. Montero. *Trends in Food Science & Technology Res.* **20** (2009), 3–16.
- [3] B. Bagchi, S. Kar, S. Dey, S. Bhandary, D. Roy, T. Mukhopadhyay, S. Das, P. Nand. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Res.* **108** (2013), 358–365.
- [4] J. Bruna, M. Galotto, A. Guarda, F. Rodríguez. *Carbohydrate Polymers Res.* **102** (2014), 317–323.
- [5] H. Park, W. Lee, C. Park, W. Cho, C. Ha. *Journal of Materials Science Res.* **38** (2003), 909-915.
- [6] A. Farahnaky, S. M. M. Dadfar, M. Shahbazi. *Journal of Food Engineering Res.* **122** (2014), 78–83.
- [7] M. S. Xia, C. H. Hu, Z. R. Xu. *Poultry Science Res.* **83** (2004), 1868-1875.
- [8] Y. Zhou, M. Xia, Y. Ye, C. Hu. *Applied Clay Science Res.* **27** (2004), 215-218.
- [9] C. H. Hu, Z. R. Xu, M. S. Xia. *Veterinary Microbiology Res.* **109** (2005), 83–88.
- [10] G. Tong, M. Yulong, G. Peng, X. Zirong. *Veterinary Microbiology Res.* **105** (2005), 113-122.
- [11] C. Hu, M. Xia. *Applied Clay Science Res.* **31** (2006), 180-184.
- [12] J. Martucci, L. B. Gende, L. M. Neira, R. A. Ruseckaite, Anales IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, (2012), 445.
- [13] H. Zhao, C. Zhou, L. Wu, J. Lou, N. Li, H. Yang, D. Tong, W. Yu. *Applied Clay Science. Res.* **74** (2013), 154-162.
- [14] S. Zhou, C. Zhang, X. Hu, Y. Wang, R. Xu, C. Xia, H. Zhang, Z. Song. *Applied Clay Science. Res.* **95** (2014), 275–283.
- [15] K. Malachová, P. Praus, Z. Pavlíčková, M. Turicová. *Applied Clay Science Res.* **43** (2009), 364-368.
- [16] P. Breen, C. Compadre, E. Fifer, H. Salari, D. Serbus, D. Lattin. *Journal of Food Science Res.* **60** (1995), 1191-1196.
- [17] C. Hu, Y. Xu, M. Xia, L. Xiong, Z. Xu. *Aquaculture Res.* **270** (2007), 200–206.
- [18] J. Martucci, R. Ruseckaite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering Res.* **49** (2010), 581-588.
- [19] H. Bae, H. Park, S. Hong, Y. Byun, D. Darby, Ro. Kimmel, W. Whiteside. *Food Science and Technology. Res.* **42** (2009), 1179-1186.



Desarrollo de nuevos materiales compuestos resistentes a la ablación

L. Asaro

Grupo de Materiales Compuestos, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina.

lucia.asaro@fi.mdp.edu.ar

Director: E. Rodríguez

Grupo de Materiales Compuestos, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: L. Manfredi

Ecomateriales, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En este trabajo se desarrollaron nuevos materiales compuestos resistentes a la ablación para ser utilizados como sistemas de protección térmica en la industria aeroespacial. Para ello se estudiaron distintas formulaciones basadas en resinas fenólicas y aditivos orgánicos e inorgánicos. A fin de identificar los mecanismos de degradación involucrados en el proceso ablativo, se realizaron diferentes estudios simulando las solicitaciones reales de la aplicación. Se identificaron las etapas de pérdida de masa en función de la temperatura mediante termogravimetría y se evaluaron la temperatura de transición vítrea y el comportamiento mecánico mediante ensayos dinámico-mecánicos. A su vez, se simularon las condiciones de servicio mediante el ensayo de exposición a la llama oxiacetilénica en el que se evaluaron la velocidad de erosión y los índices de ablación. Finalmente se estudiaron los residuos carbonosos presentes en las muestras ya quemadas mediante microscopía electrónica de barrido. Los estudios se llevaron a cabo en resinas fenólicas con diferentes agregados particulados: negro de humo y partículas mesoporosas de sílice. A su vez se estudiaron materiales compuestos empleando las matrices desarrolladas reforzadas con fibras de carbono. De los estudios realizados se encontró que una formulación basada en resina fenólica, partículas mesoporosas de sílice y fibras de carbono bidireccionales puede emplearse como sistema de protección térmica con mejores propiedades de resistencia a la ablación que los sistemas actualmente empleados en la industria.

Palabras clave: resina fenólica, partículas de sílice, propiedades ablativas, fibras de carbono, materiales compuestos.

Keywords: phenolic resin, silica particles, ablative properties, carbon fibers, composite materials.

1. Introducción

La utilización de materiales compuestos de matriz polimérica ha crecido notablemente en los últimos años, tanto en la industria aeroespacial como aeronáutica. Satélites, vehículos lanzadores, aviones comerciales y militares han incrementado la cantidad de componentes que son construidos utilizando los materiales compuestos mencionados, en reemplazo de aleaciones metálicas. Son de particular interés los materiales compuestos reforzados con fibras carbono, debido a que dichas fibras poseen alta relación resistencia/peso, bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia mecánica y a la fatiga [1]. En cuanto al procesamiento, ofrecen facilidad para conformar piezas complejas y con alta tolerancia al daño. En el caso de los materiales resistentes a la ablación, estos componentes se ven sometidos a muy altas temperaturas y a la erosión proveniente de la expulsión de los productos de combustión a muy altas velocidades [2]. Por esta razón, se aplican recubrimientos basados en materiales compuestos que al degradarse generan un residuo carbonoso

(*char*) que protege al material de base. La protección debe resistir el tiempo que dura el proceso de despegue de los cohetes, que es de unos pocos minutos. Los sistemas de protección térmica más utilizados son los basados en resinas fenólicas reforzadas con fibras de carbono. En términos generales, si bien existen publicaciones en las que se estudian las propiedades de materiales ablativos basados en resinas fenólicas [3,4,5], hasta el momento no se ha logrado mejorar de manera sensible el comportamiento del material de referencia, desarrollado en la década del 70 (MX-4926, basado en fibras de carbono derivadas de rayón y resina fenólica).

El objetivo de este trabajo es desarrollar nuevos materiales compuestos ablativos, tomando como base los actualmente utilizados en la industria y estudiar innovaciones que permitan mejorar la resistencia a las altas temperaturas y disminuir los costos. Como alternativa se emplearon partículas mesoporosas de sílice obtenidas por el método sol-gel.

2. Metodología

2. 1. Síntesis de partículas mesoporosas de sílice

La síntesis de las partículas se llevó a cabo siguiendo como referencia el trabajo de Bippus y col. [6], con algunas modificaciones tendientes a optimizar el proceso. El método de síntesis fue el sol-gel y se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. Luego de la síntesis y la floculación, las partículas fueron sometidas a lavados y a un tratamiento térmico para eliminar completamente el surfactante que se encontraba en el interior de los poros.

2. 2. Procesamiento de matrices y materiales compuestos

Se sintetizó resina fenólica de tipo resol con una relación molar formaldehído/fenol (F/Ph)=1.3 en medio básico.

Se fabricaron placas de resina fenólica con y sin cargas incorporadas como modificadores (partículas mesoporosas de sílice y negro de humo en un 20% en peso). Los tres tipos de placas se obtuvieron en un molde de acero, y fueron curadas en estufa utilizando el siguiente ciclo de curado: 16 h a 80 °C, 1 h a 100 °C, 3 h a 120 °C, 3 h a 150 °C y 4 h a 190 °C. Luego, utilizando las mismas matrices, se fabricaron materiales compuestos mediante moldeo por compresión, con un tejido bidireccional de fibras carbono (densidad superficial 203,1 g/cm², Carmas Composites). El ciclo de curado utilizado para los materiales compuestos fue 3 h a 60, 80, 100, 130 y 150 °C, y 4 h a 190 °C con 20 Bares de presión aplicada.

El contenido final de fibras fue de 60% en volumen para el compuesto modificado con partículas de sílice y 55% para el modificado con partículas de negro de humo.

2. 3. Caracterización

Las partículas sintetizadas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM-6460LV) y de transmisión (TEM, JEOL JEM-2100F).

Las placas sin refuerzos de fibras fueron caracterizadas mecánicamente mediante ensayos mecánico dinámicos (DMA). Se realizaron ensayos en un equipo TA Instruments Q800, con un accesorio de flexión en tres puntos, a 1Hz desde 35 a 350 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

El comportamiento térmico de los materiales fue analizado mediante ensayos de Termogravimetría (TGA), los mismos se realizaron en un equipo TA Instruments Q500 desde temperatura ambiente hasta 900 °C a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Todos los materiales fueron analizados en términos de su resistencia a la ablación, mediante el ensayo de antorcha oxiacetilénica (ASTM E285-02). Se cortaron muestras de 10x10x0.4 cm y 5x5x0.4 cm y se expusieron a 1.9 cm de la llama, con un flujo calórico de 550 W/cm². Durante el ensayo se registró la temperatura de la cara opuesta de las placas mediante una termocupla. Luego de ser quemadas,

las muestras fueron analizadas por microscopía óptica (equipo Olympus SZH10) y SEM.

3. Resultados

En la Figura 1a se muestra la imagen obtenida por SEM de las partículas mesoporosas de sílice. En la misma se identifican agregados de 200 nm. En la Figura 1b se presenta la imagen obtenida por TEM en la que se observan poros alargados del orden de 2 nm de ancho. De esta forma se pudo comprobar la microestructura vermicular y la mesoporosidad de las partículas sintetizadas.

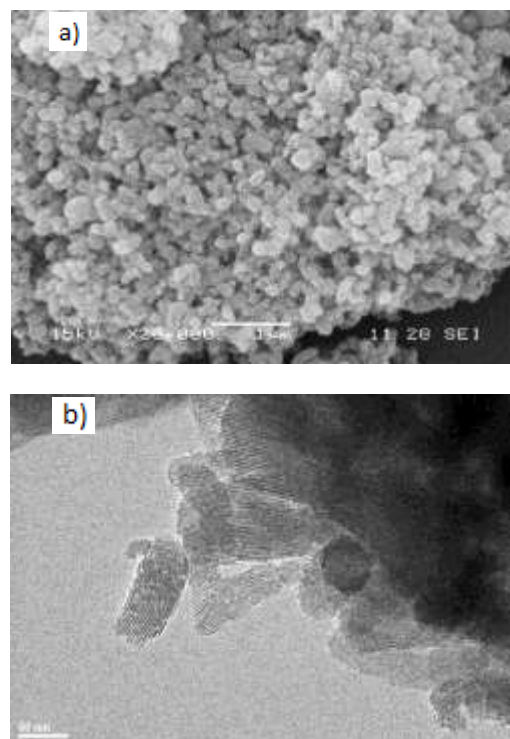
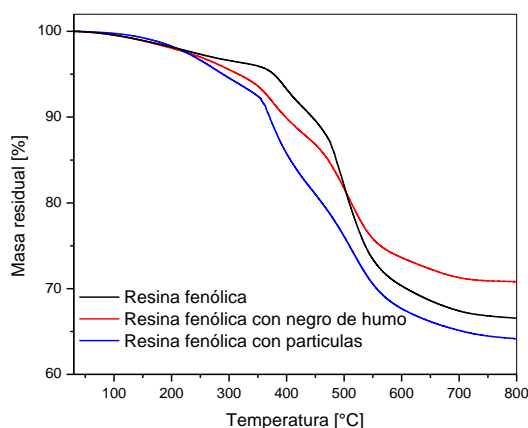


Figura 1. Micrografías a) SEM and b) TEM de las partículas mesoporosas de sílice.

En la Tabla 1 se presentan los resultados del ensayo mecánico dinámico en términos de módulo de almacenamiento y temperatura de transición vítrea (tomada como la temperatura correspondiente al máximo de Tan δ). El módulo de almacenamiento disminuye para los materiales de resina fenólica modificada, aunque la temperatura de transición vítrea es menor para la resina modificada con negro de humo y mayor para la resina modificada con partículas mesoporosas de sílice. Una mayor Tg indica una mayor interacción química con el sistema y un mayor grado de entrecruzamiento. Si bien no se puede establecer una relación directa entre la Tg y la resistencia a la ablación del material, este resultado podría indicar una mayor estabilidad mecánica en las etapas iniciales del calentamiento para la resina fenólica modificada con partículas mesoporosas de sílice. Los resultados detallados anteriormente podrían ser vitales para retardar el daño en las condiciones operativas de estos materiales.

Tabla 1. Resultados de DMA.

Material	Módulo de almacenamiento [Mpa]	Tg [°C]
Resina fenólica	3300	264
Resina fenólica + partículas de sílice	3100	307
Resina fenólica + negro de humo	2500	197

**Figura 2.** Masa residual en función de la temperatura para los tres materiales estudiados.

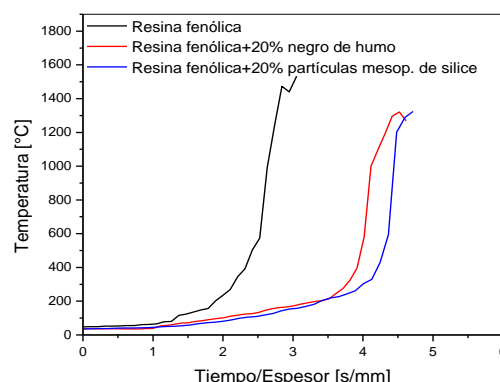
En la Figura 2 se presentan las curvas de masa residual en función de la temperatura (TGA) para los tres materiales estudiados. Se puede observar que las etapas de pérdida de masa permanecen iguales o se desplazan levemente a menores temperaturas para los materiales de resina modificada, y por lo tanto, ninguno de los refuerzos agregados en 20% en peso aumenta la estabilidad térmica de la resina fenólica original. En dicha figura también se puede apreciar que la incorporación de negro de humo favorece la formación del residuo carbonoso, ya que la masa final es mayor que para el resto de los materiales. Esto último era lo esperado ya que es uno de los principales motivos por el que se incorpora dicho refuerzo en materiales ablativos. Es importante destacar que la leve disminución en la temperatura de degradación para la resina fenólica modificada con partículas mesoporosas de sílice no implica una disminución en la resistencia a la ablación. Lo que se espera es que las partículas incrementen la resistencia a la ablación gracias a un aumento en la capacidad de aislación del material y a su elevada estabilidad térmica, la cual podría incrementar la resistencia mecánica del residuo carbonoso (*char*). Tanto las placas sin refuerzos de fibras (resina fenólica sola, con 20% de partículas de negro de humo y con 20% de partículas mesoporosas) como las reforzadas con fibras bidireccionales fueron sometidas al ensayo de exposición a la antorcha oxiacetilénica. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos en los ensayos que son expresados en términos velocidad

de erosión (relación entre el tiempo necesario para que la llama atravesase el material y el espesor o la variación de masa).

Tabla 2. Resultados del ensayo de antorcha oxiacetilénica.

Material	Velocidad de erosión [mm/s]	Velocidad de erosión [g/s]
Resina fenólica	0.20±0.05	0.57±0.25
Resina fenólica + partículas de sílice	0.14±0.02	0.24±0.07
Resina fenólica + negro de humo	0.18±0.02	0.35±0.08
Compuesto con partículas de sílice	0.11±0.01	0.21±0.09
Compuesto con negro de humo	0.07±0.02	0.18±0.09

También se presenta en la Figura 3 la información recogida por las termocuplas ubicadas en la parte posterior de las placas como Temperatura versus tiempo. Se observa que la resina fenólica posee la mayor velocidad de erosión y la menor capacidad de aislación, y que el agregado de partículas de negro de humo (estándar NASA) disminuye ambos parámetros. El agregado de partículas mesoporosas de sílice demostró mejorar aún más la resistencia a la ablación de la resina fenólica, mostrando menores velocidades de erosión y mayor capacidad de aislación al alcanzar temperaturas elevadas en mayores tiempos que el material estándar.

**Figura 3.** Datos de temperatura versus tiempo obtenidos durante el ensayo de antorcha oxiacetilénica.

Al pasar a los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono, se observa una paridad en los resultados encontrados (Tabla 2). Esto puede deberse a que la presencia de las fibras de carbono atenúa el efecto del tipo de partículas utilizadas.

Una vez finalizado el ensayo de antorcha oxiacetilénica la morfología de las placas quemadas fue analizada mediante microscopía SEM. En el caso de las placas sin refuerzo de fibras (Figura 4), el residuo carbonoso generado por la resina fenólica sola presentó muy baja integridad. Se pueden observar

granos que disminuyen su tamaño a medida que es menor la cercanía a la llama, macro y micro fisuras que al coalescer generan la falla del material. En el caso del material con negro de humo el comportamiento fue similar al de la resina sola. Sin embargo en el material con partículas de sílice se pueden observar un residuo carbonoso más íntegro y al ver las imágenes con mayor acercamiento se pueden observar esferas de sílice que permanecen a pesar de la erosión generada por la llama durante el ensayo.

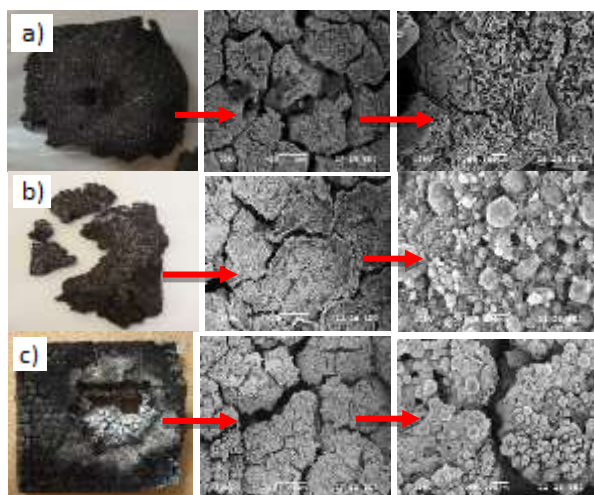


Figura 4. Imágenes post quemado a) Resina fenólica, b) resina fenólica modificada con negro de humo, c) resina fenólica modificada con partículas de sílice.

En cuanto a los materiales compuestos al comparar las imágenes con distinta magnificación (Figura 5) se halló que para el material compuesto con negro de humo las fibras de carbono estaban prácticamente "limpias", es decir, sin restos de resina o partículas de negro de humo. En cambio, sí se hallaron restos de partículas en la superficie de las fibras en el caso del material con partículas mesoporosas de sílice. Esto indicaría que la antorcha no las ha removido, lo cual podría contribuir a una mayor resistencia a la ablación que el negro de humo, en caso de incorporar mayor cantidad de partículas.

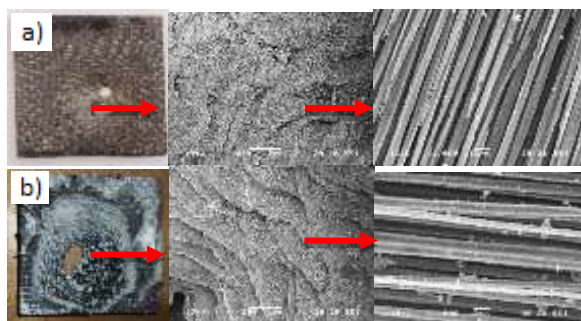


Figura 5. Imágenes de los materiales compuestos luego del quemado a) material con negro de humo, b) material con partículas de sílice.

4. Conclusiones

Se pudo obtener un material compuesto con propiedades ablativas, apto para emplearse en la protección de motores de cohetes. Al comparar las

matrices, el material con menor velocidad de erosión y mayor capacidad de aislamiento fue el que contenía partículas mesoporosas de sílice, es decir, mostró una mayor eficiencia de protección que el material estándar utilizado actualmente en el sector. Para materiales reforzados con fibras de carbono el comportamiento fue similar a la referencia, aunque existe la posibilidad de mejorar sus capacidades ablativas aumentando la proporción de partículas mesoporosas de sílice en la formulación. En trabajos futuros se probarán concentraciones mayores de partículas a fin de evaluar si los resultados obtenidos para las matrices se trasladan a los materiales compuestos finales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la ANPCyT (PICT 13 2455) por el financiamiento otorgado.

Referencias

- [1] P. K. Mallik. *Fiber-reinforced composites*. Editorial CRC Press, Boca Raton (2007).
- [2] M. Natali, J. Kenny, L. Torre. *Composites Science and Technology* **70** (2010), 571–577.
- [3] I. Srikanth, A. Daniel, S. Kumar, N. Padmavathi, V. Singh, P. Ghosal, A. Kumar, G. Rohini Devi G. *Scripta Materialia* **63** (2010), 200-203.
- [4] M. Natali, M. Monti, D. Puglia, J. M. Kenny, L. Torre. *Composites Part A* **43** (2012), 174-182.
- [5] J. H. Koo, L. A. Pilato, G. E. Wissler. *Journal of spacecraft and rockets* **44** (2007), 1250-1262.
- [6] L. Bippus, M. Jaber, B. Lebeau, D. Schleich, Y. Scudeller., *Micropor. Mesopor. Mater.* **190** (2015), 109–116.



Biocompuesto termoplástico de aceite epoxidado de soja y celulosa bacteriana

D. C. Marín

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata, Argentina

dianacatalina86@gmail.com

Director: P. M. Stefani

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata, Argentina

Grupo Colaborador: R. Zuluaga, C. Castro, P. Gañán
Escuela de ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Medellín, Colombia

Tópico: Polímeros

Resumen

En este trabajo se preparó un biocompuesto transparente mediante la incorporación de films de celulosa bacteriana en una matriz basada en aceite de soja epoxidado. Una de las características especiales de este tipo de compuestos, es que puede mantener la transparencia de la matriz aún con altos contenidos de celulosa. Se modificaron superficialmente los films de celulosa mediante acetilación, para mejorar su adhesión con la matriz. La transparencia del biocompuesto obtenido se caracterizó por espectroscopia UV-visible y se evaluó su resistencia a la tracción uniaxial.

Palabras clave: celulosa bacteriana, aceite epoxidado de soja, material compuesto

Keywords: bacterial cellulose, epoxidized soybean oil, composite

1. Introducción

Durante los últimos años, debido al énfasis social sobre protección del medioambiente, la eliminación de residuos, y el agotamiento de recursos no renovables ha habido un creciente interés en la fabricación de compuestos obtenidos a partir de materiales biogénicos, como el aceite epoxidado de soja (ESO). Algunos compuestos han sido fabricados a partir de esta fuente, principalmente usando como refuerzo fibras naturales o celulosa [1,2], que permiten al compuesto retener la transparencia de la resina incluso a alto contenido de las mismas, y contribuir a una mejora significativa en las propiedades térmicas y mecánicas. En este trabajo, se obtuvo un material compuesto con alto contenido de celulosa de origen bacteriano (CB) por un método de impregnación asistido por vacío. Su transparencia y propiedades mecánicas fueron caracterizadas.

2. Metodología

2.1. Elaboración de los films

Se obtuvo un material compuesto de ESO y CB con contenido 80% de celulosa. Las películas de CB se obtuvieron a partir de un cultivo estático de 7 días y fueron tratadas según la metodología informada por Castro et. al. 2012 [3], secadas bajo vacío a 60°C y modificadas superficialmente usando una ruta de acetilación ya informada por otros autores [4], con el fin de mejorar la adhesión de estas con la matriz. En este estudio se utilizó como matriz aceite epoxidado de soja, MTHPA (anhídrido Metil tetrahidroftálico) como agente de curado en cantidad estequiométrica y

1-metil imidazol como iniciador de la reacción de curado, en una proporción de 3% p/p con base en la cantidad de anhídrido utilizado.

El compuesto se obtuvo a partir de un método de impregnación asistido por vacío utilizando una tela porosa de poliéster como medio de flujo [5]. Las películas de celulosa se colocaron en la parte superior del medio de flujo y un volumen determinado de la mezcla reactiva previamente disuelta en tolueno, para reducir su viscosidad inicial, se filtró a través de esta. El material obtenido se moldeó por compresión y se curó durante 3 horas a 100°C, seguido de una etapa de post-curado de 1 h a 140°C y 30 minutos a 160°C.

2.2. Caracterización

2.2.1 Propiedades ópticas

La transparencia de las películas se evaluó a partir de la transmitancia de los diferentes materiales a 600 nm, medida en un espectrofotómetro de UV visible Agilent 8453. Se llevaron a cabo cinco pruebas por cada muestra

2.2.2 Comportamiento mecánico

El comportamiento mecánico de los films fue analizado por tracción uniaxial. Los ensayos se realizaron en una máquina universal Instron 4467 usando una celda de carga de 500 N. La velocidad de desplazamiento usada fue de 1 mm / min y la distancia entre mordazas se fijó en 22 mm, siguiendo las directivas de la norma ASTM D 1708. Al menos cinco muestras de cada material fueron ensayadas, siendo el valor promedio el valor informado en las tablas.

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se presentan las curvas tensión-deformación del compuesto y cada uno de sus componentes. Las propiedades mecánicas obtenidas se resumen en la Tabla 1. Como se esperaba, la incorporación de celulosa en el material aumentó la rigidez comparando con las propiedades de la matriz sin refuerzo, lo que se tradujo en un aumento en el módulo elástico y la resistencia a la tracción [6]. Este comportamiento estaría relacionado a una buena interacción matriz-refuerzo, debido a la modificación superficial de la celulosa bacteriana, que permite transferir la carga de manera efectiva al agente de refuerzo mejorando así sus propiedades mecánicas [4-6].

Tabla 1. Propiedades mecánicas

Muestra	Módulo Elástico (GPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
ESO	0.7±0.1	3.3±1.0	16.9± 1.5
BC80%	1.8±1.1	2.9±0.5	33.8±5.0
BC	1.8±0.5	2.7±0.8	37.1±16.0

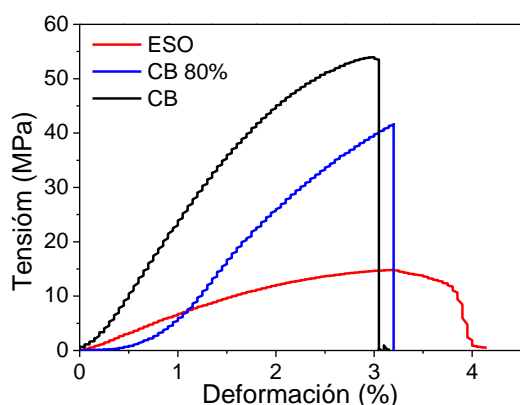


Figura 2. Curvas tensión-deformación para el compuesto y sus componentes

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 2, la película de ESO curado es la que tiene una mayor transparencia a la longitud de onda analizada. La incorporación de celulosa en el compuesto degrada la transmisión de la luz de aproximadamente 10%, debido a la dispersión de la radiación de la luz ocasionada por el tamaño de refuerzo y la diferencia en el índice de refracción entre cada una de las fases [1,7]. A pesar de que hay una pérdida de la transmitancia con la inclusión de celulosa, la capacidad de transmitir la luz del compuesto es mayor que la de la CB pura.

Tabla 2. Transmisión de luz del compuesto y sus componentes

Muestra	Transmitancia a 600 nm(%)
ESO	30
BC80%	20
BC	2

4. Conclusiones

En este trabajo, se obtuvo un material compuesto translúcido con un alto contenido de celulosa bacteriana (BC) acetilada usando como matriz aceite epoxidado de soja (ESO). El compuesto mostró un buen comportamiento mecánico y propiedades intermedias entre la matriz y el reforzante. A pesar del alto contenido de reforzante (80 % en peso), la transparencia de la matriz curada se mantuvo. Debido al origen renovable de este material puede ser una base importante para el desarrollo de materiales verdes dentro de los materiales compuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y a la Universidad Nacional de Mar del Plata por su soporte financiero.

Referencias

- [1] A. Retegui, I. Algari, L. Martin, F. Altuna, P. Stefani, R. Zuluaga, P. Gañán, I. Mondragón. *Cellulose* **19** (2012), 103-109.
- [2] Z. Liu, S. Z. Erhan, D. E Akin, F. E. Barton. *J. Agr. Food. Chem.* **54** (2006), 2134-2137.
- [3] C. Castro, R. Zuluaga, C. Álvarez, J. Putaux, G. Caro, O. J. Rojas, I. Mondragón, P. Gañán. *Carbohydr. Polym.* **89** (2012), 1033-1037.
- [4] S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, H. Yano. *Biomacromolecules* **8** (2007), 1973-1978.
- [5] K. Y. Lee, K. K. C. Ho, K. Schluffer, A. Bismarck. *Compos. Sci. Technol.* **72** (2012), 1479-1486.
- [6] S. M. Luz, J. Del Tio, G. J. M. Rocha, R. Golcalvez, P. Del'Arco. *Compos. Part A-Appl. S.* **39** (2008), 1362-1369.
- [7] S. Iwamoto, N. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi. *Appl. Phys A-Mater.* **81** (2005), 1109-1112.



Fatiga interlaminar en compuestos de matriz poliéster reforzados con fibras de vidrio empleados en aerogeneradores de gran potencia

H. G. Kotik

Grupo Mecánica de Fractura, Universidad Nacional del Comahue/CONICET, Neuquén, Argentina.
Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

hector.kotik@fain.uncoma.edu.ar

Director: J. E. Perez Ipiña

Grupo Mecánica de Fractura, Universidad Nacional del Comahue/CONICET, Neuquén, Argentina.

Tópico: Compuestos.

Resumen

Las palas de aerogeneradores de gran potencia (mayores a 1 MW) están sometidas a una gran variedad de cargas, tanto estáticas como dinámicas, que producen diversos estados de tensiones en los materiales compuestos que las constituyen. En compuestos laminados de espesores mayores a 20 mm y bajo esfuerzos cíclicos, como ser flexión, adquieren importancia las tensiones cíclicas de corte interlaminar. En la actualidad hay un creciente interés de obtener datos bajo este tipo de esfuerzos y emplearlos en el diseño, sin embargo, no existe una metodología experimental definida en torno a esta propiedad. En el presente trabajo se estudiaron varios aspectos de la fatiga por corte interlaminar en compuestos de poliéster reforzados con fibra de vidrio. Entre ellos se han evaluado los efectos que producen láminas de un tipo de MAT denominado Unifilo®, la tensión de corte media y la frecuencia de aplicación de carga. Dentro de las metodologías experimentales existentes se optó por el ensayo short-beam shear (SBS). Este ensayo fue simple de implementar y fue una buena aproximación para evaluar la propiedad buscada. Fueron obtenidos diagramas de vida constante (CLD) parciales para el compuesto con y sin láminas de Unifilo® empleando relaciones de carga (R) 0.1; 0.2 y 0.5. Se observó una disminución de la vida a la fatiga en las probetas con MAT. La frecuencia de aplicación de carga no mostró un cambio significativo de la vida a la fatiga para valores entre 1 y 10 Hz en las condiciones evaluadas.

Palabras clave: fatiga interlaminar, ensayo short-beam shear, MAT, frecuencia.

Keywords: interlaminar fatigue, short-beam shear test, MAT, frequency.

1. Introducción

Las palas de aerogeneradores de gran potencia (mayores a 1 MW) están sometidas a una gran variedad de cargas, tanto estáticas como dinámicas, que producen diversos estados de tensiones en los distintos materiales compuestos que se emplean en su fabricación. En compuestos laminados de espesores mayores a 20 mm y bajo esfuerzos cíclicos de flexión, adquieren importancia las tensiones cíclicas de corte interlaminar. En la actualidad hay un creciente interés para poder obtener datos bajo este tipo de esfuerzos y emplearlos en el diseño [1]. Sin embargo, no existe una metodología experimental definida debido a distintos problemas que se generan en torno a esta propiedad, por ejemplo, lograr un estado uniforme y puro de tensiones de corte en la probeta. Entre las propuestas de ensayos está el ensayo *short-beam shear* (SBS) en fatiga [2-4] que, al igual que su versión para ensayos cuasiestáticos [5], presenta ventajas como probetas simples de preparar, dispositivo de ensayo sencillo y no tiene problemas con mordazas de agarre para la probeta. Como desventaja se puede destacar que posee limitaciones para producir un estado uniforme de tensiones a lo largo y ancho de la probeta y que sea únicamente de corte interlaminar [6]. Este ensayo está siendo empleado como una

aproximación de la respuesta a fatiga por tensiones de corte interlaminar a pesar de que aún no se conoce la forma en la que pueden afectar los resultados algunas variables como la frecuencia de aplicación de carga (f) o la relación de carga (R). Por ello, en el presente trabajo se realizaron ensayos de fatiga SBS sobre un compuesto de matriz poliéster reforzados con fibra de vidrio empleado en palas de aerogeneradores y se evaluó el efecto de la introducción de una lámina de MAT (lámina de materiales fibrosos que consisten en filamentos orientados al azar, picados o arremolinados en forma no estructurada y unidos con un aglutinante) para distintos R , así como el efecto de algunos valores de frecuencia en la vida a la fatiga por SBS.

2. Metodología

Fueron producidos por infusión dos cupones de material compuesto de matriz polimérica reforzados con láminas de fibra de vidrio tipo E. La matriz en los dos casos fue una resina poliéster DCPD de denominación comercial Z 2000. Los refuerzos fueron un apilamiento $[0_4]_T$ de láminas E-T-2200 VectorPly para el primer cupón que se denominó con las letras CF, y un apilamiento $[0_2/\overline{MAT}]_S$ de láminas 0° de E-T-2200 VectorPly y una lámina de MAT de Unifilo® Owens Corning para el segundo cupón que se

denominó con las letras DF. Los espesores finales de los cupones fueron: CF 3.23 (0.07) mm y DF 4.07 (0.17) mm. Las dimensiones de las probetas y el dispositivo de ensayo estuvieron de acuerdo a los lineamientos de ASTM 2344-13 [5]. Para los ensayos cuasiestáticos se empleó una máquina universal de ensayos marca EMIC de capacidad 20 kN. Los ensayos de fatiga se realizaron con una máquina de fatiga a carga constante de capacidad 10 kN (ver Fig. 1) y forma de onda sinusoidal. La relación distancia entre apoyos respecto al espesor de la probeta fue de 4.0.

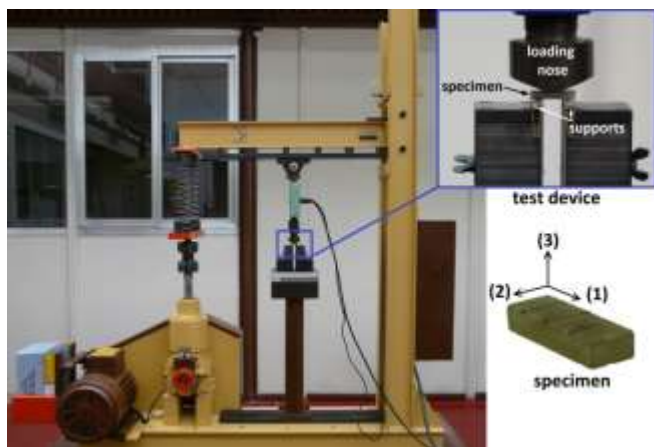


Figura 1. Máquina de ensayo de fatiga, dispositivo de ensayo y probeta.

La tensión de corte interlamina aparente en un instante i se calculó de acuerdo con la teoría clásica de vigas [7] empleando la Ec. 1:

$$\tau_{sbs}(i) = \frac{3 P(i)}{4 w t} \quad (1)$$

Siendo $P(i)$ la fuerza aplicada en el punto i , w el ancho y t el espesor de la probeta. Cuando los ensayos son realizados a velocidad de desplazamiento constante hasta la falla (ensayo cuasiestático), el valor de $P(i)$ es el valor de carga máxima alcanzado durante el ensayo y $\tau_{sbs}(i)$ es la resistencia SBS o resistencia al corte *short-beam* (F^{sbs}) [5]. La relación R , la amplitud de tensiones de corte (τ_a) y la tensión media de corte (τ_m) fueron calculadas mediante las Ec. 2 a Ec. 4.

$$R = \frac{\tau_{sbs \min}}{\tau_{sbs \max}} \quad (2)$$

$$\tau_a = \frac{\tau_{sbs \max} - \tau_{sbs \min}}{2} \quad (3)$$

$$\tau_m = \frac{\tau_{sbs \max} + \tau_{sbs \min}}{2} \quad (4)$$

Siendo $\tau_{sbs \min}$ y $\tau_{sbs \max}$ los valores de τ_{sbs} mínimo y máximo obtenidos en un ciclo de fatiga. Para los ensayos cuasiestáticos se obtuvieron 5 probetas de cada cupón. En los ensayos de fatiga que se evaluó la influencia del MAT en la vida a la fatiga SBS fueron ensayadas 65 probetas por cupón. En los ensayos fueron empleados valores de R 0.1; 0.2 y 0.5 y f de

1Hz. En los ensayos en los que se evaluó el efecto de f en la vida a la fatiga se utilizaron 46 probetas CF, con valores de f 1; 3; 6 y 10 Hz, R 0.1 y valores de τ_a 11.0 y 15.7 MPa. La temperatura y humedad relativa se mantuvieron en 23°C y 45% aproximadamente. El criterio de falla para los ensayos de fatiga fue una pérdida de rigidez de la probeta mayor al 10%. Para las probetas que superaron 10^6 ciclos se detuvieron los ensayos y fueron considerados como probetas "sin falla". Para los diagramas S-N se utilizó una regresión que asumió una distribución logarítmica de los resultados [8]. Utilizando los resultados de las curvas S-N fueron construidos diagramas de vida constante (CLD) asumiendo que el modelo de interpolación entre valores de vida constante era lineal [8].

Para evaluar si la frecuencia produjo una variación significativa en la vida a la fatiga SBS se realizó un análisis de varianza de un factor (ANOVA) [9] para los dos niveles de amplitud de tensiones. Para cumplir con el requisito de normalidad de la distribución de los resultados fue empleada una transformación del tipo logarítmica [10].

3. Resultados

Los valores de resistencia SBS (F^{sbs}) obtenidos para los dos cupones mediante ensayos cuasiestáticos son mostrados en la Tabla 1. En ésta, además se muestran el valor medio, el desvío estándar (σ) y el coeficiente de variación porcentual (CV).

Tabla 1. Resultados ensayos cuasiestáticos SBS.

Probeta	F^{sbs} [MPa]	Probeta	F^{sbs} [MPa]
CF 1	49.1	DF 1	39.4
CF 2	49.0	DF 2	40.3
CF 3	49.3	DF 3	41.5
CF 4	48.6	DF 4	44.7
CF 5	49.0	DF 5	45.1
Media	49.0	Media	42.2
σ	0.3	σ	2.6
CV[%]	0.5	CV[%]	6.1

Los resultados de los ensayos de fatiga SBS para los cupones CF y DF se muestran en las curvas S-N o curvas de Whöler en las Figs. 2 y 3.

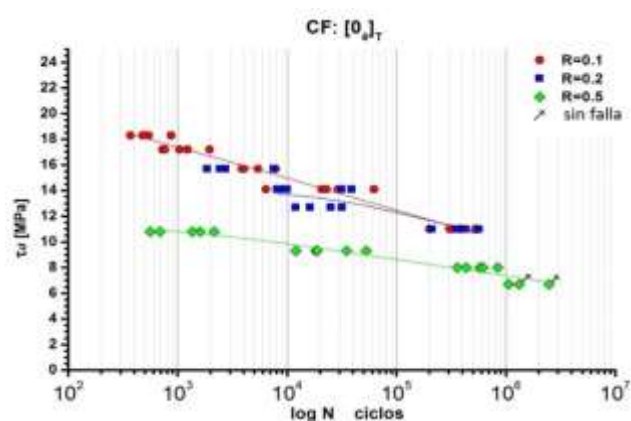


Figura 2. Gráfico amplitud de tensiones vs. logaritmo de los ciclos a la falla de probetas CF para distintos valores de R .

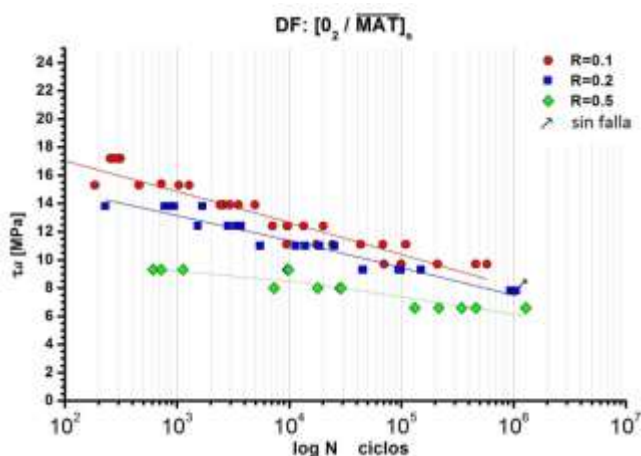


Figura 3. Gráfico amplitud de tensiones vs logaritmo de los ciclos a la falla de probetas DF para distintos valores de R.

Los CLD parciales para los dos cupones se muestran en la Fig. 4. Las líneas continuas corresponden al cupón sin MAT mientras que las líneas de trazo discontinuo corresponden al cupón con MAT.

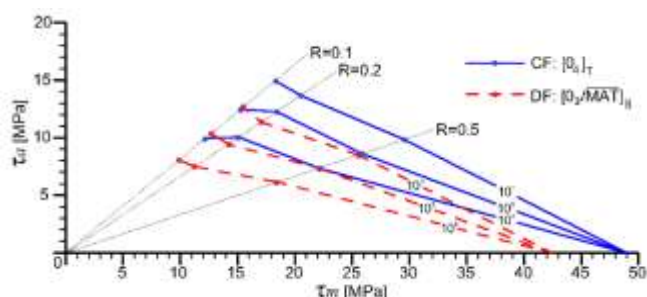


Figura 4. CLD para los cupones CF y DF, N=10⁴-10⁶.

Los resultados de vida a la fatiga SBS de los ensayos realizados sobre el cupón CF para distintas frecuencias de aplicación de carga son mostrados en la Fig. 5. Los puntos cuadrados y círculos que son de mayor tamaño y de color uniforme corresponden a los valores medios.

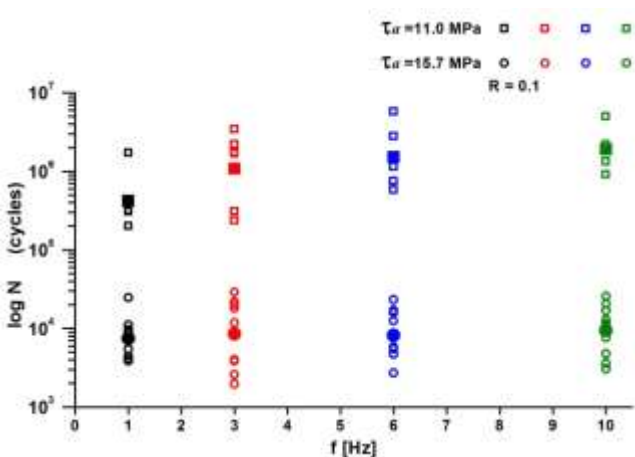


Figura 5. Ciclos de vida a la fatiga SBS en función de la frecuencia para τ_a 11.0 y 15.7 MPa.

Los resultados de los ANOVA realizados sobre las probetas CF para los dos niveles de amplitudes de tensiones de corte son mostrados en las Tablas 1 y 2.

Tabla 2. ANOVA para τ_a 15.7 MPa.

$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_4^2$.
 $H_1: \text{al menos un } \sigma^2 \text{ es distinto.}$

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀	valor P
f	0.0558	3	0.0186	0.1727	0.914
Error	3.8785	36	0.1077		
Total	3.9343	39			
F _{0.05,3,36}	2.866				

Tabla 3. ANOVA para τ_a 11.0 MPa.

$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_4^2$.
 $H_1: \text{al menos un } \sigma^2 \text{ es distinto.}$

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀	valor P
f	1.2584	3	0.4195	2.676	0.080
Error	2.6645	17	0.1567		
Total	3.9229	20			
F _{0.05,3,17}	3.197				

4. Discusión

El uso del ensayo SBS resultó adecuado para evaluar la incidencia de variables como la tensión media, la frecuencia de carga y la introducción de láminas de MAT. Como se comentó anteriormente, algunas limitaciones del ensayo son no producir un estado uniforme de tensiones a lo largo y ancho de la probeta y que no asegura que las tensiones sean únicamente de corte interlaminar [6]. Por esta razón se prefirió hablar de fatiga SBS o fatiga con aparente o predominante corte interlaminar y no de una fatiga por corte interlaminar.

De los ensayos cuasiestáticos en la Tabla 1 se pudo observar que la adición de la lámina de Unifilo redujo de forma significativa la resistencia SBS del material compuesto. Además, la dispersión en los resultados fue mayor para el cupón DF que poseía esta lámina frente al cupón CF. Esto puede observarse en el CV del cupón DF que fue de 6.1% frente al 0.5% del cupón CF. A pesar de que la diferencia comparativa es grande, los valores de σ del cupón DF son acordes a con otros trabajos [11].

Los resultados de las Figs. 2 y 3 mostraron dispersión similar a la que obtuvieron otros autores en materiales de igual refuerzo pero de matriz epoxi [4]. Como era esperado, el aumento del valor de R produjo una disminución en la vida a la fatiga en los dos materiales.

De la Fig. 4 se observa que en los dos materiales, para los valores de R empleados y con la premisa de

una distribución de normal logarítmica, parecería que una interpolación lineal se correspondería a los resultados experimentales [8]. Sin embargo, para poder hacer una comparación de modelos de interpolación se necesitarían ensayos con otros valores de R , por ejemplo $R-1$ y -2 . Bajo la presunción de simetría en las propiedades de corte, el CLD en la Fig. 4 debería ser simétrico al eje de ordenadas. Esto implica que la respuesta a la vida a la fatiga SBS sería independiente del sentido de aplicación de las tensiones de corte. Estas hipótesis simplifican el trabajo experimental por requerirse menos probetas para caracterizar el material ante la tratada solicitación.

De los CLD en la Fig. 4 se observa que las líneas que corresponden a las probetas con MAT están por debajo de las que corresponden al material sin esta lámina. En la región comprendida por R 0.1 y 0.5 los resultados de las curvas de vida constante que se superponen difieren en aproximadamente un orden de magnitud. Para los cupones evaluados y las condiciones de ensayo impuestas la adición de la capa de Unifilo muestra una menor resistencia SBS y una menor vida a la fatiga SBS.

Debido a la gran cantidad de tiempo empleado en los ensayos a 1 Hz, fue evaluado el efecto de utilizar frecuencias mayores en los ensayos. Los valores de 1; 3; 6 y 10 Hz fueron empleados por estar dentro del rango de los valores más utilizados en dos grandes bases de datos de fatiga en compuestos [12, 13]. Los valores de τ_a 11.0 y 15.7 MPa fueron seleccionados porque cubren valores de vida a la fatiga de 10^4 y 10^6 ciclos, valores comúnmente recurridos para caracterizar vida a la fatiga con tensiones normales (tracción y/o compresión) en compuestos [10].

En el gráfico de la Fig. 5 puede observarse que los valores que corresponden a τ_a 15.7 MPa no parecen indicar que haya una variación del valor medio de la vida a la fatiga SBS con la frecuencia de aplicación de carga. En cambio, para valores de τ_a 11.0 MPa parece observarse una tendencia de menor vida a la fatiga a menores frecuencias. Esto podría estar relacionado con un predominio del efecto de *creep* en lugar de otros efectos como el calentamiento del material por poseer un alto factor de amortiguamiento y baja conductividad térmica (comparado con metales) [14, 15].

Para poder realizar un ANOVA de los resultados se optó por una función para estabilizar la varianza del tipo logarítmica [9] y un nivel de significancia α 0.05 por ser una distribución y un valor de α ampliamente utilizados [8, 16, 17]. De las Tablas 2 y 3 se puede concluir que al ser $F_0 < F_{0.05,3,\dots}$ no se pueden rechazar las hipótesis nulas de que las medias son iguales. Esto implica que para las condiciones impuestas (distribución, valor de α , etc.) no se puede asegurar que exista un cambio significativo en la vida a la fatiga SBS para las frecuencias empleadas.

5. Conclusiones

Fueron obtenidos diagramas de vida constante (CLD) parciales para el compuesto con y sin láminas de Unifilo® empleando R 0.1; 0.2 y 0.5.

Se observó una disminución de la resistencia SBS (ensayos cuasiestáticos) y de la vida a la fatiga SBS en las probetas con la lámina de Unifilo. La frecuencia de aplicación de carga no mostró un cambio significativo de la vida a la fatiga para valores entre 1 y 10 Hz bajo las condiciones evaluadas.

Agradecimientos

A IMPSA, CONICET y a los integrantes del GMF. Muy especialmente a E. Benotti por su invaluable ayuda en la construcción de los dispositivos de ensayo.

Referencias

- [1] A. Makeev. *Compos. Sci. Technol.* **80** (2013), 93-100.
- [2] R. Byron Pipes. *Composite Materials: Testing and Design* (1974), 419-432.
- [3] L. G. Bevan. *Composites* **8** (1977), 227-232.
- [4] F. Roudet, Y. Desplanques, S. Degallaix. *Int. J. Fatigue* **24** (2002), 327-337.
- [5] ASTM D2344/D2344M-13, (2013).
- [6] L. Carlsson, D. F. Adams, R. Byron Pipes, *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, CRC Press LLC (ed.), 3ra. edición (2003).
- [7] S. Timoshenko, S. Timoshenko, J. Goodier, *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill Book Company (ed.), (1951).
- [8] A. P. Vassilopoulos, T. Keller, *Fatigue of fiber-reinforced composites*. Springer (ed.), 1ra. edición (2011).
- [9] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons (ed.), 8va. edición (2013).
- [10] A. P. Vassilopoulos, *Fatigue life prediction of composites and composite structures*. CRC Press (ed.), 1ra edición (2010).
- [11] H. Kotik, G. Appiolaza, S. Tumbarello, J. Perez Ipiña. *Anales CONAMET/SAM* (2012), 164.
- [12] Sandia National Labs, Montana State University. *Blade materials & structures testing database*. <http://energy.sandia.gov/energy/renewable-energy/wind-power/wind-software-downloads/wind-and-water-materials-and-structures-database/> (visto 24/02/13).
- [13] Knowledge Centre WMC. *Optidat Database*. http://www.wmc.eu/optimatblades_optidat.php (visto 30/04/2015).
- [14] D. Kujawski, F. Ellyin. *Composites* **26** (1995), 719-723.
- [15] G. D. Sims, en *Fatigue in composites*, B. Harris (ed.), CRC Press (ed.), 1ra edición (2003).
- [16] ASTM E739-91, (1991).
- [17] L. Young, J. Ekvall. *Statistical Analysis of Fatigue Data* (1981), 55-74.



Simulación del ensayo a flexión de vigas compuestas multicapas

A. D. Moreno

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM. Posadas, Misiones, Argentina.
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. UNaM. Posadas, Misiones, Argentina.

mmorenoalejandro@gmail.com

Directores: C. Schvezov, M. Rosenberger
Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM. Posadas, Misiones, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

El presente trabajo consiste en la implementación de un modelo para simular el comportamiento a flexión de materiales multicapa. En particular, se simula un ensayo de flexión de una viga con un extremo empotrado compuesto por distintos materiales que se van alternando en capas sucesivas. El modelo se formuló mediante el método de los elementos finitos y los resultados de la simulación son comparados con los obtenidos por la teoría clásica de vigas y la teoría de Beléndez que considera no linealidades. El objetivo de la simulación es calcular las propiedades efectivas del material compuesto y la deflexión máxima de la viga a partir de las propiedades de cada componente, considerando que los materiales se comportan de forma linealmente elástica, homogénea e isotrópica. Para esta simulación se consideró el caso de adherencia perfecta entre las capas. Los resultados de la simulación muestran que cuando se realiza un análisis lineal de elementos finitos hay correlación perfecta con los resultados de la teoría clásica. En cambio, cuando se consideran un análisis no lineal los resultados se acercan a los predichos por la teoría de Beléndez.

Palabras clave: vigas compuestas, elementos finitos, flexión.

Keywords: composite beam, finite element, flection.

1. Introducción

Las vigas que se fabrican con más de un material son conocidas como vigas compuestas. El objetivo principal de la fabricación de estos elementos estructurales es ahorrar material y reducir el peso. Otras ventajas, como en el caso de la madera, es el mejor aprovechamiento de la materia prima para obtener piezas de calidad normalizada y con un amplio rango dimensional.

La simulación con un software de elementos finitos permite simular el comportamiento de vigas tanto para pequeñas como para grandes flexiones. En este trabajo, se pretende simular un ensayo de flexión de una viga compuesta multicapa en voladizo. Se pretende con ello iniciar un proceso de modelado del comportamiento de una viga compuesta en diferentes ensayos mecánicos, comparando los resultados con las aproximaciones pseudoanalíticas de la ecuación diferencial de Euler-Bernoulli como primera instancia de validación.

La flexión de una viga es un ejemplo clásico en resistencia de materiales. La solución para el caso de pequeñas pendientes implementado para un sólido 3D con elementos finitos utilizando un software específico es relativamente sencilla. Pero es necesario analizar los ajustes del modelo cuando se tienen distintas configuraciones del problema, como por ejemplo, apilamiento de capas, propiedades de plasticidad, geometrías complejas, etc. También, se tienen que considerar los límites para los cuales la aplicación de una carga externa provoca grandes deformaciones

que modifican la rigidez de la viga en cuyo caso es necesario implementar un análisis no lineal del problema para ajustar la solución a la realidad.

En este trabajo se inicia un análisis comparativo sobre los resultados obtenidos mediante simulación por el método de los elementos finitos (MEF) y los que resultan de la teoría clásica de vigas compuestas, considerando la ecuación diferencial de la elástica.

2. Metodología

Utilizando la simulación por medio del método de los elementos finitos es posible determinar los desplazamientos y giros que se producen en una viga compuesta cuando está sometida a distintas condiciones de carga. Para ello es necesario definir una geometría, las propiedades del material y las condiciones de carga que van a ser aplicadas. El sistema a modelar consiste de una viga compuesta por láminas de distintos materiales apiladas unas sobre otras. Las láminas se consideran como materiales linealmente elásticos, isotrópicos y homogéneos.

Se simula un ensayo de flexión de una viga esbelta en voladizo aplicando una carga concentrada en el extremo en el caso particular de pequeños desplazamientos. Las dimensiones de la viga permanecen constantes a lo largo de la longitud de la viga al igual que las propiedades elásticas de los materiales que la componen.

En primer lugar se propone la simulación de una viga como sólido 3D utilizando Abaqus. Para ello es

necesario diseñar un CAD con las dimensiones a considerar y continuar con las etapas siguientes de un análisis de elementos finitos: escoger una malla adecuada, elegir las funciones de interpolación y definir las condiciones de contorno. Al concluir el proceso, se resuelve un sistema de ecuaciones cuya solución corresponde a los desplazamientos de la viga. Los resultados se obtienen a partir del desarrollo de dos análisis de MEF, uno lineal y otro no lineal que considera las no linealidades geométricas.

Para comparar las deflexiones obtenidas con MEF, se utiliza el modelo propuesto por Beléndez et al. [1], que introduce una mejora en el modelo de Feynman para el caso de pequeñas pendientes [2], al considerar el desplazamiento horizontal del extremo libre. Este modelo se basa en las hipótesis de Euler – Bernoulli, las cuales simplifican el problema a uno de 2D.

2. 1. Modelo viga sólida 3D

Para el modelo sólido se diseña una viga en voladizo de longitud $L = 200mm$ y de sección transversal cuadrada $h = b = 10mm$. La sección está compuesta por tres capas de material que se disponen de forma simétrica de manera tal que el eje neutro pase por el centroide de la sección transversal. Las relaciones entre los espesores de cada capa con el canto son 0.25 para las capas externas y de 0.5 para la capa intermedia, ver Fig. 1.

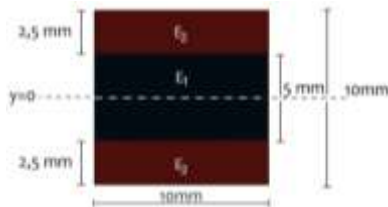


Figura 1. Dimensiones de la sección transversal compuesta.

La Tabla 1 resume las propiedades de los materiales empleados en la simulación. Todas las propiedades fueron declaradas independientes de la temperatura y de la velocidad de deformación.

Tabla 1. Propiedades de los materiales

Propiedad	Material	
	A	B
Densidad [kg/m³]	2700	7800
Módulo de elasticidad [GPa]	70	210
Módulo de Poisson	0.33	0.287

Cada capa de material se considera como un subdominio del problema, donde cada uno de ellos posee una malla que interactúa con la malla de los demás imponiendo una condición de ligadura para evitar la superposición de los dominios y simular el contacto perfecto. Se analizaron dos disposiciones de los materiales de cada capa, primero se colocó el material A en la posición 1 y el material B en la posición 2, ver Figura 1, y luego se intercambiaron los lugares. El orden de las posiciones de los materiales se tiene en cuenta para el cálculo del módulo efectivo

de elasticidad de la viga y se optó por analizar los resultados de la disposición B-A-B.

Los dominios se discretizaron utilizando elementos hexaédricos con interpolación lineal, con una malla estructurada. Además, se realizó un análisis de convergencia considerando las deflexiones máximas comparadas con el número de nodos, logrando de esta manera optimizar el mallado de los dominios.

Como condición de contorno, para los nodos de uno de los extremos de la viga se restringen los desplazamientos en todas las direcciones como también los giros respecto a los ejes del sistema global de referencia.

La carga es aplicada en los dos vértices superiores del extremo libre de la viga considerando una fuerza concentrada cuyo valor se distribuyó la mitad para cada vértice.

En una primera instancia, se implementa un análisis lineal que provee resultados aceptables para un determinado rango de carga. Con el fin de obtener resultados más precisos es necesario implementar un análisis que considere las no linealidades geométricas. Esto se debe a que la viga está sujeta a una carga que modifica su rigidez debido a una gran deformación. Para este caso, se abandona la resolución directa del sistema de ecuaciones lineales que se obtiene de un análisis lineal y se utiliza un solucionador no lineal que trabaja de manera iterativa.

2. 2. Ecuación mejorada de la elástica

Siguiendo el lineamiento propuesto por Beléndez et al. [1], se considera que el material de la viga es elástico lineal, que la misma es esbelta, cuyo módulo de elasticidad es $E[MPa]$, momento de inercia $I[mm^4]$, que la longitud de su eje neutro no cambia y que las deformaciones son pequeñas, la ecuación diferencial de la curva elástica de longitud $L[mm]$ y para una carga puntual $F[N]$ es la siguiente:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{F}{EI} (L - \delta x - x) \tag{1}$$

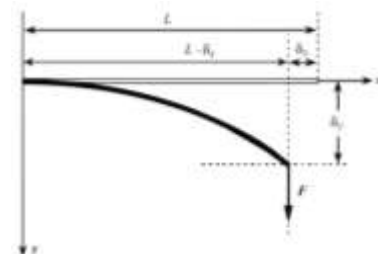


Figura 2. Esquema de referencia para el análisis de carga y deformación.

Donde $\delta x[mm]$ es el desplazamiento horizontal del extremo libre, ver Figura 2. Las condiciones de contorno para el caso de la viga empotrada son:

$$y(0) = 0 \quad ; \quad \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = 0 \tag{2}$$

Utilizando estas condiciones es posible integrar la Ec. (1) para obtener el máximo desplazamiento vertical $\delta y[mm]$ del extremo libre:

$$\delta y = \frac{F}{3EI} (L - \delta x)^3 \tag{3}$$

Para evaluar la Ec. (3) es necesario conocer δx que se calcula a partir de la relación:

$$L = \int_0^{L-\delta x} \sqrt{1 + \left(\frac{F}{2EI}\right)^2 [2(L - \delta x)x - x^2]^2} dx \quad (4)$$

Siguiendo el esquema propuesto por Beléndez et al. [1], se utiliza el parámetro adimensional de fuerza:

$$k = \frac{FL^2}{EI}$$

Además, se definen las coordenadas y los desplazamientos adimensionales mediante las expresiones:

$$u = \frac{x}{L} \quad ; \quad v = \frac{y}{L}$$

$$u_x = \frac{\delta x}{L} \quad ; \quad v_y = \frac{\delta y}{L}$$

De esta manera, se define la función g que depende de la variable u_x como:

$$g(u_x) = \int_0^{1-u_x} \sqrt{1 + \frac{k^2}{4}[2(1-u_x)u - u^2]^2} du - 1 \quad (5)$$

En definitiva, el problema consiste en hallar u_x , dado un valor del parámetro k , resolviendo la ecuación no lineal $g(u_x) = 0$. Para determinar u_x se empleó las funciones de integración numérica y búsqueda de raíces implementadas en Octave.

2. 3. Módulo efectivo del laminado

Para calcular la deflexión máxima se utiliza la Ec. (3) introduciendo un módulo de elasticidad a flexión generalizado y representativo del material multicapa. Se utilizó el cálculo del módulo de elasticidad generalizado propuesto en la teoría de laminados [4]:

$$E_{ef} = 12 \frac{D_{11}D_{22} - D_{12}^2}{h^3 D_{11}} \quad (6)$$

Donde h es la altura de la viga y la matriz D es la matriz de rigidez a flexión cuyas componentes se calculan como:

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^N Q_{ijk} (h_k^3 - h_{k-1}^3) \quad (7)$$

Aquí h_k y Q_k son el espesor y la matriz de rigidez de la capa k -ésima del material que compone la viga, N es el número de capas. Bajo el supuesto de material isotrópico la matriz de rigidez adopta la forma:

$$Q_k = \frac{E_k}{1-\nu_k^2} \begin{bmatrix} 1 & \nu_k & 0 \\ \nu_k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{(1-\nu_k)}{2} \end{bmatrix} \quad (8)$$

3. Resultados y Discusión

En la Fig.3, se puede observar como la solución converge hacia una solución óptima para una carga aplicada de 400N. Se analiza la evolución del desplazamiento vertical del extremo libre en función del número de nodos del mallado (n). Se obtienen resultados muy precisos utilizando una malla de 30954 nodos sin emplear demasiado tiempo para los cálculos.

Se calculó el módulo de elasticidad efectivo utilizando los datos propuestos para la simulación. Para la disposición simétrica de las capas de la viga se obtuvo un valor de 189875 MPa. No se tuvo en cuenta el cálculo del módulo de Poisson efectivo ya que no se requiere para la comparación de las aproximaciones.

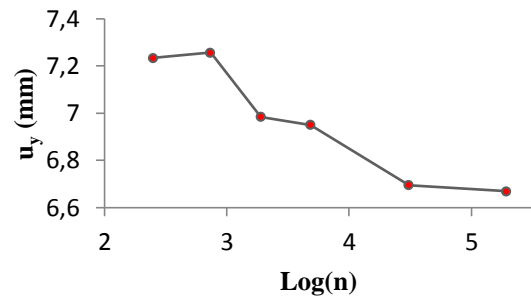


Figura 3. Análisis de convergencia del mallado en función del número de nodos (n)

En la Fig.4, se observa una gran diferencia entre los desplazamientos horizontales adimensionales predichos por el modelo de Beléndez y los calculados por MEF. Los desplazamientos adimensionales calculados en MEF fueron menores a 10^{-3} , ajustándose a los resultados obtenidos de la teoría clásica de vigas que considera los desplazamientos horizontales $\delta x=0$. Esto se debe a que la solución se obtuvo bajo supuestos lineales en el MEF. Por otro lado, la solución obtenida por MEF difiere del modelo de Beléndez ya que este último tiene en cuenta el desplazamiento horizontal del extremo libre de la viga como variable.

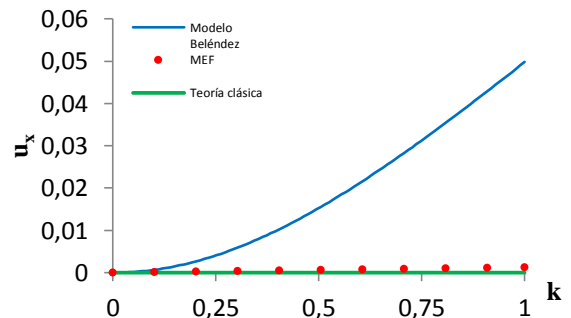


Figura 4. Desplazamientos horizontales adimensionales

Se compararon los desplazamientos máximos del extremo libre en la Fig.5. Para este caso, utilizando un análisis lineal, el error relativo es menor al 17%, observándose un ajuste lineal para valores del parámetro k menores a 0.45.

Cabe destacar que si se consideran materiales más rígidos para cada capa, el valor del módulo de elasticidad generalizado se incrementa y la aproximación de la deflexión realizada con un análisis lineal de elementos finitos se ajustará para valores de carga cada vez menores. A partir de una determinada carga la rigidez de la viga cambia debido a las deformaciones que superan 13.5% de la longitud de la viga. Para mejorar la situación, es necesario implementar un análisis que considere la no linealidad geométrica que se presenta cuando la viga experimenta grandes desplazamientos o deformaciones donde no es posible despreciar los efectos del desplazamiento horizontal del extremo libre.

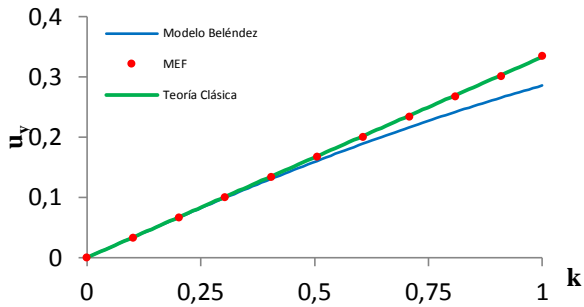


Figura 5. Desplazamientos verticales adimensionales

En las Fig. 6 y 7 se presentan los resultados del análisis no lineal. Para el caso de los desplazamientos horizontales del extremo libre se redujo el error relativo a valores menores que 19.75%. El error relativo para la deflexión máxima se encuentra por debajo de 7.55%, logrando un mejor ajuste para valores de k menores que 0.7.

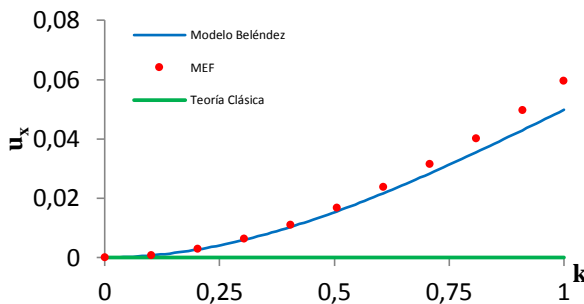


Figura 6. Desplazamientos horizontales adimensionales considerando un análisis no lineal.

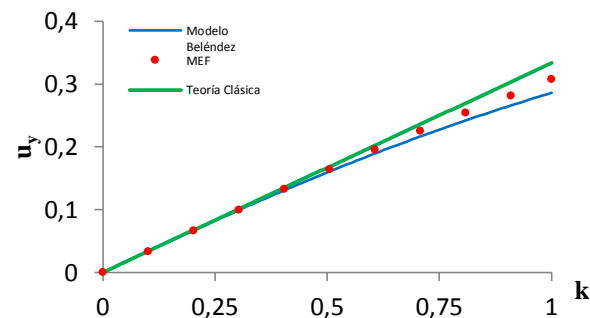


Figura 7. Desplazamientos verticales adimensionales considerando un análisis no lineal.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha implementado la simulación de una viga multicapa a través de un sólido 3D aproximado con el método de elementos finitos. El estudio se ha centrado en contrastar los resultados obtenidos a partir de la ecuación diferencial de la elástica y los que resultan del MEF.

Se encontró que para un análisis estático lineal los resultados se ajustan a los propuestos por la teoría clásica y, por lo tanto, solo se ajusta hasta un determinado valor de carga máxima. La simulación ajusta mejor a los resultados analíticos al considerar

un análisis estático que tenga en cuenta los efectos de la no linealidad geométrica de la viga al incrementar la carga.

Los resultados del análisis lineal se ajustan para valores de deformación no mayor a 13.5% de la mayor cota, un rango más amplio al propuesto por la bibliografía que considera como regla general realizar un análisis de geometría no lineal si las deformaciones son superiores a 1/20.

La implementación de la simulación con elementos sólidos 3D permite continuar analizando otras configuraciones de la geometría que no son tenidas en cuenta en la ecuación de la elástica, como también nos permite observar la distribución de tensiones a lo largo de la viga.

Con este trabajo se inicia un proceso hacia un modelo más completo que continuará analizando la influencia del apilamiento de las capas, la geometría y las condiciones de soporte para vigas multicapas. Además, se pretende completar el análisis del ensayo mecánico complementando con un criterio de rotura con el objeto de conocer bajo qué condiciones de cargas exteriores la viga se rompe o no.

Referencias

- [1] T. Beléndez, C. Neipp, A. Beléndez. *Rev. Bras. Ens. Física* **24(4)** (2002), 399-407.
- [2] R. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *Física, vol. II: Electromagnetismo y Materia*. Addison-Wesley Iberoamericana (ed.), 1er. edición (1987).
- [3] V. Kutiš, J. Murin, R. Belák. J. Paulech. *Computers & Structures* **89** (2011), 1192-1205.
- [4] D. F. Matthews, R. D. Rawlings. *Composite materials: engineering and science*. Elsevier (ed.), 1er. edición (1999).
- [5] A. Llanos Sánchez. *Desarrollo y aplicación de un modelo de elementos finitos para cálculo de vigas con materiales compuestos laminados basado en la teoría de Timoshenko*. Escola de camins. UPC BarcelonaTech (2013).
- [6] J. M. Gere, B. J. Goodno. *Mecánica de Materiales*. Cengage Learning (ed.), 7ma edición (2009).



Efecto de la longitud de cadena del modificador orgánico sobre nanocompuestos de PE/organo-arcillas.

E. R. Garayoa

Universidad Nacional de Mar del Plata, INTEMA, CoMP. Mar del Plata, Argentina.

evelyn.garayoa@fi.mdp.edu.ar

Directora: V. A. Álvarez

Universidad Nacional de Mar del Plata, INTEMA, CoMP. Mar del Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: M. R. Lanfranconi, T. L. Salinas

Universidad Nacional de Mar del Plata, INTEMA, CoMP. Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos.

Resumen

El polietileno (PE) es uno de los polímeros de mayor consumo y producción a nivel mundial, las buenas propiedades que posee (facilidad de procesamiento, resistencia química, hidrofobicidad) y su bajo costo hacen que sea útil para un amplio rango de aplicaciones.

Sin embargo, en los últimos años ha crecido el interés por mejorar algunas de sus propiedades. Un método posible para ello es la adición de filosilicatos laminares como lo son las arcillas, las cuales presentan ventajas como su disponibilidad, su elevada relación de aspecto y su bajo costo. Los nanocompuestos polímero/arcilla presentan mejores propiedades de barrera, mecánicas y térmicas que el Polietileno debido a la dispersión de partículas de tamaño nanométrico y a las interacciones que se producen en el sistema.

Las arcillas en estado natural poseen cationes en las galerías de los estratos que se pueden intercambiar por otros cationes orgánicos de forma de producir el incremento del espaciado entre galerías (d_{001}) y de mejorar la compatibilidad polímero/arcilla. Estos cambios facilitan el proceso de intercalación del polímero durante la preparación de los nanocompuestos.

En este trabajo se modificó una bentonita de origen nacional mediante reacciones de intercambio catiónico con sales de amonio de diferente longitud de cadena. Luego de ello, se incorporaron a una matriz de polietileno para obtener los nanocompuestos. Las arcillas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X, termogravimetría y absorción de agua mientras que en el caso de los nanocompuestos se realizarán adicionalmente ensayos de propiedades mecánicas en tracción y difracción de rayos X.

Palabras clave: polietileno, arcilla, nanocompuestos.

Keywords: polyethylene, clay, nanocomposites.

1. Introducción

En este trabajo se prepararon nanocompuestos de polímero/nanoarcillas. La matriz polimérica elegida fue de polietileno (PE). El mismo, es conocido como el "polímero más simple", se representa con su unidad repetitiva $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Por su alta producción mundial es uno de los polímeros más utilizados para un amplio rango de aplicaciones y a su vez de muy bajo costo. Se obtiene de la polimerización del etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y dependiendo de las condiciones de obtención del mismo se obtienen polietilenos con diferentes ramificaciones, es decir distinta densidad y cristalinidad [1]. En este caso, utilizamos uno de alta densidad (HDPE) el cual tiene una mayor resistencia al estiramiento, y a la flexión, y mayor resistencia térmica.

En los últimos años, creció en gran medida el interés por mejorar algunas de las propiedades del polietileno puro, principalmente las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. Se ha demostrado que la adición de nano-refuerzos a los polímeros es una forma eficaz para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de los mismos, a comparación de los

polímeros puros o de los polímeros reforzados con refuerzos que no pertenecen a la escala nanométrica y a la vez esto se logra con muy poca concentración de los mismos [2].

Los elementos de refuerzo macroscópicos por lo general contienen imperfecciones. La perfección estructural se alcanza a medida que estos elementos son de menor tamaño y ésta parece ser la clave del comportamiento sinérgico de los compuestos con nanoreforzos inorgánicos.

La dispersión de los minerales estratificados tales como las nanoarcillas en una matriz polimérica se ve severamente limitada por la fuerte tendencia a aglomerarse que tienen los materiales en capas debido a sus grandes superficies de contacto. La montmorillonita es un silicato estratificado, que pertenece a la familia de los filosilicatos, se utiliza comúnmente como nanorefuerto de los materiales poliméricos, debido a sus pequeños tamaños de partícula y sus propiedades de intercalación. A estas propiedades se le adicionan los factores ambientales y económicos, abundancia natural y resistencia mecánica y química [3].

Los nanocompuestos polímero/arcilla tienen varias ventajas, tales como: a) son más ligeros en peso en comparación con los polímeros convencionales b) las propiedades mecánicas son potencialmente más altas que los de los polímeros reforzados con fibras, y c) exhiben excelentes propiedades de barrera de difusión.

Sin embargo, se debe considerar que la mayoría de los polímeros son hidrófobos, y esto genera una fuerte incompatibilidad con respecto a la arcilla.

Para aumentar la compatibilidad entre ambos, se utiliza en el procesamiento anhídrido maleico como compatibilizante, y se modifica la estructura de la arcilla mediante la técnica de intercambio catiónico, utilizando sales de amonio cuaternario de distinta longitud de cadena. De esta manera, se estudiará la influencia de la longitud de cadena carbonada y sus ramificaciones en las propiedades de la matriz polimérica.

2. Metodología

2.1. Materiales

La arcilla utilizada fue una bentonita comercial con capacidad de intercambio catiónico de 105 meq/100g de arcilla suministrada por Minarmco S.A (Argentina). La matriz polimérica fue de Polietileno de alta densidad suministrado por The Dow Chemical Company.

En la tabla 1 se detallan las sales utilizadas como modificadores químicos, todas proporcionadas por Sigma Aldrich (USA).

Tabla 1. Sales de amonio utilizadas.

Nombre en el trabajo	Formula química
MTMA	$[(CH_3)_4 (CH_2)_{13} N^+]Br^-$
HDTMA	$[(CH_3)_4 (CH_2)_{15} N^+]Br^-$
DTMA	$[(CH_3)_4 (CH_2)_9 N^+]Br^-$
DDTMA	$[(CH_3)_4 (CH_2)_{11} N^+]Br^-$
ODTMA	$[(CH_3)_4 (CH_2)_{16} N^+]Br^-$

2.2. Experimental

2.2.1. Modificación química de la arcilla. (Fracción de CEC 0,7).

Se preparó una suspensión de la misma en agua destilada y se calentó hasta los 80 °C mientras se agitaba constantemente. En paralelo, se prepararon las distintas soluciones para cada modificador de distinta longitud de cadena con temperatura y agitación constante. Alcanzada la temperatura, ambas soluciones se mezclaron y se las dejó reaccionar durante media hora, luego se separaron las fases por filtración al vacío, la arcilla se secó en una estufa a 93°C, se molió y se caracterizó mediante ensayos de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétricos (TGA), absorción de humedad (ABSH) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

2.2.2. Preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos de PE/nanoarcilla fueron realizados en un mezclador intensivo tipo Brabender por 10 minutos a 160°C y 60rpm.

Luego, se obtuvieron films de 0,07 cm de espesor, 15 cm de ancho y 20 cm de largo por moldeo por compresión en una prensa hidráulica, durante 10 minutos a 120 ° C sin presión, a continuación, 10 minutos a 120 °C y una presión de 50 kg / cm² y, finalmente, los moldes de la prensa se enfriaron con agua a 30 ° C y las placas obtenidas fueron retiradas de la misma.

2.3. Caracterización

- Propiedades mecánicas: se realizarán ensayos de tracción uniaxial en una máquina de ensayos universales Instron 3369 a temperatura ambiente y 45% HR de acuerdo con la norma ASTM D882-02.
- Difractometria de rayos X (DRX): los ensayos se realizarán en un equipo Expert Instrument ($K^\infty Cu = 1.54 \text{ \AA}$) desde $2\theta = 3^\circ$ hasta 60° ($2^\circ / \text{min}$) a temperatura ambiente.
- Termogravimetria (TGA): se utilizó un equipo TA Instruments TGA HI-Res™500. desde temperatura ambiente hasta 600 °C a 10 °C/min.

3. Resultados y Discusión

Los patrones de los DRX de la bentonita y sus respectivas modificaciones se muestran en la figura 1

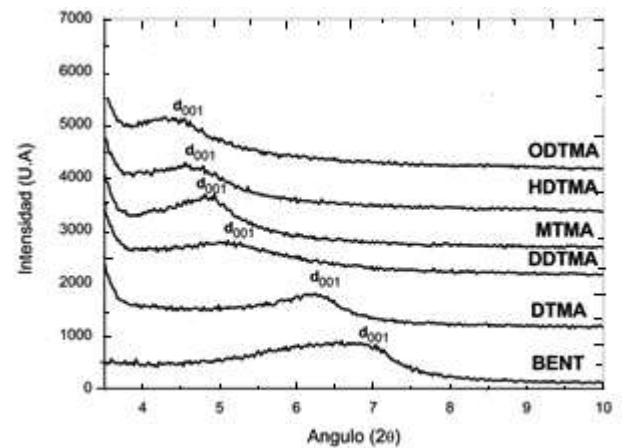


Figura 1. DRX Bentonita y sus respectivas modificaciones.

Luego de la modificación se evidencia que el espaciado interlamilar (d_{001}) tiende a ser mayor (tabla 2) ya que el ángulo de refracción tiende a ser menor. Dicho espacio, se incrementa en función de la longitud de la cadena carbonada del modificador, y se observa que presenta un comportamiento lineal

En la figura 2 se muestran los resultados de los ensayos de TGA. A partir de los ensayos termogravimétricos podemos afirmar que la cantidad de modificador en la estructura de la arcilla modificada aumenta en función de la longitud de la cadena carbonada del modificador (tabla 2), esto sucede debido a que todos los modificadores están en las mismas proporciones estequiométricas pero al tener más carbonos el modificador posee una masa molecular más elevada, por ende se intercambiarán la

misma cantidad de cationes pero la masa dentro de la arcilla dependerá de la longitud de la cadena de cada modificador.

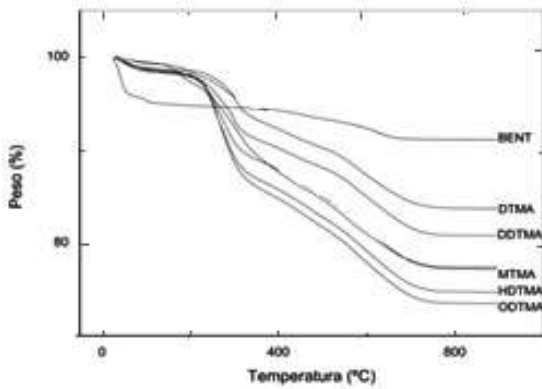


Figura 2. TGA Bentonita y sus respectivas modificaciones.

Con respecto a la estabilidad térmica se observa que presenta una tendencia inversamente proporcional en función de la cantidad de modificador presente en la arcilla, ya que al poseer más cationes tiende a degradarse más fácilmente como se puede observar en la tabla 2. Se observa que a pesar de que algunos modificadores poseen la misma cantidad de carbonos, al tener ramificaciones presentaron mayor estabilidad térmica, esto sería lógico de suponer debido a que para degradar estos cationes se necesita más energía.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de caracterización de las arcillas

Arcillas	Estabilidad térmica (°C)	Pérdida de masa de cationes orgánicos (%)	d ₀₀₁ (Å)	% ABSH
BENT	390	-	13.30	11.57
DTMA	197	10.93	14.15	4.29
DDTMA	173	13.58	17.29	4.55
MTMA	173	17.01	18.37	4.59
HDTMA	190	19.78	19.41	4.39
ODTMA	187	20.90	20.59	4.75

Los resultados expuestos en la tabla 2 evidencian que en todos los casos el modificador fue incorporado en la arcilla, el espaciado interlaminar aumentó, lo cual es de importancia ya que el polímero tendrá mayor espacio para intercalarse, y las arcillas adoptaron un carácter hidrofóbico a comparación de la arcilla en su estado original, y esto aumenta la compatibilidad entre el polímero y la misma.

Se demostró que los cambios en cada parámetro se efectúan en mayor proporción, a medida que la cadena carbonada del modificador aumenta.

En la figura 3 se muestran los resultados de DRX de los nanocompuestos de HDPE.

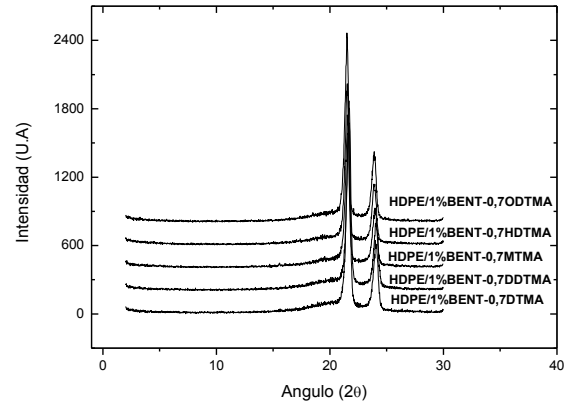


Figura 3. DRX nanocompuestos de HDPE

Se evidencian los picos característicos del HDPE en todos los casos, mientras que los picos de la arcilla ubicados entre los ángulos 5-10 [4] no están presentes, dándonos a entender que esta se encuentra bien dispersa en la matriz en todos los casos expuestos.

En las figuras 4, 5 y 6 se muestran los resultados de los ensayos de tracción.

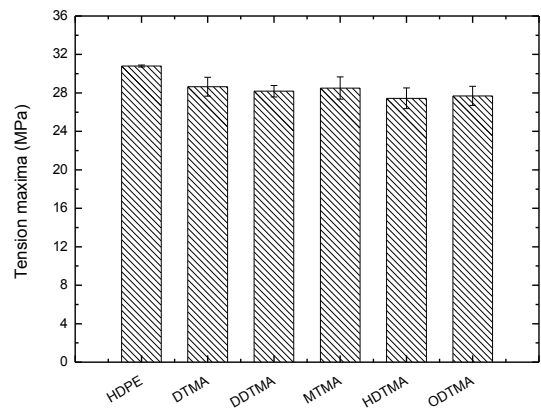


Figura 4. Gráfico comparativo de la tensión máxima de todos los nanocompuestos estudiados y HDPE.

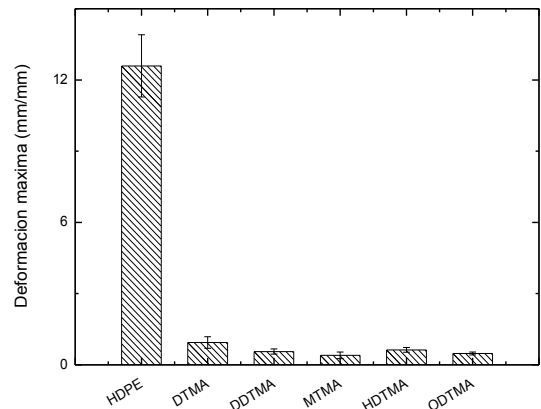


Figura 5. Gráfico comparativo de deformación máxima de todos los nanocompuestos estudiados y HDPE.

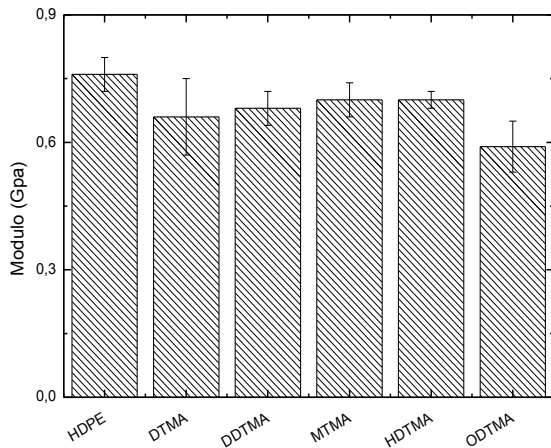


Figura 6. Gráfico comparativo del módulo de todos los nanocompuestos estudiados y HDPE.

Se pudo observar que tanto la resistencia como el módulo permanecen aproximadamente constantes con la incorporación de cualquiera de las arcillas modificadas. Por otra parte, la elongación a la rotura disminuye con la incorporación de las mismas lo que podría relacionarse con la rigidez de las nanopartículas de arcilla.

4. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron y caracterizaron los nanocompuestos de PE/organoarcillas.

Las arcillas modificadas no mostraron una gran influencia sobre las propiedades mecánicas (módulo y resistencia) de la matriz de polietileno.

Actualmente se están realizando los ensayos de impacto por caída de dardo para determinar el índice de ductilidad y la energía absorbida por el material y los ensayos de permeabilidad para determinar las propiedades de barrera.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología (ANPCyT) (FONARSEC-FSNANO004/10), CONICET y a la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP) por financiar este trabajo.

Referencias

- [1] R. Popli, L. Mandelkern. *Journal of Polymer Science part B- Polymer Physics* **25** (1987), 441-442.
- [2] M. M Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bathia, A. K. Mohanty. *Progress in Polymer Science*, **38** (2013), 1653-1689.
- [3] A. Yescas, (2012) Universidad Del Papaloapan, Tesis Doctoral.
- [4] V. Nigam, H. Soni, M. Saroop, G. L. Verma, A. S. Bhattacharya. *Journal of Applied Polymer Science* **124** (2011), 3236-3244.



Desarrollo de nanocompuestos de óxidos de níquel-negro de carbono para supercapacitores

J. E. Lafón

Facultad de Ingeniería - UNCPBA - Olavarría, Argentina.

estefanialafon@gmail.com

Directora: T. Kessler.

Facultad de Ingeniería - UNCPBA - Olavarría, Argentina.

Co-directora: M. A. Bavio

CIFICEN - CONICET - Facultad de Ingeniería - UNCPBA - Olavarría, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

Se estudiaron nuevos compuestos basados en óxido de níquel (NiO) para su posible aplicación como materiales en supercapacitores. Mediante el método Sol-Gel, se sintetizaron nanocompuestos de NiO, a partir de acetato de níquel y ácido oxálico. Posteriormente, se prepararon muestras variándose la composición y la temperatura del proceso para estudiar su influencia en la estructura de los materiales sintetizados y la capacitancia resultante. Para ello se agregaron partículas de negro de carbono, sin funcionalizar (CBs) y funcionalizado (CBf), y se utilizaron tres temperaturas de calcinación, 300, 400 y 500 °C.

Los compuestos desarrollados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A fin de evaluar sus propiedades electroquímicas en relación a la capacitancia específica y la velocidad de carga/descarga, se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales.

Examinando los resultados, se determinó que las dos variables analizadas afectan el tamaño y la morfología de las partículas, y los valores de capacitancia, energía y potencia de los materiales sintetizados.

Mediante el análisis de las micrografías SEM y TEM se comprobó que a menores temperaturas se obtienen los menores tamaños de partícula. El agregado de negro de carbono a las muestras tratadas a bajas temperaturas resultó en un aumento del tamaño de partícula; mientras que a altas temperaturas su agregado tiene el efecto inverso. Los nanocompuestos sintetizados tienen un tamaño de partícula promedio entre 4 y 33 nm.

Respecto de su evaluación electroquímica, se obtuvieron mayores valores de capacitancia para electrodos preparados con nanopartículas de NiO sintetizados a 300 °C. El agregado de negro de carbono durante la síntesis contribuyó a aumentar los valores de capacitancia obtenidos con muestras sintetizadas a 500 °C. Por otra parte, el efecto combinado de las menores temperaturas y el agregado de CBf resulta en la disminución de los valores de capacitancia.

Palabras clave: nanocompuestos, óxidos de níquel, negro de carbono, método Sol-Gel, supercapacitores.

Keywords: nanocomposites, nickel oxides, black carbon, Sol-Gel method, supercapacitors.

1. Introducción

Recientemente, la gran demanda de energía limpia y sostenible ha impulsado el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía, convirtiéndose los supercapacitores en los más destacados debido a sus interesantes características; tales como la alta densidad de potencia, el rápido proceso de carga/descarga, el largo ciclo de vida y el pequeño impacto ambiental que producen [1]. De acuerdo a su mecanismo de almacenamiento de energía, los condensadores se clasifican en supercapacitores de doble capa eléctrica (EDL), pseudocapacitores y supercapacitores híbridos [2-3]. Éstos últimos son la combinación de los primeros, es decir, están compuestos por materiales que acumulan carga en la interfase electrodo/electrolito y que producen rápidas reacciones redox en el propio material de electrodo. Para los supercapacitores, el material del electrodo es determinante del rendimiento capacitivo, por lo que existe un esfuerzo considerable para explorar nuevos materiales o mejorar otros aplicando tratamientos apropiados. Actualmente, los materiales na-

noestructurados se encuentran en auge debido a las interesantes propiedades que poseen, tales como: alta superficie específica, rápidas reacciones redox, y la corta trayectoria de difusión en fase sólida.

El carbón activado es un material adecuado para los capacitores electroquímicos, debido a su buena conductividad, alta superficie específica, excelente estabilidad térmica y bajo costo relativo [4-5]. Algunos óxidos de metales de transición tales como óxidos de rutenio [6], óxidos de manganeso [7], óxidos de cobalto [8] y óxidos de níquel [9-11] han sido investigados en un intento de obtener altas capacitancias específicas y velocidades de carga/descarga.

Varios métodos alternativos se han desarrollado y utilizado para la síntesis de polvos de óxidos metálicos cristalinos de dimensiones nanométricas [12], entre ellos se destacan método sol-gel [8,11], la síntesis asistida por surfactante [9], descomposición térmica [10], solvólisis [13] y síntesis mediada con una matriz polimérica [14]. El principal objetivo es producir materiales con propiedades fisicoquímicas adecuadas para

aplicaciones tecnológicas reduciendo el costo de las síntesis químicas.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanocompuestos de NiO, y su evaluación para su aplicación como materiales de electrodos en supercapacitores. Además durante la síntesis se estudia el efecto provocado de dos variables de proceso: el agregado in-situ de negro de carbono (CB) y la temperatura de calcinación.

2. Metodología

2.1. Experimental

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de níquel (NiO) mediante el método Sol-Gel. Se disolvió acetato tetrahidratado de níquel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en etanol (2 % P/V) bajo constante agitación a 60°C durante 2 horas. Luego, se añadió lentamente una solución caliente de ácido oxálico (7% P/V en etanol) a la solución anterior, obteniéndose un gel espeso de color verdoso. El producto obtenido fue posteriormente secado en una estufa a 110°C por 24 horas y, seguidamente calcinado en un horno a 300, 400 y 500°C por 2 horas. Este proceso produjo un polvo negro que finalmente fue triturado en un mortero hasta obtener un fino polvo.

Para la síntesis de nanoestructuras de óxido de níquel y negro de carbono (NiO-CB) se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente, con el agregado de partículas de negro de carbono, funcionalizadas (CBf) y sin funcionalizar (CBs) a la disolución inicial, en una concentración de 0.1 mg/ml totales.

Se utilizó negro de carbono comercial (Vulcan XC-72R). El pretratamiento de funcionalización se realizó con ácido nítrico [15].

2.2. Métodos de caracterización

Los nanocompuestos sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

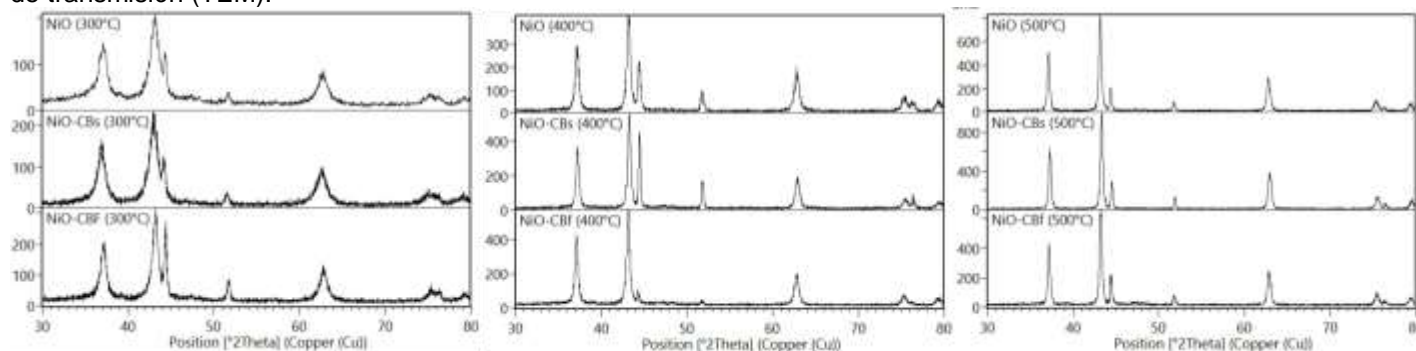


Figura 1. Difracción de Rayos X de los nanocompuestos sintetizados.

3.2. Microscopía electrónica de barrido y transmisión

En la Fig. 2 se muestran las micrografías MEB y TEM de las diferentes nanoestructuras de NiO, NiO-CBs y NiO-CBf a las diferentes temperaturas de 300°C, 400°C y 500°C evidenciándose la presencia de nanopartículas de varios tamaños correspondientes al óxido de níquel y a los materiales compuestos de óxido de níquel con negro de carbono incorporado.

2.3. Preparación de electrodos y mediciones electroquímicas

Los electrodos de trabajo se prepararon colocando los nanocompuestos sintetizados sobre un disco de carbono vítreo pulido a espejo. Se adicionó una determinada cantidad del compuesto sobre un disco de carbono vítreo y se lo cubrió con 18μl de una solución de Nafion.

Se realizaron medidas galvanostáticas de carga/descarga y voltamperometría cíclica. Las experiencias se llevaron a cabo en el intervalo de voltaje 0.0 y 0.7 V (vs RHE). Los perfiles de I/V fueron registrados variando las velocidades de barrido de 10 a 100 mV/s. Las curvas de carga/descarga se registraron en diferentes densidades de corriente, con valores de 20 a 80 A/g. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos, termostataada a 25 °C, en KOH 1 M, utilizando un electrodo de Platino (Pt) y un electrodo de Hidrógeno, como contraelectrodo y referencia respectivamente.

3. Resultados y Discusión

3.1. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas sintetizadas de NiO se muestran en la Fig.1, La existencia de fuertes picos de difracción agudos situados en $2\theta = 37.3^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 75.4^\circ$ y 79.4° corresponden a los planos de cristal (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, indicando la formación de una fase pura, de óxido níquel cúbico (estructura de NaCl) [16]. Además fueron observados pequeños picos de la fase de Ni situados en $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ$ y 76.3° que corresponden a la estructura FCC del níquel metálico [16]. Los picos de difracción de los nanocompuestos con el agregado de CB corresponden a los mismos planos de difracción. En todas las muestras, el aumento de temperatura proporciona mayor cristalinidad.

De las imágenes MEB (Fig.2), se puede determinar que en la mayoría de los casos se encuentra un agregado de nanopartículas de diversos tamaños, excepto en el NiO a 300°C y en el NiO-CBf a 500°C. En la síntesis de NiO se distinguen dos morfologías bien diferenciadas, nanohojuelas y nanopartículas. Este tipo de morfología también ha sido encontrado por otros autores a bajas temperaturas [17]. A medida que ésta aumenta, la morfología corresponde a un agre-

gado de partículas uniformes y bien diferenciadas (Fig.2 a,b,c y d,e,f). Cuando se incorpora CBf, al aumentar la temperatura se evidencia un agregado de nanopartículas interconectadas dando lugar a la formación de una estructura porosa (Fig.2 g,h,i).

Del análisis realizado de las micrografías TEM con el procesador ImageJ, se determinó que existe una diversidad de tamaños en todas las muestras. No obstante, los diámetros medios de cada una de las muestras analizadas se presentan en la tabla 1. Evidenciándose que los menores tamaños se observan a 300°C, para todas las muestras. Para el caso de NiO el aumento de temperatura hasta 500°C corresponde

a un marcado aumento del tamaño de partícula. En cambio, para los casos con el agregado de CB, a 400°C se observa un aumento del tamaño, seguido (500°C) de una disminución.

Tabla 1. Tamaño de partícula, diámetro medio (nm)

Temperatura	NiO	NiO-CBs	NiO-CBf
300	6.2	5.2	3.8
400	16.2	32.6	23.9
500	20.1	14.7	11.6

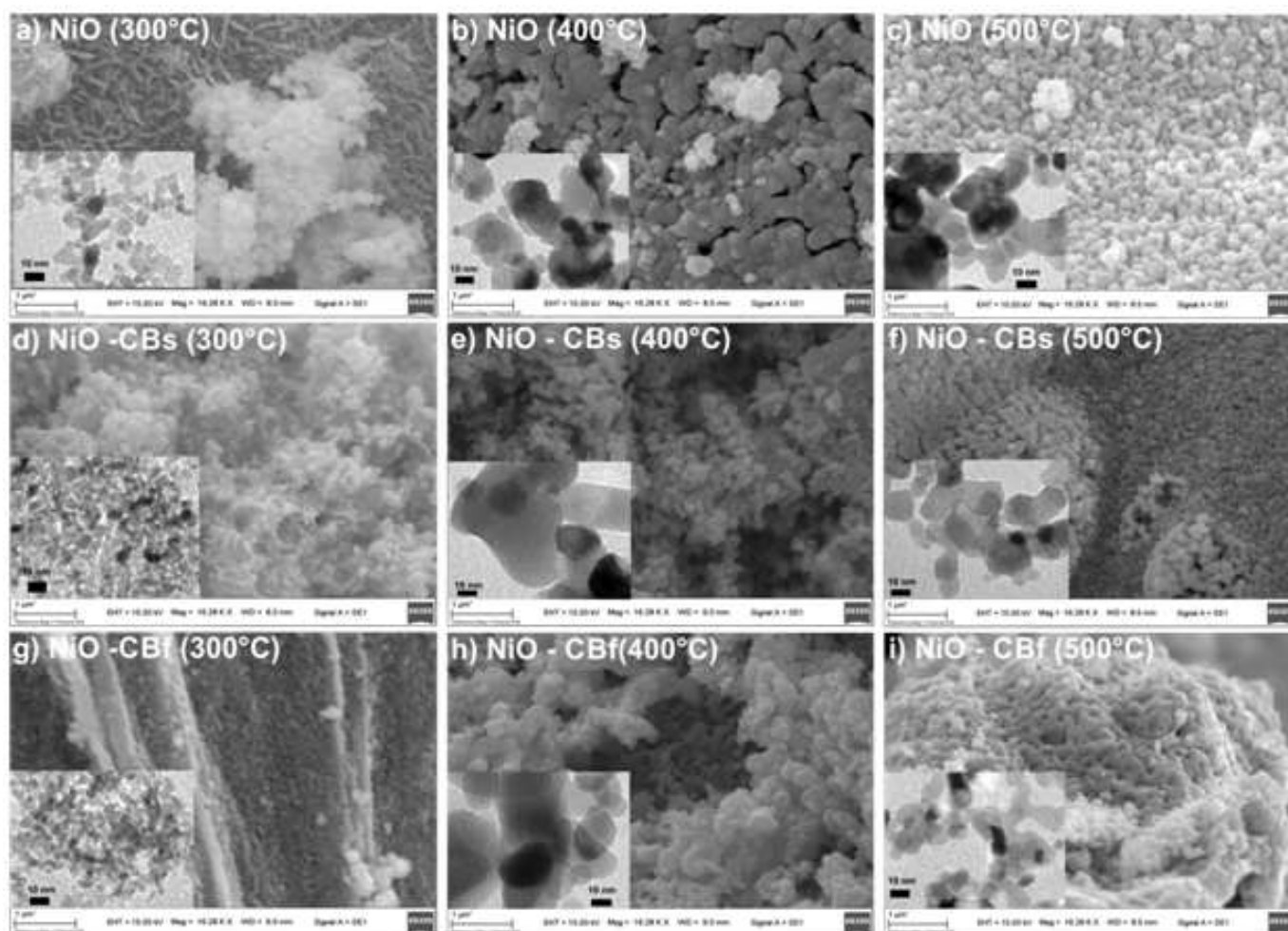


Figura 2. Imágenes SEM y TEM de los diferentes nanocompuestos sintetizados.

3.3. Estudios electroquímicos

Con el fin de evaluar las características electroquímicas de las nanopartículas sintetizadas se utilizó voltamperometría cíclica, entre 0.0 y 0.7 V como límites de potencial, a varias velocidades de barrido. Para estudiar el comportamiento de las nanoestructuras de NiO, NiO-CBs y Ni-CBf para su aplicación en supercapacitores, se realizaron mediciones galvanostáticas de carga/descarga a diferentes densidades de corriente. Los parámetros de interés en los condensadores son la capacitancia específica (Cm), la energía específica (Es) y la potencia específica (Ps) [15]

En la Figura 3 a y b se muestran los perfiles voltamperométricos de los compuestos sintetizados y dentro de ellas los perfiles de potencial versus tiempo a una densidad de corriente constante de 20 A/g. Los perfiles muestran una desviación de la idealidad, dando lugar a una asimetría no lineal. Los voltamperogramas son similares ya sea si se agrega o no CB.

La Fig 4 muestra las capacitancias obtenidas de todos los nanocompuestos sintetizados a 20 A/g. A partir de ésta se aprecia que a menores temperaturas se obtienen las máximas capacitancias, siendo la mayor correspondiente a NiO (1169 A/g). Los máximos valores se corresponden con los menores tamaños de partí-

culas. El agregado de partículas de carbono a altas temperatura aumenta el valor de capacitancia del material, esto puede atribuirse a las diferentes morfologías que presentan, siendo la morfología de la más porosa y con un menor tamaño de partículas.

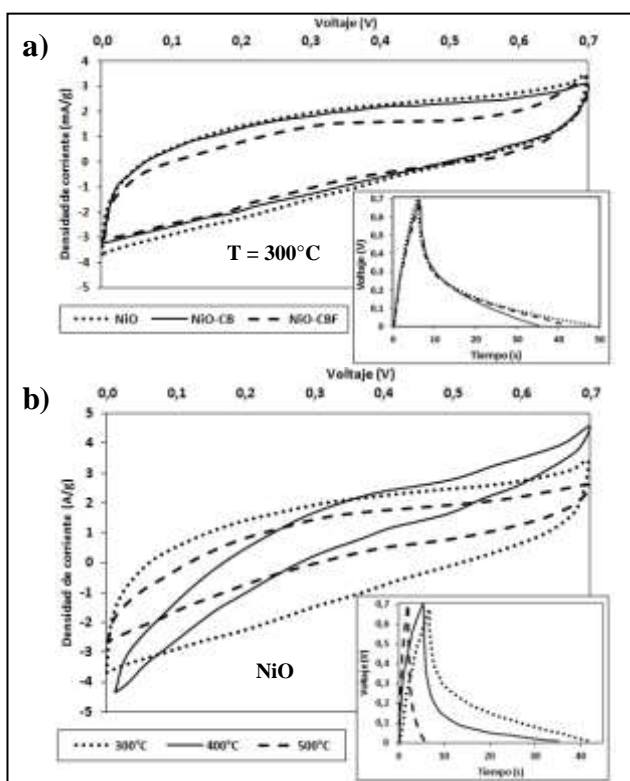


Fig. 3. A,B Voltamperometría cíclica a 100 mV/s y a,b curvas galvanostática de carga/descarga a 20 A/g, en KOH 1M.

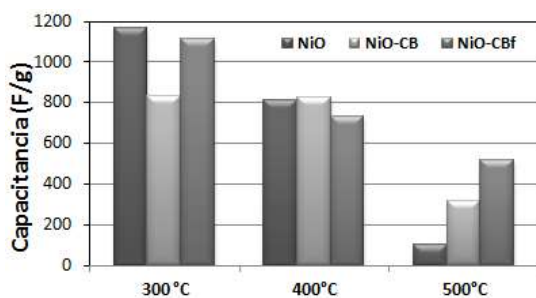


Figura 4. Capacitancia de los nanocompuestos sintetizados.

Se calculó la relación entre la potencia específica y la energía específica, a varias densidades de corriente para los nanocompuestos sintetizadas. A altas densidades de corriente, éstos presentan comportamientos similares, esto es, elevados valores de potencias específicas de aproximadamente 60000 W/kg y energías específicas de 10 Wh/kg. Sin embargo, es de destacar que a bajas densidades de corriente el valor de la potencia específica decrece a 15000 W/kg y la energía aumenta a 130 Wh/kg.

4. Conclusiones

Mediante el método de Sol-Gel se sintetizaron nanopartículas de NiO y nanocompuestos con el agregado in-situ de CB. Diversas técnicas fisicoquímicas permitieron la caracterización de las nanopartículas. A partir

de DRX se determinó que para todos los casos se obtienen partículas de NiO y Ni metálico. Mediante el análisis de las micrografías SEM y TEM se comprobó que a menores temperaturas se obtienen los menores tamaños de partícula. El agregado de negro de carbono a las muestras tratadas a bajas temperaturas resultó en un aumento del tamaño de partícula; mientras que a altas temperaturas su agregado tiene el efecto inverso. Los nanocompuestos sintetizados tienen un tamaño de partícula promedio entre 4 y 33 nm. Respecto de su evaluación electroquímica, se obtuvieron mayores valores de capacitancia para electrodos preparados con nanopartículas de NiO sintetizados a 300 °C. El agregado de CB durante la síntesis contribuyó a aumentar los valores de capacitancia obtenidos con muestras sintetizadas a 500 °C. Por otra parte, el efecto combinado de las menores temperaturas y el agregado de CB resulta en la disminución de los valores de capacitancia.

Agradecimientos

El apoyo de SECyT- Facultad de Ingeniería - UNCPBA y CICPBA. JEL agradece Beca EVC-CIN.

Referencias

- [1] G. Wang, L. Zhang. *J. Chem Soc Rev.* **41** (2012), 797-828.
- [2] M. Shahid, J. L. Liu, Z. Ali, I. Shakir, M. F. Warsi. *J. Power Sources* **230** (2013), 277-281.
- [3] I. Shakir, M. Shahid, M. Nadeem, D. J. Kang. *Electrochim. Acta* **72** (2012), 134-137.
- [4] Q. Huang, X. Wang, J. Li, C. Dai. *J. Power Sources* **164** (2007), 425-432.
- [5] K. Babel, K. Jurewicz. *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004), 275-280.
- [6] J. J. Jow, H. J. Lee, H. R. Chen, M. S. Wu, T. Y. Wei. *Electrochim. Acta* **52** (2007), 2625-2633.
- [7] J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky. *J. Mater. Process. Technol.* **186** (2007), 356-361.
- [8] C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov. *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998), 4097-4103.
- [9] K. C. Liu, M. A. Anderson. *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996), 124-130.
- [10] V. Srinivasan, J. W. Weidner. *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997), L210-3.
- [11] S. Thots, J. Kumar. *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007), 1951-1964.
- [12] C. D. Lokhande, D. P. Dubal, O. S. Job. *J. Current Applied Physics* (2011), 255-270.
- [13] V. Srinivasan, J. W. Weidner. *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997), L210-3.
- [14] E. E. Kalu, T. T. Nwoga, V. Srinivasan, J. W. Weidner. *J. Power Sources* **92** (2001), 163-167.
- [15] M. A. Bavio, G. G. Acosta, T. Kessler. *Int J. Hydrogen Energy* **39** (2014), 8582-8589.
- [16] K. Anandan, V. Rajendran. *Mat. Sci. Semicond Proc.* **14** (2011), 43-47.
- [17] Y. Y. Yang, Z. A. Hu, Z. Y. Zhang, F. H. Zhang, Y. J. Zhang, P. J. Liang. *J. Chem. And Physics* **133** (2012), 363-368.



Estudio de la pintabilidad de películas de nanocompuestos polipropileno/talco

T. Amaya

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.

tomasamaya.t@gmail.com

Directora: S. Barbosa

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

Grupo Colaborador: L. Castillo

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

El polipropileno (PP) es una de las poliolefinas más difundidas dada su gran versatilidad de manufactura, excelente resistencia química, buena estabilidad térmica, facilidad de procesamiento, bajo costo y reciclabilidad. Sin embargo, la ausencia de grupos polares en su estructura se traduce en un obstáculo para la permanencia de pinturas o tintas sobre su superficie, principalmente en aplicaciones como películas para envases flexibles donde, además de las propiedades intrínsecas de conservación, el aspecto, las imágenes impresas y el color hacen al marketing de los productos envasados. En la actualidad se utilizan métodos de modificación superficial como plasma o efecto corona, que son relativamente caros. Una alternativa sería utilizar películas de nanocompuestos de polipropileno teniendo como hipótesis que las partículas minerales retienen y admiten las tintas. El propósito de este trabajo es estudiar y optimizar la pintabilidad de películas de nanocompuestos PP/talco. En tal sentido, se emplearon películas sopladadas a escala banco de polipropileno conteniendo 0, 1 y 5% en peso de partículas de talco. Se pintaron especímenes de cada una de las formulaciones con distintas pinturas en aerosol (plástico y acrílico, secado rápido y melamina). Las muestras pintadas se observaron bajo el microscopio óptico para evaluar el grado de recubrimiento de las mismas. La determinación del grado de adhesión de las pinturas sobre la superficie de las películas estudiadas se realizó siguiendo la norma ASTM D 3359 – 02. De todas las pinturas analizadas, los mejores resultados de adhesión se obtuvieron con los aerosoles para plásticos y acrílicos para todas las formulaciones estudiadas, como era esperable. En cuanto a la pintura de secado rápido, pudo observarse una mejora en la adhesión con el contenido de talco en la película.

Palabras clave: polipropileno, talco, pinturas, películas, pintabilidad.

Keywords: polypropylene, talc, paintings, films, paintability.

1. Introducción

En la actualidad, las poliolefinas desempeñan un rol muy importante en el campo de las aplicaciones debido a sus propiedades específicas, producción masiva y bajo costo. Entre las poliolefinas más utilizadas, el polipropileno (PP) ha experimentado un importante crecimiento en las últimas seis décadas, siendo su desarrollo motivo de interés tanto en el nivel académico como industrial [1-2]. Las razones que fundamentan su éxito se basan en su gran versatilidad, excelente resistencia química, alta estabilidad térmica, facilidad de procesamiento, bajo costo y reciclabilidad [3]. Sin embargo, las superficies de esta poliolefina presentan baja energía superficial dado su naturaleza hidrofóbica determinada por las cadenas constituidas por átomos de carbono e hidrógeno. Por lo tanto, la ausencia de grupos polares se traduce en un obstáculo para la permanencia de pinturas o tintas sobre su superficie. Este aspecto negativo restringe drásticamente las aplicaciones en campos en donde se requiere que el material sea apto para la impresión o el espalmado de pinturas con fines protectores o decorativos, como es el caso del

envasado de productos. Otro factor que contribuye a la pobre pintabilidad y printabilidad es el carácter semicristalino del PP. De esta manera, la presencia de cristales constituye una barrera física a la adhesión de las pinturas y tintas e impide la penetración de las moléculas de pigmentos [4]. En tal sentido, teniendo en cuenta que esta característica representa una limitación en las aplicaciones del PP, el interés por mejorar su pintabilidad y printabilidad ha motivado al sector académico a buscar una solución, analizando distintas alternativas. Entre los métodos estudiados se pueden mencionar las modificaciones químicas, que incluyen reacciones superficiales, funcionalización, copolimerización, polimerizaciones de injerto, descarga en corona y tratamientos con radiación gamma. Sin embargo, estos tratamientos presentan grandes desventajas como lo son sus elevados costos, gran complejidad en la aplicación y las preocupaciones medioambientales relacionadas con el proceso. Como consecuencia, existe una necesidad de hallar una alternativa que permita incrementar la pintabilidad y printabilidad del polipropileno, cumpliendo con todos estos requerimientos y que a su

vez sea en un tratamiento continuo de una sola etapa. Dada la versatilidad que presenta el PP para que su estructura y propiedades finales puedan ser modificadas para satisfacer una determinada aplicación, la incorporación de rellenos podría ser una opción interesante para incrementar la capacidad superficial de admisión y retención de pinturas y tintas de este polímero.

El propósito de este trabajo es estudiar y optimizar la pintabilidad de películas de nanocompuestos PP/talco. En tal sentido, se emplearon películas sopladas a escala banco de polipropileno conteniendo 0, 1 y 5% en peso de partículas de talco. Se pintaron especímenes de cada una de las películas con distintas pinturas en aerosol y posteriormente se caracterizaron.

2. Metodología

2.1. Materiales

Se emplearon películas previamente sopladas a escala banco de nanocompuestos a base de polipropileno conteniendo distintas concentraciones (0, 1 y 5 % p/p) de talco australiano (A). Se utilizaron diferentes clases de pinturas comerciales en aerosol Krylon (Sherwan Williams): plástico y acrílico (PyA), melamina y MDF (M) y rápido secado (RS). Para poder hacer un análisis comparativo, se eligió el color negro para todas las pinturas estudiadas.

2.2. Espesor

Se empleó un tornillo micrométrico para medir el espesor de las películas. Para cada una de las formulaciones se determinó el espesor en cinco puntos diferentes y se reportó el espesor promedio.

2.3. Pintado

A partir de las películas sopladas se cortaron especímenes de 5x5 cm por triplicado para cada una de las formulaciones. Posteriormente, se pintaron con las diferentes pinturas. Para lograr un cubrimiento total y homogéneo, la pintura en aerosol se aplicó sobre las películas de manera directa y uniforme. Todos los aerosoles contienen un atomizador con igual ángulo de aplicación. La atomización se llevó a cabo siempre desde la misma distancia a la película, con igual presión y durante el mismo tiempo para asegurar similitud entre las muestras.

2.4. Microscopía óptica

Para observar el grado de cubrimiento y homogeneidad de las pinturas sobre la superficie de las películas, se utilizó un microscopio óptico Karl Zeiss.

2.5. Medición de color

El color de las películas pintadas se determinó en un colorímetro, midiendo los parámetros L, a y b de la escala Hunter, con iluminante D65 y observador a 10°.

2.6. Test de adhesión de la pintura

Para determinar la adhesión de las diferentes pinturas a la superficie de las películas, se realizó el ensayo bajo la norma ASTM D 3359-02 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test". Esta determinación consiste en realizar una cuadrícula con un objeto cortante sobre las películas pintadas, con seis líneas verticales y horizontales separadas 2 mm entre sí. Posteriormente, se coloca una cinta adhesiva transparente sobre la cuadrícula, y después de 90 s, se remueve rápidamente la cinta, tratando de realizar este movimiento con un ángulo de 180° respecto de la superficie.

3. Resultados

Las diferencias notorias entre las distintas pinturas aplicadas sobre las formulaciones son el brillo y la textura. La pintura de melamina presenta un acabado mate y es más áspera al tacto que la de rápido secado y la de plástico y acrílico. Esta última, en cambio, tiene una textura mucho más suave, además de ser más brillante.

En la Tabla 1 se muestran los valores de los espesores de las películas, antes y después de aplicarles la capa de pintura.

Tabla 1. Espesores de las películas antes y después de ser pintadas.

	Espesores (μm)					
	Sin pintar			Pintadas		
	PP	PP +1%A	PP +5%A	PP +1%A	PP +5%A	PP
PyA	61	51	56	79	82	74
RS	60	55	54	70	73	61
M	62	44	39	70	67	52

La pintura para plástico y acrílico genera una capa de mayor espesor que las pinturas restantes, en tanto que la de rápido secado origina el menor espesor. Esta observación puede atribuirse al tipo de pintura, a su consistencia y a la aplicación para la que cada pintura es desarrollada.

La Fig. 1 presenta las micrografías ópticas correspondientes a las películas pintadas con las diferentes clases de aerosoles. Todas las formulaciones recubiertas con la pintura para melamina presentan superficies con irregularidades, que denotan un relieve diferencial. Este resultado condice con la observación macroscópica de la película pintada. En el caso de la pintura de rápido secado, si bien se detecta la presencia de algunas de estas irregularidades, su contribución es mucho menor comparado con la pintura para melamina. Respecto de la pintura para plástico y acrílico, se observa una capa de película prácticamente sin imperfecciones, lo que está de acuerdo con la superficie lisa y suave de las películas luego de ser pintadas.

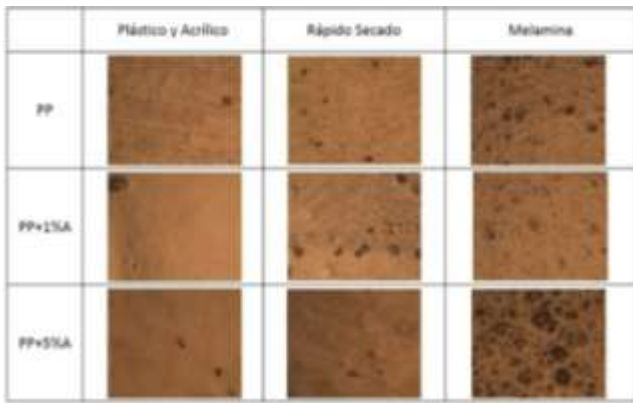


Figura 1. Micrografías ópticas (16X) de las películas pintadas.

Los parámetros de color de las formulaciones para cada una de las pinturas aplicadas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de color para las películas pintadas.

	L	a	b
PyA			
PP	18,4±0,2	0,02±0,01	-0,6±0,0
PP + 1 %A	19,3±1,1	0,03±0,01	-0,5±0,1
PP + 5 %A	17,5±0,8	0,02±0,01	-0,6±0,0
RS			
PP	16,6±0,8	0,03±0,00	-0,6±0,1
PP + 1 %A	17,8±1,7	0,03±0,01	-0,6±0,0
PP + 5 %A	19,6±1,3	0,03±0,01	-0,5±0,1
M			
PP	18,3±0,8	0,03±0,01	-0,6±0,0
PP + 1 %A	18,6±0,4	0,02±0,01	-0,5±0,1
PP + 5 %A	19,2±0,3	0,04±0,01	-0,5±0,1

No se observan diferencias significativas para ninguno de los parámetros de color, independientemente de la formulación y de la pintura estudiada.

En la Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos del test de la adhesión de la pintura para las formulaciones y pinturas analizadas. Cabe resaltar que lo que se muestra es el resto de la pintura adherida en la cinta luego del ensayo según la norma ASTM D-3359-02.

En el caso de la pintura para plástico y acrílico, el grado de adhesión con la superficie de la película de PP es muy buena. De acuerdo a la norma empleada, el resultado obtenido para esta pintura revela que la adhesión se clasifica de grado "5B", asociada a 0% de área de pintura removida luego del ensayo. Particularmente, este resultado era esperable debido a que la formulación de la pintura está desarrollada para pintar superficies plásticas y acrílicas. Si se analiza la influencia de la presencia de las partículas de talco en el grado de adhesión de esta pintura para las películas de nanocompuestos, no se observan cambios con el aumento del porcentaje de talco en la película. Este es un aspecto positivo debido a que las partículas minerales no alteran la adhesión película-pintura.

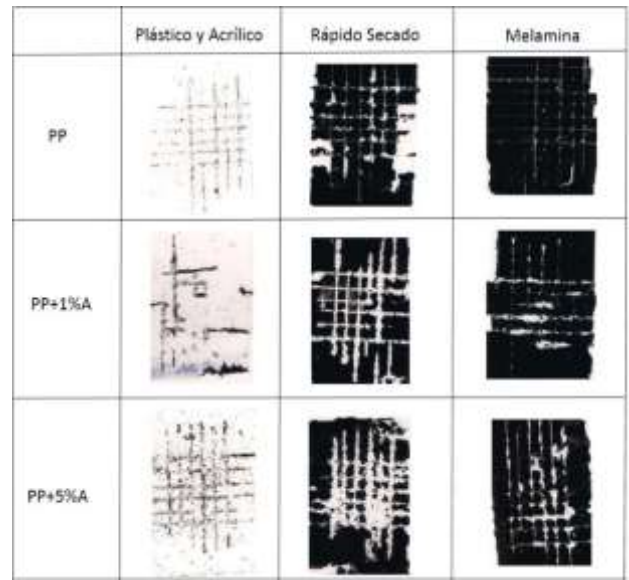


Figura 2. Resultados del ensayo para evaluar el grado de adhesión de las pinturas a las superficies de las películas estudiadas.

Considerando la pintura para secado rápido, la adhesión sobre la película de PP es pobre y, según la norma, se clasificaría de grado "0B" donde se observa un porcentaje de área de pintura removida mayor al 65%. Sin embargo, con el incremento de la concentración de talco en las películas se observa una mejora en esta propiedad, alcanzando un porcentaje de adhesión de alrededor del 30% para las formulaciones con 5% de partículas minerales. Asimismo, en el caso de las películas con pintura para melamina se observa un grado de adhesión "0B" para todas las formulaciones, aunque con el incremento del porcentaje de talco se detecta un incipiente aumento de la adherencia de la pintura a la superficie.

Cabe destacar que la presencia de las partículas de talco en las películas de nanocompuestos indujo mejoras en la adhesión pintura-película para el caso de pinturas que no son apropiadas para aplicar sobre superficies plásticas, tal es el caso de los aerosoles de secado rápido y para melamina.

4. Conclusiones

En este trabajo se estudió la influencia de las partículas de talco sobre el grado de adhesión de diferentes pinturas aplicadas en películas de nanocompuestos a base de polipropileno. En tal sentido, se recubrieron las muestras con pinturas para plásticos y acrílicos, melamina y de secado rápido. Mediante la observación macroscópica de las películas pintadas, se detectaron diferencias en cuanto al brillo y textura resultantes. Particularmente, las formulaciones pintadas con el aerosol para melamina presentaron un acabado mate, siendo ásperas al tacto; mientras que las pinturas restantes produjeron una capa brillante de textura lisa y suave. Estas observaciones se correspondieron con el análisis microscópico de las superficies pintadas. Dependiendo del tipo de pintura, los espesores de los recubrimientos variaron, detectándose el mayor

espesor para la pintura para plástico y acrílico, en tanto que la de rápido secado originó el menor espesor. En cuanto al color de las películas, no se observaron diferencias significativas para ninguno de los parámetros, independientemente de la formulación y de la pintura estudiada. La determinación del grado de adhesión de las pinturas evidenció que en el caso de la pintura para plástico y acrílico, el grado de adhesión con la superficie de la película de PP es muy buena. Además, la presencia de las partículas de talco no alteró la adherencia de esta pintura para las películas de nanocompuestos. Cabe destacar que la presencia de las partículas de talco en las películas de nanocompuestos indujo mejoras en la adhesión pintura-película para el caso de pinturas que no son apropiadas para aplicar sobre superficies plásticas, tal es el caso de los aerosoles para melamina y de secado rápido.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS), por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] H. G. Karian, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Marcel Dekker (ed.) (2003).
- [2] C. Maier, T. Calafut, *Polypropylene-The definitive user's guide and databook*. Plastics Design Library (1998).
- [3] E. Moore, *Polypropylene Handbook*. Hanser Pub. (1996).
- [4] M. Ahmed, *Polypropylene fibre: Science and Technology*. Elsevier Scientific Publications (1982).



Fabricación y caracterización de tubulares de ERFV modificados con organo arcillas.

T. Salinas

INTEMA, Grupo de materiales compuestos, Mar del Plata, Argentina.

tobiassalinasl@hotmail.com

Directora: V. Álvarez

INTEMA, Grupo de materiales compuestos, Mar del Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: E. R. Garayoa, M. R. Lanfranconi

INTEMA, Grupo de materiales compuestos, Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En este trabajo se estudió la influencia del refuerzo de nanoarcillas en tubulares de fibra de vidrio de matriz epoxi. Las resinas poliméricas termorrígidas epoxi son ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones industriales, debido a sus características sobresalientes tales como peso liviano, buena resistencia química y grandes propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, estas resinas son quebradizas y muestran una tendencia natural a absorber cantidades significantes de agua cuando están expuestas a ambientes húmedos. Estos factores tienen un efecto perjudicial en las resinas epoxidicas y por lo tanto pueden afectar el rendimiento del material. Una nueva alternativa para superar estos problemas es el refuerzo con cargas. Las arcillas pueden mejorar efectivamente las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de resinas epoxi, incluso con cargas bajas. Es bien sabido que la mejora en las propiedades de nanocompuestos depende fuertemente del nivel de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Dos estructuras morfológicas diferentes son principalmente alcanzables: nanocompuestos con arcilla intercalada o exfoliada.

Las arcillas pueden ser modificadas orgánicamente a través de reacciones de intercambio catiónico para facilitar la intercalación de polímeros en las galerías de la intercapa y, por tanto, facilitar la formación de una estructura exfoliada.

En primer lugar, la bentonita fue modificada y luego analizada. Los tubulares con arcilla orgánica se investigaron por medio de: difracción de rayos X; propiedades térmicas y mecánicas y pruebas de absorción de agua. Se analizó el efecto de la arcilla en la resistencia de absorción de agua y el comportamiento general de los tubos de fibra / de vidrio epoxi.

Palabras clave: arcilla, epoxi, tubulares.

Keywords: clay, epoxy, tubulars

1. Introducción

El término "resina epoxi" se refiere tanto al pre polímero como a la resina curada/sistema endurecedor. El sistema anterior es un oligomero de bajo peso molecular que contiene uno o más grupos epoxi por molécula. El grupo característico está compuesto por un anillo de tres miembros conocidos como epoxi, epóxido, oxirano o grupo etoxilano es altamente reactivo. La resina epoxi puede adoptar una forma entrecruzada a través de una reacción de polimerización con un endurecedor a temperatura ambiente o elevada (reacción latente). Los agentes de curado utilizados para el proceso de curado a temperatura ambiente son generalmente aminas alifáticas, mientras que para el curado a altas temperaturas se utilizan aminas aromáticas o ácidos anhídridos. También pueden usarse aminas polifuncionales, ácidos carboxílicos polibásicos, mercaptanos y endurecedores inorgánicos como agentes de curado especializados. En general, los sistemas curados a altas temperaturas presentan mejores propiedades, tales como, alta temperatura de

transición vítrea, resistencia y rigidez, en comparación con los curados a temperatura ambiente.

Entre los materiales termorrígidos, las resinas epoxi presentan características químicas especiales tales como la ausencia de subproductos o volátiles durante el proceso de curado, un amplio rango de temperatura de curado y el control sobre el grado de entrecruzamiento. Dependiendo de la estructura química de los agentes de curado y las condiciones de curado, las propiedades de las resinas epoxi curadas pueden variar. Estas resinas son versátiles con excelente resistencia química y térmica, alta fuerza adhesiva, buena resistencia al impacto y alta dureza [1-3]. Sin embargo son quebradizas y en ambientes húmedos tienden a absorber grandes cantidades de agua. Un método para solucionar estos inconvenientes es el agregado de nanoarcillas.

Las nanoarcillas han recibido tanta atención como refuerzo para polímeros debido a su relación de aspecto y características únicas de intercalación. Las variables tales como el tipo de arcilla, la elección del método de pre-tratamiento de la arcilla, la selección del polímero, y la forma en que la nanoarcilla se

dispersa en el polímero tienen una profunda influencia en la naturaleza y las propiedades del material nanocompuesto final. Para realizar un mejor proceso de compatibilización, se puede modificar la arcilla intercambiando sus cationes hidrofílicos por grupos organofílicos [4-5].

2. Materiales

La resina epoxi utilizada fue la DGEBA DER 383 178 g/eq suministrada por Dow Plastics (USA).

El agente de curado fue una amina DICURE 351 27g/eq suministrada por Ditraltec (Argentina).

La arcilla utilizada fue la Bentonita suministrada por Minarmco S.A (Argentina).

Las fibras de vidrio utilizadas fueron suministradas por Owens Corning (Brasil) Todas las sales utilizadas están detalladas en la Tabla 1.

Tabla 1. Sales usadas

Base de los modificadores	Nombre en el trabajo
Amonio	ODA
Silano	SZ
Fosfonio	TBHP

3. Métodos

3. 1. Preparación de la arcilla organofílica.

Para la preparación de las arcillas organofílicas se procedió de la siguiente manera: La suspensión de arcilla con agua destilada (2.5%*m/v*) se la lleva de temperatura ambiente hasta los 80°C, con agitación constante durante 20 minutos. A continuación se le agrega lentamente una solución acuosa con el modificador a una concentración equivalente a 0,7 CEC de la bentonita sódica, previamente calentada a una temperatura cercana a la de la suspensión. Luego de 30 minutos de agitación se filtra y se lava con agua destilada para quitarle los cationes sobrantes. Una vez filtrada se seca en estufa a 93°C durante 24hs. Para alcanzar un tamaño de partícula del orden del nanómetro se muele a mano la arcilla y se utiliza un tamiz.



Figura 1. Filament Winding

2. 2. Preparación de tubulares ERFV

La arcilla se hinchó en el agente de curado durante 48 hs para obtener el factor de máxima hinchazón. Después de ese tiempo se añadió la resina epoxi y se mezcló durante 5 minutos. A continuación, la fibra de

vidrio se impregna con la mezcla. El tubo se formó en una Filament Winding (Fig. 1) con 22 capas de fibra. El tubo fue curado siguiendo el ciclo de curado del fabricante.

3. 3. Caracterización

- Absorción de agua: Porcentaje de agua absorbida en un tiempo prefijado a 93°C.

$$M_r(\%) = \frac{M_r - M_o}{M_o} \cdot 100$$

- Análisis mecánico dinámico (DMA): flexión en 3 puntos, desde 35 a 220 °C a 5 °C/min con una amplitud de 1µm.
- Difractometría de rayos X (DRX): las pruebas se llevaron a cabo desde 1,5 a 60 °, a 2 °/min en un difractómetro Panalytical X'PERT PRO, con radiación de CuKα (λ=1.5406 Å)

$$\text{Ley de Bragg: } n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

- Microscopio electrónico de barrido (SEM): la interfaz, la estructura y la morfología superficial fue estudiada por medio de SEM en un equipo JEOL JSM 6460lv
- Calcinación: Las mediciones de contenido de fibra se llevaron a cabo mediante el uso de una rampa de 60 minutos a 350°C, 15 minutos a 550°C y una velocidad de calentamiento de 8°C / min.
- Ensayos mecánicos: se llevaron a cabo pruebas de flexión de 3 puntos en una máquina universal de ensayos INSTRON 3369, siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D790-01.

4. Resultados

Los resultados de calcinación muestran que el contenido de fibra de todos los tubulares fue similar y fue en torno al 60% (en peso)(Tabla 2).

Tabla 2. Resultados de calcinación

Tubulares	%Fibra
Matriz	66.81
ODA	62.04
SZ	54.23
TBHP	59.93
BENT	61.71

En Difractometría de Rayos-X no hemos observado ningún pico característico de arcilla, por lo que pensamos que la arcilla se dispersa bien, lo confirmamos posteriormente en los resultados de SEM (Fig. 2). Estas fotos muestran como la nanoarcilla se adhiere a las fibras, como están distribuidas y cómo se comporta esta al estar sumergida en agua destilada.

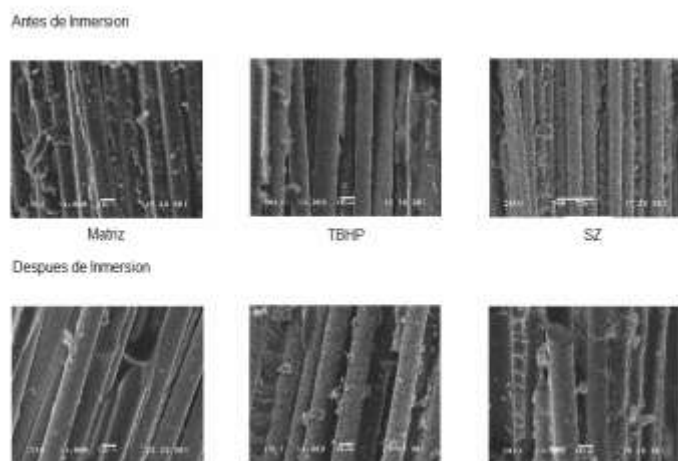


Figura 2. Fotos de SEM antes y después de inmersión

Después de la caracterización de las propiedades iniciales de los tubulares; las propiedades mecánicas se evaluaron a lo largo de tiempo de absorción.

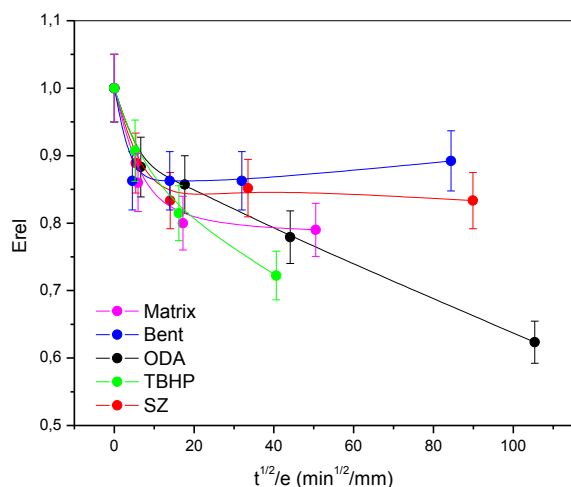


Figura 3. Módulo de flexión en función del tiempo de inmersión.

En los ensayos mecánicos y dinámico-mecánicos muestran que el módulo de flexión inicial no cambió significativamente con la incorporación del agregado de arcilla. Por otra parte, esta propiedad se ve claramente reducida lo que se atribuyó al efecto del agua en la matriz polimérica y también en la interfaz. En este caso, los resultados mostraron que algunas de las arcillas modificadas fueron capaces de reducir el efecto negativo del agua en el comportamiento del tubular a lo largo del tiempo (Figura 3).

5. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron tubos de fibra de vidrio / epoxi con refuerzo de nanoarcillas. Se estudiaron las propiedades mecánicas iniciales, que no muestran efectos importantes con la incorporación de estas. La evaluación de las propiedades a lo largo del tiempo de inmersión muestra claramente el efecto negativo del agua en el material y la capacidad de algunas arcillas modificadas para reducir los efectos negativos

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por la Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología (ANPCyT) [FONARSEC FSNano004]; CONICET y la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP).

Referencias

- [1] A. Abdul Azeez, K. Yop Rhee *Composites: Part B* **45** (2013) 308-320.
- [2] M. Silani, S. Ziaei-Rad. *Composite Structures* **94** (2012), 3142-3148.
- [3] H. Alamri, I. M. Low. *Materials and Design* **42** (2012) 214-222.
- [4] Y. Chen, J. Y. H. Chia. *Polymer* **54** (2013), 766-773
- [5] M. Chieruzzi, A. Miliozzi. *Composites: Part A* **45** (2013), 44-48.



Degradación en cañerías de ERFV

G. Capiel

Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica, INTEMA (Conicet-UNMDP)
Mar del Plata, Argentina.

Guillermina.capiel@fi.mdp.edu.ar

Director: P. Montemartini
Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica, INTEMA (Conicet-UNMDP)
Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

Los tubulares de matriz epoxi reforzados con fibra de vidrio (ERFV) son utilizados en la industria del petróleo especialmente en líneas de pozo y de inyección de agua en yacimientos maduros. Estas operaciones involucran el transporte de fluidos con un alto contenido de agua y sales a temperaturas que pueden alcanzar hasta 95 °C. En estas condiciones, los materiales compuestos sufren procesos de deterioro que disminuyen su vida útil en servicio y que pueden generar la falla catastrófica de una instalación. La minimización del riesgo de falla requiere la implementación de un sistema de gestión de integridad. Sin embargo, el conocimiento de los procesos de degradación en condiciones de servicio resulta insuficiente para la aplicación de los métodos clásicos de evaluación cuantitativa de riesgo y de estimación de la vida residual. Durante los últimos 10 años, el grupo de materiales compuestos ha adquirido gran experiencia en el estudio del envejecimiento de tubulares ERFV a partir del análisis de falla de componentes en servicio provenientes directamente de campo, es decir, cañerías de distintos sistemas químicos que han sido utilizadas durante distintos tiempos, en diferentes condiciones de operación y con diferentes fluidos. Esto ha permitido identificar las causas de falla más importantes. Además, como resultado del trabajo realizado, ha sido posible establecer una secuencia de ensayos destructivos que permiten evaluar el grado de degradación de una cañería. Considerando además los estudios de degradación en condiciones simuladas de laboratorio, se ha realizado un gran aporte al conocimiento de los procesos de degradación involucrados.

Palabras clave: tubulares, ERFV, degradación en servicio, gestión de integridad.

Keywords: piping, glass fiber reinforced composites (GFRP), service life, risk management.

1. Introducción

Los tubulares de matriz epoxi reforzados con fibra de vidrio (ERFV) son utilizados en la industria del petróleo especialmente en líneas de pozo y de inyección de agua en yacimientos maduros. Las operaciones de explotación secundaria en yacimientos maduros involucran el transporte de fluidos con un alto contenido de agua y sales a temperaturas que pueden alcanzar los 95 °C. El medio acuoso, el alto contenido de iones en solución y la temperatura favorecen los procesos de degradación electroquímicos clásicos en los metales. En estas condiciones los tubulares ERFV ofrecen una ventaja comparativa interesante al no verse afectados por procesos de corrosión. En los últimos años las cuencas petroleras de nuestro país están alcanzando su madurez lo cual genera una demanda específica de tubulares de ERFV para disminuir los costos de operación de los yacimientos de baja productividad. A su vez, la Argentina cuenta con empresas consolidadas en el mercado que producen tubulares de ERFV que abastecen el mercado local y, además, exportan a países de la región.

El ERFV ha sido utilizado en Argentina durante más de 20 años generando, en la mayoría de los casos, una importante reducción de los costos de operación por mitigación de los procesos corrosivos. Sin

embargo, en ciertas condiciones los materiales compuestos pueden sufrir procesos que deterioran su comportamiento en servicio y en consecuencia disminuyen su vida útil. Estos procesos de deterioro pueden generar la falla catastrófica de una instalación con el consiguiente riesgo de impacto en los costos de operación, el medio ambiente, y hasta vidas humanas. La mera existencia de procesos de degradación que afectan las instalaciones en servicio no generaría un impacto negativo en el mercado de tubulares si estos procesos pudieran ser monitoreados de tal modo que permitiera aplicar técnicas de mitigación y prevención del daño asociado a la falla. Lamentablemente el conocimiento de los procesos de degradación en condiciones de servicio resulta insuficiente para la aplicación de los métodos clásicos de evaluación cuantitativa de riesgo y de estimación la vida residual. La minimización del riesgo de falla requiere la implementación de un sistema de gestión de integridad que integre etapas desde el diseño hasta la operación, mantenimiento y control de la instalación. Por estas razones, identificar las variables críticas para el servicio, conocer los procesos de deterioro y establecer la cinética de los mismos son temas de gran impacto industrial dado que permiten generar avances en una metodología de análisis de riesgo y

estimación de la vida remanente de componentes en servicio.

En este trabajo se aborda el estudio del comportamiento de tubulares de matriz epoxi en condiciones de servicio simuladas en laboratorio y, simultáneamente, se evalúan los mismos materiales en condiciones de servicio reales. El último caso implica una relación directa con los usuarios industriales de los tubulares ERFV y con aquellos sectores que los producen. Los objetivos y la metodología utilizada se enmarcan en una política de fuerte interacción entre el sector científico y el industrial llevada a cabo por el grupo durante 15 años.

2. Metodología

El trabajo se realiza tanto con tubulares comerciales como con prototipos procesados en nuestro laboratorio. En el análisis del deterioro se comparan los resultados obtenidos luego de un envejecimiento realizado en nuestro laboratorio en condiciones de servicio simuladas con aquellos obtenidos de muestras envejecidas en campo.

Los tubulares comerciales que han estado en operación se reciben directamente desde las empresas petroleras tanto sea para analizar casos de falla como para evaluar el estado de una instalación.

En estos casos se realizan una serie de ensayos de caracterización química, térmica y mecánica mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), flexión en tres puntos y análisis dinámico mecánico (DMA). Además, los materiales se someten a un proceso de secado, en el cual se registra la variación porcentual de la masa. De esta forma es posible estimar la cantidad total de especies evaporables de bajo peso molecular que contiene la muestra. Finalmente, se correlacionan los resultados considerando el tiempo en servicio y las condiciones de las variables de operación.

Por otra parte se reciben también tubulares comerciales sin uso directamente de las empresas productoras. En este caso los mismos son sometidos a similares condiciones de envejecimiento en laboratorio que las que se describen a continuación.

Dentro de las muestras producidas en nuestro laboratorio se encuentran: placas de sistemas epoxi utilizados como matriz de los tubulares y prototipos de tubulares. Las placas son parte del estudio pormenorizado de las formulaciones de resina epoxi con distintos agentes de curado (anhídrido, aminas alifáticas y aromáticas). Los tubulares se obtienen mediante la técnica de *filament winding* y se procesan también en nuestro laboratorio utilizando equipamiento propio. Los materiales se caracterizan mediante FTIR, DSC, DMA y flexión en tres puntos. A su vez se estudia la difusión a distintas temperaturas de agua y de solventes orgánicos realizando ensayos de absorción. Se evalúan las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales (matrices poliméricas y tubulares) a distintos tiempos de absorción para relacionar la pérdida de propiedades del material con el envejecimiento.

3. Resultados y Discusión

3.1. Sistema de gestión de integridad (SGI) de cañerías ERFV

Un sistema de gestión de integridad de cañerías ERFV debe ser herramienta sistemática que permita asegurar el diseño, construcción, operación y mantenimiento de líneas en forma confiable y segura. Las principales funciones del sistema de gestión son identificar los factores que propician la generación de fallas, la evaluación de su probabilidad y consecuencia, y la implementación de acciones preventivas. En instalaciones de ERFV el desconocimiento de los mecanismos de deterioro y su cinética impiden la aplicación de los sistemas de gestión de integridad clásicos en forma cuantitativa. El grado de conocimiento adquirido por nuestro grupo permite avanzar en la aplicación de modelos cualitativos los cuales requieren de la reevaluación permanentemente para lograr un grado de efectividad aceptable.

Las diferentes etapas involucradas en el gerenciamiento de integridad se resumen a continuación [1]:

1. Diseño Hidráulico: implica la **simulación del comportamiento de la cañería bajo condiciones permanentes y transitorias**, correspondientes a escenarios probables, como base para determinar las sollicitaciones asociadas a la operación.
2. Diseño Estructural: el objetivo del diseño estructural es asegurar que la cañería de ERFV sea capaz de soportar las tensiones y deformaciones asociadas a las sollicitaciones de servicio.
3. Análisis y Evaluación de Riesgos: esta etapa apunta a definir las amenazas de falla y establecer su grado de probabilidad. En este punto resulta imprescindible conocer los **mecanismos de daño** y, en lo posible, **las cinéticas asociadas**.
4. Vida Remanente: La evaluación de vida remanente está dirigida a determinar el lapso estimado de operación segura de la cañería bajo sollicitaciones actuales o proyectadas. En este punto se requiere contar con una estimación del **avance de los procesos de degradación en el tiempo en las condiciones de operación** previstas para el futuro.
5. Planes Basados en Riesgo: se fundamenta en un conjunto de actividades claves que surgen de la identificación de amenazas y análisis de riesgos. En esta etapa se define la **inspección, monitoreo, mitigación y mantenimiento** de la instalación.
6. Análisis de Falla y Soporte Experimental: en términos generales, el **análisis de fallas en servicio** y los ensayos programados de laboratorio tienen alguno de los siguientes objetivos: cuantificar propiedades físico-químicas y mecánicas de materiales, tanto para calificar partidas de cañería nueva como para identificar variaciones asociadas a mecanismos de degradación de cañerías en servicio; dimensionar y verificar roscas correspondientes a muestras de cañería, para identificar eventuales defectos de fabricación y verificar su conformidad con estándares vigentes; evaluar la incidencia del montaje sobre muestras de cañería extraídas en campo.

7. **Evaluación de Mecanismos de Daño:** esta evaluación se lleva a cabo sobre muestras extraídas de cañerías en servicio, por medio de una inspección detallada, para verificar daños cuantificables en términos de variaciones dimensionales, fisuras, delaminaciones, etc., y una observación microscópica de defectos, fisuras, y la interfase fibra-matriz para identificar la existencia y los posibles motivos de la degradación.

8. **Especificación:** teniendo en cuenta la relevancia del aseguramiento del proceso de adquisición de cañerías plásticas, para garantizar la completa compatibilidad entre diseño, especificación y compra, es necesario asegurar desde el SGI la correcta especificación técnica del material.

9. **Sistema de Registro:** la implementación exitosa de un sistema integrado de diseño, ingeniería, construcción y mantenimiento de cañerías de ERFV depende considerablemente de la cantidad y calidad de la información requerida para las distintas fases del proceso de implementación, actualización, revisión y auditoría.

10. **Inspección:** todo **plan de inspección** surge directamente de un proceso de análisis previo (riesgo, aptitud) o de una especificación dirigida al cumplimiento de determinados requerimientos (diseño, construcción).

3. 2. Degradación en cañerías ERFV.

Como se mencionó anteriormente la aplicación del SGI en instalaciones de ERFV requiere de la identificación de los procesos de degradación, de los mecanismos de daño y de la cinética asociada a estos procesos. El objetivo del trabajo realizado es aportar al conocimiento de dichos puntos, utilizando en conjunto resultados que fueron obtenidos a partir del estudio de componentes que estuvieron en servicio, en condiciones reales de operación, y del estudio de materiales preparados en laboratorio y envejecidos en condiciones de servicio simuladas.

3. 2. 1. Degradación en campo

La experiencia recogida durante más de una década de trabajo con muestras operadas en diferentes condiciones de servicio ha permitido agrupar las fallas analizadas en cuatro grandes grupos de acuerdo con las causas que las originan. En este sentido, la mayoría de las fallas se desencadenan por: inconvenientes externos durante la operación; errores en la instalación; defectos de fabricación; degradación por condiciones de servicio inadecuadas para el material seleccionado.

Los *inconvenientes externos* están generalmente asociados a una inadecuada demarcación de las instalaciones soterradas, a la acción de fuerzas de compresión actuando sobre la superficie externa del tubular soterrado, o bien a la aplicación de cargas no previstas.

Un porcentaje importante de las fallas está asociado a *errores de instalación* y ocurren generalmente a tiempos cortos (menor a tres a años).

Las fallas por *degradación en servicio* generalmente ocurren a largo plazo (mayor a 5 años), sin embargo

en condiciones extremas se han observado fallas dentro de los primeros tres años de operación. Los mecanismos de degradación en tubulares de ERFV están asociados a la interacción entre el fluido, las condiciones de operación y el material utilizado en la fabricación del tubular.

Las fallas debidas a *defectos de fabricación* están asociadas a la conjunción entre las características propias de los materiales que constituyen el tubular y la utilización de valores erróneos en las variables críticas de procesamiento. Estas fallas, al igual que aquellas debidas a la instalación, aparecen en períodos cortos, generalmente entre 1 y 5 años posteriores a la instalación. En general las fallas asociables a defectos en el procesamiento se presentan como fallas producidas por degradación del material. En este caso, los defectos aceleran los mecanismos de degradación. El efecto más común se produce en el aumento de la velocidad de difusión de especies de bajo peso molecular en la matriz y la interfase fibra-matriz del compuesto. La conjunción del aumento de la velocidad de difusión y la presencia de una intercara débil en alguna de las capas del compuesto vehiculiza la propagación de fisuras macroscópicas que finalmente debilitan la resistencia mecánica del tubular.

3. 2. 2. Degradación en condiciones simuladas de laboratorio

La concreción de un programa de monitoreo en condiciones de servicio requiere contar con el conocimiento de los mecanismos involucrados en el proceso de degradación. Una vez identificado el mecanismo, la resolución de las expresiones cinéticas para incorporar la variable "tiempo" permitiría avanzar en modelos predictivos de la vida residual de las instalaciones.

El proceso de degradación se inicia con la difusión de especies de bajo peso molecular en la matriz epoxi y la interfase fibra-matriz. En la Fig. 1 se muestran, a manera de ejemplo, dos curvas modelo de absorción de agua en tubulares epoxi-amina y epoxi-anhídrido. En general el proceso de difusión alcanza un pseudo-equilibrio en tiempos relativamente cortos respecto a los tiempos normales de operación de un tubular en servicio. A tiempos más largos el comportamiento del contenido de especies de bajo peso molecular dependerá de los mecanismos de interacción entre estas especies, la matriz y la interfase. En el caso de agua en sistemas epoxi-amina la difusión podría ajustarse a un proceso de relajación-difusión en el cual se van alcanzando nuevos pseudoequilibrios de acuerdo a la ventana temporal analizada. En el caso de difusión de agua en sistemas epoxi-anhídrido, el proceso de difusión se ve alterado por la hidrólisis de los enlaces éster de la red provocando un aumento en la velocidad de incorporación de agua aún sin la aplicación de cargas. A tiempos más largos, el efecto de la hidrólisis genera una pérdida neta de peso como puede observarse en la Fig. 1.

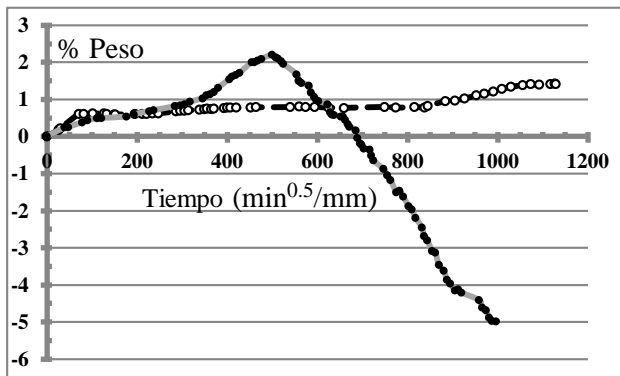


Figura 1. Difusión de agua en tubulares de matriz epoxi-amina y epoxi-anhídrido.

Las características del sistema químico utilizado definen la dependencia de los procesos descritos con la temperatura [2]. En el caso de los sistemas epoxi-amina, la interacción agua-matriz determinará la variación del contenido de agua de equilibrio con la temperatura [3]. En sistemas epoxi-anhídrido la cinética del proceso de hidrólisis es dependiente tanto de la temperatura como del pH [4].

3. 2. 3. Integridad en cañerías ERFV

Los resultados del envejecimiento en condiciones de servicio simuladas en laboratorio y el conocimiento recogido de los análisis de instalaciones con diferentes tiempos y condiciones de operación en yacimientos del país, han permitido generar una metodología de trabajo compuesta por una serie de ensayos destructivos simples que permiten establecer en forma cualitativa el estado de una instalación. Como se indicó anteriormente, la metodología incluye ensayos de espectroscopía infrarroja, calorimetría diferencial dinámica, flexión en tres puntos y desorción de especies de bajo peso molecular. Mediante la utilización de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se pueden identificar los grupos funcionales principales que constituyen la matriz. La química de la matriz se encuentra determinada por la selección del agente de curado utilizado para entrecruzar el monómero epoxi. El tipo de enlace químico generado en el curado habilitará diferentes mecanismos de degradación según sea su afinidad con el medio (fluido transportado) y las condiciones de operación. En primer término, entonces resulta crítico establecer la naturaleza del sistema químico utilizado en el tubular a analizar. Luego existen dos variables críticas para la operación que son el contenido y criticidad de los defectos superficiales internos y el grado de curado de la matriz. El análisis de la superficie interna del tubular se realiza mediante microscopía. La presencia de defectos superficiales, tanto como su tamaño y concentración, determina la velocidad de avance de los procesos de deterioro. Estos defectos superficiales son puntos débiles o caminos preferenciales para la difusión de especies de bajo peso molecular que pueden debilitar la resistencia interlaminar del compuesto. Por su parte el impacto del grado de curado en el proceso de deterioro depende del valor absoluto de la T_g alcanzada y de la concentración de

extremos de cadena libres y su relación con el proceso de difusión de especies de bajo peso molecular. En este sentido, el ensayo de desorción permite establecer una medida del contenido de especies de bajo peso molecular presentes en el compuesto. Por encima de un cierto valor umbral relacionado con las características propias del proceso de curado, los "volátiles" presentes han difundido en el compuesto durante el servicio. El efecto de estos "volátiles" en el comportamiento en servicio ha sido ampliamente estudiado en nuestro laboratorio. De este modo, el valor absoluto de estos "volátiles" es una señal del grado de avance de los procesos de difusión, en consecuencia, representa una alerta temprana del deterioro de la instalación. Finalmente, el comportamiento mecánico se evalúa mediante dos ensayos de flexión en tres puntos, un set de muestras se ensayan como son recibidas y un segundo set se somete al proceso de desorción para luego ensayarse. El primer set permite establecer el estado del material en condiciones de "campo" mientras que el segundo set aporta conocimiento sobre la reversibilidad del deterioro. Por su parte, la reversibilidad del deterioro permite establecer el mecanismo de daño que actúa sobre la instalación e, indirectamente, tener una estimación de su velocidad de avance.

Esta metodología de trabajo ha mostrado ser de gran utilidad para dar respuesta a un número importante de consultas del sector industrial referidas al estado de instalaciones de ERFV.

4. Conclusiones

El trabajo realizado durante los últimos quince años a partir del análisis de falla de componentes en servicio, es decir, cañerías de distintos sistemas químicos que han sido utilizadas durante distintos tiempos, en diferentes condiciones de operación y con diferentes fluidos, ha permitido identificar las causas de fallas más importantes, y clasificarlas en cuatro grandes grupos. Además, ha sido posible establecer una secuencia de ensayos químicos, térmicos y mecánicos que permiten evaluar el grado de degradación de una cañería. Por otra parte, los estudios de degradación en condiciones simuladas de laboratorio, representan un aporte al conocimiento de los procesos de degradación involucrados.

Referencias

- [1] A. Pellicano, J. P. Rossi, F. Stupenego. 2° Congreso de Integridad en Instalaciones en el Upstream y Downstream de Petróleo y Gas, (2014).
- [2] K. Jaszcz, J. Kukaszczyk. *Polymer Degradation and Stability* **96** (2011), 1973-1983.
- [3] I. Merdas, F. Thominet, A. Tcharkhtchi, J. Verdu. *Composites Science and Technology* **62** (2002), 487-492.
- [4] M. K. Antoon, J. L. Koenig. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **19(2)** (1981), 197-212.



Preparación de poliuretanos a base de aceite de ricino y sus compuestos con nanocelulosa y nanoarcillas

A. Cordero

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

acordero@inifta.unlp.edu.ar

Director: J. Amalvy

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de materiales compuestos poliuretano/nanocristales de celulosa (PU/CNC) y poliuretano/montmorillonita de sodio (PU/MMT), empleando un poliuretano (PU) sintetizado en base a aceite de ricino diisocianato de isoforona. Los compuestos fueron preparados mediante la mezcla de diferentes cantidades de dispersiones acuosas de PU y de las nanocargas. A partir de éstas, se obtuvieron películas por "casting" de las dispersiones sobre una superficie de Teflon® a temperatura ambiente. Para estudiar los efectos del contenido de la nanocarga sobre las propiedades de las películas, se prepararon compuestos conteniendo 1, 3 y 5 % p/p del nanorefuerzo en base a peso seco de material. Las muestras fueron luego caracterizadas empleando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia UV-Visible. El ángulo de contacto al agua (CA) y la capacidad de absorción de agua (WS) de las películas también fue estudiada. Los materiales híbridos compuestos presentaron una alta transparencia en acuerdo con los espectros UV-visibles. Los espectros de FTIR mostraron cambios como resultado del contenido de la nanocarga, aunque no se observaron evidencias de una marcada interacción entre los nanorefuerzos y la matriz polimérica. En ambos casos, el ángulo de contacto disminuyó con la incorporación de las nanocargas, mientras que los resultados de WS mostraron una menor absorción de agua para los materiales compuestos en comparación con el polímero puro. Los resultados preliminares obtenidos indican que estos sistemas son materiales poliméricos compuestos con mejores propiedades y menor impacto ambiental para ser utilizados en diversas aplicaciones. Estos materiales continúan siendo estudiados en nuestro laboratorio con el objeto de determinar sus propiedades mecánicas y térmicas, entre otras.

Palabras clave: poliuretanos, nanocompuestos, nanocristales de celulosa, nanoarcilla.

Keywords: polyurethanes, nanocomposites, nellulose nanocrystals, nanoclay.

1. Introducción

El sector de los materiales poliméricos es uno de los que se ha visto afectado por la crisis mundial petrolera debido a que empiezan a escasear los hidrocarburos derivados de esta industria y con ellos las materias primas de las que se obtienen los polímeros tradicionales. Según la ASPO (Association for the Study of Peak&Oil) para el año 2050 la producción de petróleo se reducirá en un 50% [1]. La producción de polímeros a partir de fuentes alternativas renovables contribuye a la solución de algunas de las preocupaciones originadas por la crisis mundial petrolera y se suma a las áreas que buscan la disminución en el impacto al medio ambiente como son el uso de fuentes alternativas y la producción limpia, y nuestro país no es ajeno a esta situación. El desarrollo de nanomateriales y nanocompuestos poliméricos ha resuelto en parte este inconveniente mediante el mejoramiento de las propiedades mecánicas, como también otras propiedades de los polímeros, dependiendo de la estructura química, del peso molecular, grado de ramificación, fases presentes en el sistema, cargas y refuerzos presentes

y de los cambios que provienen de las distintas técnicas de procesamiento utilizadas en su preparación [2]. Por lo tanto, resulta de interés combinar estas dos áreas mediante el desarrollo y estudio de nanomateriales y nanocompuestos poliméricos amigables con el medio ambiente, con mejores propiedades y menor impacto ambiental para ser utilizados en diversas aplicaciones [3]. Estos materiales pueden tener una potencial aplicación en el área de recubrimientos en general, con particular impacto en envases activos y recubrimientos especiales.

En el presente trabajo se describe la síntesis de una dispersión acuosa de un poliuretano basado en aceite de ricino (CO) y diisocianato de isoforona (IPDI), y su empleo en la preparación de materiales compuestos poliuretano/nanocristales de celulosa y poliuretano/montmorillonita sódica (MMT-Nanofil®116) como nanorefuerzos. La incorporación del nanorefuerzo se llevó a cabo, en los dos casos, mediante la mezcla de las dispersiones acuosas de ambos componentes (1, 3 y 5 % p/p de material inorgánico en peso seco de material).

2. Metodología

2.1. Materiales

En este trabajo se empleó aceite de ricino (Parafarm, Argentina, N^oOH= 157 mg KOH/g), ácido dimetilpropionico (DMPA, Aldrich), dibutiltindilaurato (DBTDL, Aldrich), metiletilcetona (MEK, Cicarelli) y etilendiamina (EDA, Aldrich), todos de calidad analítica. El diisocianato de isoforona (IPDI) y la trietanolamina (TEA) fueron provistos por ADELFA S.A., la montmorilonita sódica (Nanofil®116) por Southern Clay Products Inc y los nanocristales de nanocelulosa (CNC) por The University Of Maine, Process Development Center.

2.2. Preparación de las dispersiones

La síntesis del poliuretano se llevó a cabo en un reactor de 150 ml equipado con agitación mecánica, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro; la temperatura se mantuvo constante mediante un baño de silicona. Se colocaron en el reactor 17,40 g de aceite de ricino 15,56 g de IPDI, 3,10 g de DMPA y 0,05 g de DBTDL. La reacción se llevó a cabo durante 1 hs a 78°C, la cantidad de los reactivos fue calculada para mantener una relación de moles NCO/OH= 1,5. Luego de la primera hora de reacción se agregó 60 ml de MEK para disminuir la viscosidad y prevenir la gelificación. Posteriormente la temperatura se bajó a 50°C y, con agitación continua, se adicionó TEA (1,2 equivalentes por DMPA) en 20 ml de MEK para neutralizar los grupos carboxílicos libres en las cadenas del PU. Finalmente, una vez que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente se agregó gota a gota durante 30 min. sobre agua conteniendo 1,41 g de EDA con agitación continua (1000 rpm) para formar una dispersión estable conteniendo el 15% de sólidos. La preparación de los nanocompuestos PU/CNC y PU/MMT se realizó mediante la mezcla de la dispersión del PU previamente preparada, con una dispersión de MMT Y CNC en agua al 2%, con diferentes contenidos de nanorefuerzos. De esta manera, en ambos casos, se obtuvieron materiales compuestos con un contenido final de nanorefuerzo de 1, 3 y 5% p/p.

2.3. Preparación de las películas

Las películas se obtuvieron por deposición de las dispersiones acuosas sobre superficies de Teflon® durante 24 hs a temperatura ambiente.

2.4. Caracterización

La caracterización de los materiales y los nanocompuestos se realizó mediante FTIR utilizando un espectrómetro NICOLET 380 (Thermo scientific). Para el caso de los polvos de MMT y O-MMT, los espectros se adquirieron en el modo de transmisión empleando una pastilla de KBr en un rango de 4000-400 cm⁻¹. Para las películas, también se tomaron los espectros en modo de transmisión. Se realizaron medidas de espectroscopia UV-Visible de las películas formadas empleando un espectrofotómetro Fluorat Panorama, en el rango de 200 a 700 nm. El ensayo de absorción de agua se llevó a cabo sumergiendo las películas de peso conocido (W1) en

agua a 25°C pesándolas a diferentes tiempos, luego de remover el agua residual con papel desecante, para obtener el nuevo peso de las mismas (Wt) y calcular el porcentaje de absorción de agua mediante la siguiente ecuación, Ec. 1:

$$A(\%) = [Wt - W1/W1] \times 100 \quad (1)$$

La determinación del ángulo de contacto se realizó utilizando un goniómetro ramé-hart a temperatura ambiente empleando agua como líquido de prueba (volumen de gota: 10 µl). El ángulo de contacto y el volumen de la gota fueron monitoreados en función del tiempo usando el software DROPimage. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de la superficie y de las superficies de fractura de las películas. Para realizar esto, pequeñas partes de las películas fueron congeladas con nitrógeno líquido y quebradas para luego cubrir las con oro y ser estudiadas por SEM.

3. Resultados

Mediante el método de síntesis empleado, se obtuvo una dispersión acuosa poliuretánica estable con 15 % p/p de contenido de sólidos, empleando una relación NCO: OH = 1,5 y 100 g de metiletilcetona (MEK) para disminuir la viscosidad durante la reacción.

La transparencia de las películas obtenidas está en acuerdo con la alta transmitancia que estos materiales presentaron en sus espectros UV-visible (resultados presentados) como puede apreciarse en la Fig. 1.

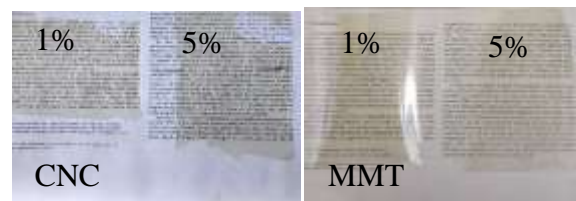


Figura 1. Imágenes de las películas obtenidas en este trabajo.

Los espectros FTIR del PU, CNC y los nanocompuestos PU/CNC se muestran en la Fig. 2. En la Fig. 3 se muestran los espectros correspondientes al PU, MMT y los nanocompuestos obtenidos a partir de estos.

En el PU pueden observarse las bandas correspondientes al estiramiento N-H en 3388 y 3450 cm⁻¹, que son asignadas al grupo NH enlazado por puente de hidrógeno con el grupo carbonilo del enlace uretano y los NH libres, respectivamente. Las bandas observadas a 1743 y 1720 cm⁻¹ se asignan al estiramiento del grupo carbonilo libre y formando una unión puente de hidrogeno, respectivamente [4]. Esto confirma la existencia de una mezcla de fases entre los segmentos blandos y duros del PU.

En el espectro de los CNC se identifican las bandas correspondientes al estiramiento O-H en la región 3600 – 3200 cm⁻¹. En adición, se observan las bandas entre 3000 – 2800 cm⁻¹ y 1500 – 1250 cm⁻¹ relacionadas con el estiramiento y flexión de los grupos CH y CH₂, respectivamente. La banda

localizada 1160 cm^{-1} está relacionada con el estiramiento C-O-C, mientras que la banda más intensa con máximos en 1054 y 1032 cm^{-1} se asignan al estiramiento C-O en la posición C-3. Otras bandas entre 800 y 650 cm^{-1} se asignan a una vibración de flexión fuera del plano [5]. En los espectros correspondientes a los materiales no se ven cambios que evidencien la interacción entre los materiales.

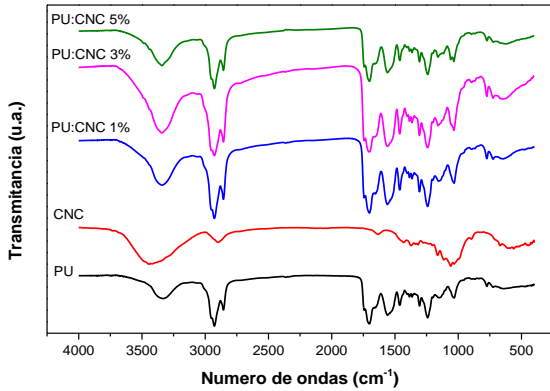


Figura 2. Espectros FTIR del PU, CNC y los compuestos con diferentes contenidos de CNC.

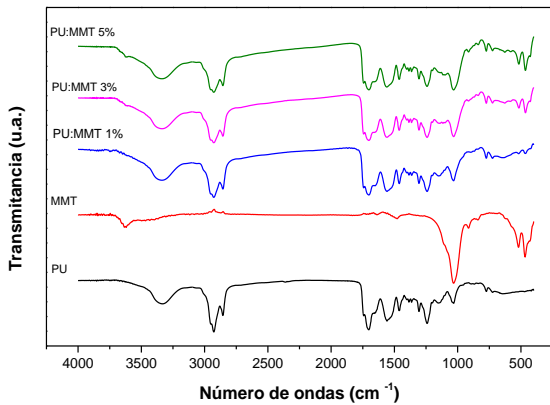


Figura 3. Espectros FTIR del PU, MMT y los compuestos con diferentes contenidos de MMT.

En el caso de la MMT (Fig. 3) se identifican la banda correspondiente al estiramiento O-H de los oxidrilos libres en la superficie de la arcilla a 3620 cm^{-1} . A aproximadamente 1020 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al estiramiento Si-O, y a 916 y 837 cm^{-1} para las vibraciones Al-OH y (Mg,Al)-OH, respectivamente. En los nanocompuestos PU/MMT, se puede observar la contribución del material inorgánico en la región de $1000-1020\text{ cm}^{-1}$, la cual varía con el aumento del contenido de MMT. Una examinación detallada muestra nuevos picos a 1116 y 1096 cm^{-1} con el incremento del contenido de nanofil, como resultado de las interacciones con el polímero [6].

En la Fig. 4. se puede observar los valores del ángulo de contacto para las muestras PU/CNC y PU/MMT. En ambos casos, el ángulo de contacto decrece con el agregado de nanorefuerzos, para la CNC el ángulo es

menor que el de la MMT y en ambos casos se mantienen constante con el aumento del contenido de nanorefuerzos.

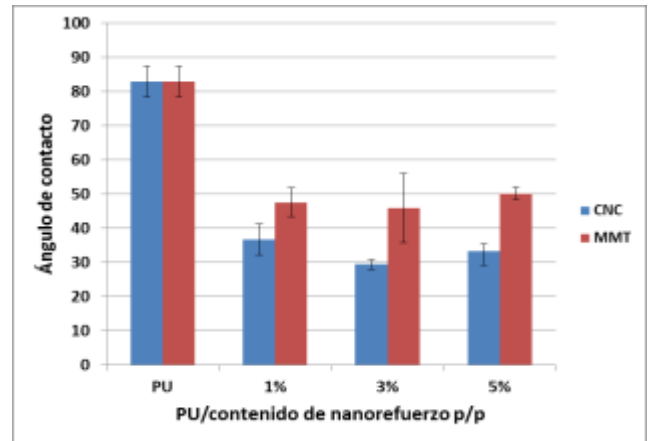


Figura 4. Ángulos de contacto de PU y compuestos

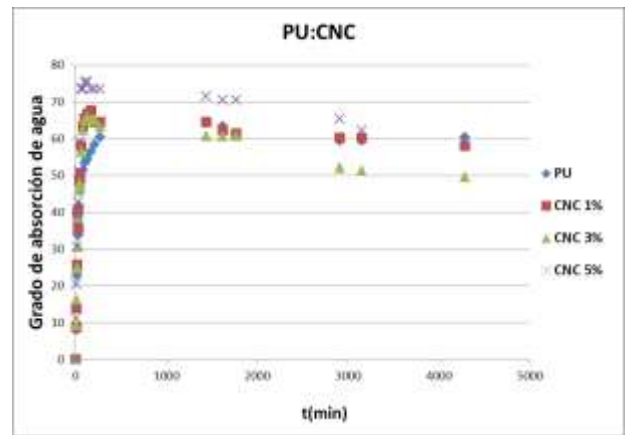


Figura 5. Grado de absorción de agua del PU y los compuestos de PU/CNC.

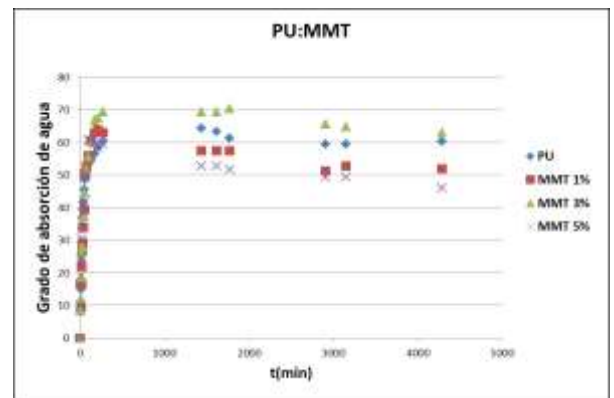


Figura 6. Grado de absorción de agua del PU y los compuestos PU/CNC.

Todas las muestras presentaron curvas con un comportamiento similar, comenzando con una rápida absorción de agua en los minutos iniciales seguido de una pérdida de masa hasta una suave nivelación de la curva a sus valores de saturación a mayores tiempos de inmersión (Fig. 5 y Fig. 6). Las muestras conteniendo nanorefuerzos, presentaron valores de

absorción de agua mayores en comparación con el PU. En ambos casos el efecto observado se debe probablemente en parte a la naturaleza hidrofílica de los materiales incorporados. En el caso de los materiales conteniendo CNC, los máximos alcanzados durante la primera etapa de absorción de agua fueron mayores que los observados para los materiales conteniendo MMT. Los porcentajes de absorción de agua en el nivel de saturación fueron similares para ambos casos, observándose en general una pérdida de agua mayor en los materiales conteniendo nanorefuerzo, aunque sin observar una tendencia clara en relación al contenido del mismo. Por otra parte, es importante destacar que se registraron pérdidas de material en todas las muestras ensayadas al contrastar la masa de película inicial (antes del ensayo) con la masa de las películas secas luego del ensayo, lo cual podría estar relacionado con la remoción del material de refuerzo de la matriz, entre otros factores que se encuentran bajo estudio (contenido de MEK, oligómeros solubles en agua).

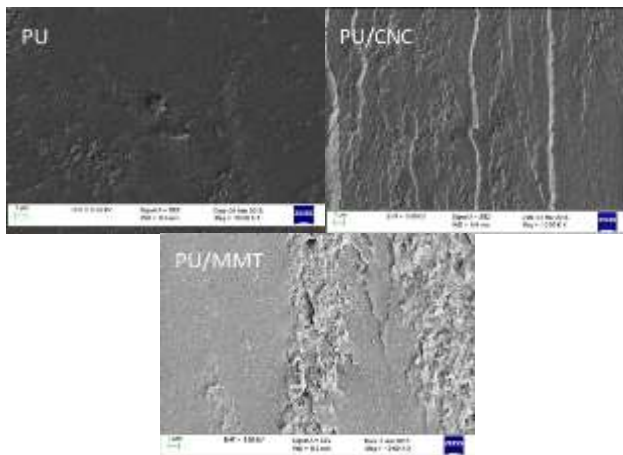


Figura 7. Imágenes SEM del PU y los materiales compuestos conteniendo 5% de nanorefuerzo.

Al observar las superficies de fractura mediante SEM (Fig. 7), si bien se aprecia que la superficie del PU presenta una rugosidad intrínseca, con la incorporación de la nanoarcilla se destaca la aparición de agregados en la superficie, lo cual estaría indicando que la incorporación del material de nanorefuerzo no es completamente homogénea. En el caso de la MMT, la presencia de agregados de las arcillas indica que este material no se encuentra completamente exfoliado, lo que sugiere que la forma de incorporación empleada no es la óptima para lograr una distribución homogénea del material de refuerzo dentro de las películas. Con la incorporación de CNC se puede observar una muestra más homogénea pero que no descarta la presencia de agregados.

4. Conclusiones

Se prepararon sistemas compuestos biodegradables ecológicos a partir de un poliuretano a base de aceite de ricino y empleando nanoarcilla y nanocristales de celulosa como material de refuerzo. Las películas obtenidas resultaron ser sistemas de alta transparencia. Los espectros de FTIR mostraron

cambios como resultado del contenido de la nanocarga, aunque no se observaron evidencias de interacción fuerte entre los nanorefuerzos y la matriz polimérica. Los resultados obtenidos hasta el momento revelan cambios importantes en el comportamiento de estos materiales frente al ángulo de contacto y la absorción de agua en comparación con la matriz polimérica. Sin embargo los resultados de SEM indican que la estrategia de incorporación puede ser optimizada para lograr cambios aún mayores en las propiedades. Se está trabajando para caracterizar estos materiales desde el punto de vista de las propiedades térmicas y mecánicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CICPBA, CONICET y ANPCyT (PICT 2011 – 0238) por el apoyo económico. Andrés Ignacio Cordero es becario doctoral de la ANPCyT.

Referencias

- [1] <http://peak-oil.org>
http://www.aspo2012.at/wp-content/uploads/2012/06/Aleklett_aspo2012.pdf
- [2] A. Downing-Perrault. *Polymer Nanocomposites Are The Future*. University of Wisconsin-Stout, (2005). Disponible en www.iopp.org/files/public/DowningPerraultAlyssaUWSt_routNanoStructures.pdf
- [3] H. W. Tong, M. Wang. *J Nanosci. Nanotechnol* **7** (2007), 3834–3840.
- [4] J. -L. Sormana, J. C. Meredith. *Macromolecules* **37** (2004), 2186–2195.
- [5] A. Khan, R. A. Khan, S. Salmieri, C. Le Tien, B. Riedl, J. Bouchard, G. Chauve, V. Tan, R. Musa, M. R. Kamal, M. Lacroix. *Carbohydr. Polym.* **90** (2012), 1601–1608.
- [6] S. H. Bahrami, Z. Mirzaie. *World Appl. Sci. J.* **13** (2011), 493–501.



Preparación y caracterización de materiales compuestos a base de almidón

L. González Forte

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
(CCT La Plata CONICET- UNLP), Diag. 113 y 64. La Plata, Argentina.

lucia.g.forte@gmail.com

Director: J. I. Amalvy

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) -
(CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

Codirectora: N. Bértola

Centro de Investigaciones y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP)
Calle 47 y 116 (1900) La Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En este trabajo, se preparó una dispersión de poliuretano (PU) y luego se la utilizó para modificar una mezcla de almidón y alcohol polivinílico (PVA) con alto contenido de almidón (70% en peso). Se prepararon películas, como sistema modelo de recubrimientos, por casting de las dispersiones acuosas de almidón gelatinizado, PVA y PU. Se ensayaron las formulaciones Almidón:PVA:PU en relación 70:30:0, 70:25:5, 70:20:10 y 70:15:15. El efecto de la relación de cantidad PVA/PU en la morfología, la miscibilidad y las propiedades físicas de los materiales resultantes se investigó mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido modulada (DSCm), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), rayos X (DRX), medición de propiedades mecánicas y permeabilidad al vapor de agua (WVP). Los resultados muestran que los componentes de la mezcla almidón/PVA/PU se relacionan a nivel molecular formando sistemas sin separación de fases. La interacción de los enlaces puente de hidrógeno entre el almidón/PVA y el PU juega un rol clave en la mejora de la calidad del material. La incorporación de PU en la matriz conduce a una mejora de las propiedades mecánicas, obteniéndose películas con menor módulo elástico. Las propiedades de barrera también presentan una mejora ya que la WVP de las películas de almidón/PVA 70/30 y almidón/PVA/PU con diferentes relaciones PVA/PU es de alrededor de $0,08 (\pm 0,02) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, mientras que para películas de almidón gelatinizado este valor es mucho mayor ($17,66 (\pm 2,97) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$).

Palabras clave: almidón, PVA, poliuretano, polímeros biodegradables

Keywords: starch, PVA, polyurethane, biodegradable polymers

1. Introducción

Hoy en día hay una tendencia creciente de utilizar polímeros naturales por las características de ser renovables, biocompatibles, biodegradables y en muchos casos económicamente viables. En particular los almidones provenientes de diferentes fuentes han sido empleados para elaborar recubrimientos para alimentos. Sin embargo requieren de la adición de plastificantes para reducir la rigidez y tendencia al agrietado. Una práctica común es la incorporación de glicerol o alcohol polivinílico (PVA) o combinaciones de ellos [1,2]. Sin embargo la plastificación por glicerol es temporaria y puede migrar hacia el alimento. El PVA es un polímero de amplio uso en la industria por ser no-tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable con resistencia química y propiedades físicas excelentes. La plastificación empleando PVA como único plastificante requiere de la incorporación de cantidades importantes, que supera en algunos casos el 50% p/p. Algunos polímeros de alto peso molecular pueden actuar también como plastificantes,

ya que por su baja movilidad se reduce el proceso de migración [3].

Es por esto que en este trabajo se reemplaza parte del PVA por un poliuretano de muy baja temperatura de transición vítrea, de tal manera que pueda actuar como plastificante en pequeñas cantidades y lograr películas conteniendo como mínimo 70% p/p de almidón. Las películas obtenidas se proponen como recubrimiento para alimentos, por lo cual interesan particularmente ciertas propiedades que se presentan a continuación.

2. Metodología

2.1. Materiales

Se empleó almidón de maíz (Maizena, Unilever, Argentina), PVA (PM 13.000-23.000, 98% hidrolizado, Sigma-Aldrich, Argentina) y un poliuretano sintetizado a base de diisocianato de difenilmetano hidrogenado (H_{12} MDI, Desmodur W, Bayer) y polipropilenglicol, M_n 2000 (PPG 2000, Voranol 2120, Dow).

2. 2. Métodos

2. 2. 1. Preparación de las dispersiones acuosas y películas

La dispersión de almidón gelatinizado se preparó a partir de almidón en polvo al 3% en agua a 90°C durante 1 hora con agitación magnética.

La dispersión acuosa de poliuretano se sintetizó siguiendo la técnica del prepolímero [4], empleando en este caso un polioli de peso molecular 2000 (PPG2000).

El PVA se disolvió en agua a 90 °C durante 24 horas con agitación magnética.

A la dispersión acuosa de poliuretano se le adicionó mediante goteo constante, la solución acuosa de PVA y la dispersión de almidón. La dispersión obtenida se dejó agitando por 30 minutos. Las dispersiones acuosas fueron depositadas en placas niveladas de Teflon® y se dejó evaporar el agua a 25°C. La película así formada se retiró y cortó para los diferentes ensayos.

Las películas fueron preparadas conteniendo 70% p/p de almidón y 30% p/p de los polímeros plastificantes PVA y PU en relaciones variables. En este trabajo se discuten los resultados de los sistemas (Almidón/PVA/PU): 70:25:05; 70:20:10 y 70:15:15.

2. 2. 2. Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de transmisión y ATR fueron tomados con un espectrofotómetro Nicolet 380, entre 4000 y 650 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 barridos. Los espectros de ATR fueron corregidos acordemente.

2. 2. 3. Calorimetría diferencial de barrido modulada

Las curvas DSC modulada se obtuvieron empleando un calorímetro DSC Q 200 con N₂ como gas de purga con un caudal de 30 ml.min⁻¹, una velocidad de calentamiento de 2,5°C.min⁻¹, una modulación sinusoidal con amplitud de 1°C y un período de 60 s. El rango de temperatura fue de temperatura ambiente a 150°C. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron empleando el punto de inflexión en la señal de flujo de calor reversible (FCR).

2. 2. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de los materiales se llevó a cabo con un equipo Shimadzu TGA-50. Los estudios se realizaron en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 30°C.min⁻¹ desde 20°C hasta 550°C, bajo una atmósfera inerte de N₂ con un caudal de 30 ml.min⁻¹. Se determinó la temperatura inicial de descomposición (TDI) y el porcentaje de agua residual y masa remanente a 540 °C.

2. 2. 5. Propiedades mecánicas de tracción

Para este ensayo se utilizaron muestras de películas de 6 mm x 30 mm. Se analizaron los perfiles de las curvas de tensión-deformación obtenidos con un equipo de análisis mecánico dinámico DMA TA Instruments-Q800 (New Castle, DE, USA), equipado con pinzas de tensión. Uno de los extremos estaba unido a una pinza móvil mientras que el otro extremo se mantuvo fijo. Se trabajó a 25°C, con una precarga

de 2 N y una rampa constante de fuerza de 0,9 N.min⁻¹ que fue aplicada hasta la ruptura del film.

Al menos se registraron cinco replicados de cada muestra estudiada.

Según Mancini *et al.* [5] y Del Nobile *et al.* [6], el modelo matemático capaz de describir la curva de tensión-deformación completa es:

$$\sigma_T = E_C \varepsilon_T e^{\varepsilon_T K} \quad (1)$$

donde ε_T y σ_T (MPa) son la deformación verdadera y la tensión verdadera, E_C (MPa) es el modulo elástico (la tangente de la curva tensión-deformación en el origen), y K es una constante utilizada como parámetro de ajuste.

2. 2. 6. Permeabilidad al vapor de agua

El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas fue determinado gravimétricamente a 13°C según el método de ensayo ASTM E96-95 (Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials), utilizando celdas con una superficie libre para el pasaje del vapor de 18,85 cm². En el interior de las celdas se utilizó como desecante sílica gel. Las celdas fueron colocadas dentro de un desecador mantenido una humedad relativa constante de aproximadamente 80%. Las celdas, una vez alcanzado el equilibrio, fueron pesadas diariamente, con balanza analítica durante siete días.

2. 2. 7. Análisis de difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X de las películas se realizó un equipo PANalytical, modelo X'Pert PRO. Las muestras fueron irradiadas con radiación Cu K α de 1,5403 Å usando 40 mA y 40 kV. Los difractogramas se obtuvieron en el rango de 3-40°/2 θ con una velocidad de barrido de 0,0044°/s.

3. Resultados y Discusión

3. 1. Espectroscopia FT-IR

El espectro del almidón muestra bandas típicas por debajo de los 1500 cm⁻¹ (no mostrado), en donde las vibraciones de las moléculas de glucosa dominan [7]. Estas bandas se atribuyen a la contribución de tres modos de vibración principales: stretching C-O, deformación C-O-H y bending.

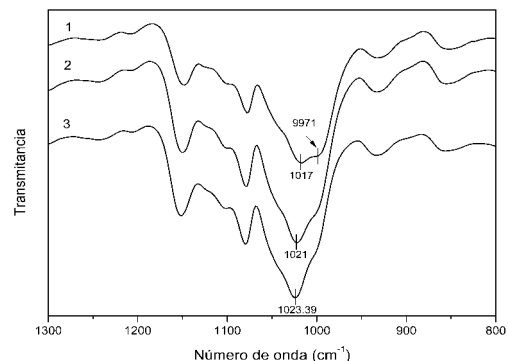


Figura 1. Espectros FTIR de películas almidón/PVA 70/30 (1), almidón/PVA/PU 70/25/5 (2) y almidón/PVA/PU 70/15/15 (3) en la región de la banda de C-O.

En la región C-O hay un incremento de la intensidad de la banda a 1022 cm^{-1} lo que indica una zona de características más amorfas y evidencia la plastificación de las mezclas cuando se incluye PU (ver propiedades mecánicas), lo cual refuerza la teoría de que las cadenas de PU modifican las propiedades de los enlaces de hidrógeno (Fig. 1).

Los cambios de intensidad y posición de las bandas de los espectros FTIR observados sugieren que existen interacciones de las cadenas de PU con los grupos -OH del almidón y del PVA, lo que contribuye a la miscibilidad de los componentes de la mezcla [8].

3. 2. Calorimetría diferencial de barrido modulada

La curva de flujo de calor reversible (FCR) de la mezcla almidón/PVA presenta dos transiciones vítreas (T_g) a 79 °C y 56 °C (flechas en Fig. 2 curva (a)) que corresponden a almidón puro [9] y PVA [10]. El comportamiento térmico de mezclas sin plastificar de almidón y PVA con diferentes composiciones fue descrito por Moneam *et al.* [11] utilizando DSC convencional, encontrando solo una T_g cercana a la del almidón, por lo que se sugiere la existencia de compatibilidad. Sin embargo, en nuestro caso, utilizando mDSC, se logró una mayor sensibilidad y resolución que con DSC convencional, encontrando además de la T_g mencionada por Moneam *et al.* [11] una segunda T_g más débil cercana a la del PVA, lo que indicaría una miscibilidad limitada de los componentes.

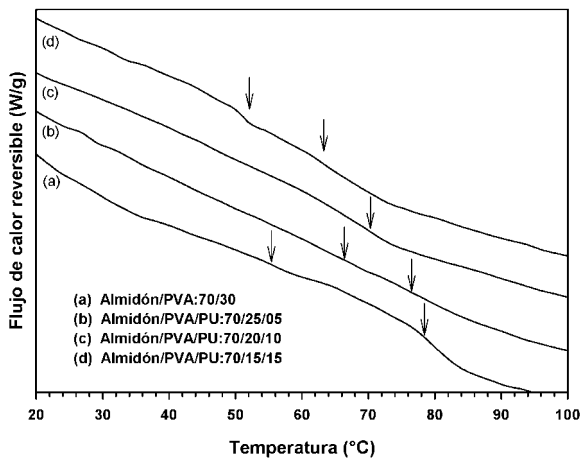


Figura 2. Flujo de calor reversible para las películas de diferentes composiciones.

La curva para 70/25/5 muestra dos señales débiles alrededor de 77 °C y 65 °C , relacionadas con la T_g del almidón, pero no se observa ninguna señal asociada al PVA. Las cadenas de poliuretano (PU) podrían provocar la ruptura de los enlaces entre el almidón y el PVA, y la formación a su vez de nuevos enlaces que llevarían a una mayor compatibilidad entre las fases de almidón y PVA debido a la gran movilidad de las cadenas de PU.

Cuando se agrega 10 % p/p de PU, aparece una T_g centrada en 70 °C con un hombro a 65 °C . Las curvas 70/15/15 muestran también una transición centrada en 64 °C y otra a 51 °C . Estos resultados indicarían que las

cadenas de PU están modificando las interacciones y plastificado efectivamente las mezclas.

3. 3. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Tabla 1 muestra el agua residual, la temperatura inicial de descomposición (TDI) y el residuo final a 540 °C . Puede observarse que al reemplazar parte del PVA por PU, hay un ligero descenso en el agua residual, debido a la baja hidrofiliidad del PU. Un comportamiento similar fue observado por Lu *et al.* [12]. La TDI y el residuo a 540 °C se mantienen prácticamente constantes dentro del error experimental.

Tabla 1. Agua residual, temperatura inicial de descomposición (TDI) y residuo final a 540 °C para los sistemas estudiados.

Composición de películas	Agua residual (% p/p)	TDI ($^{\circ}\text{C}$)*	Residuo [#] (% p/p)
70/30	10,1	235,5	14,5
70/25/5	9,8	240,0	17,2
70/20/10	8,7	236,0	15,3
70/15/15	8,5	236,5	15,4

*IDT: luego de perder el agua residual

#Residuo a 540 °C .

3. 4. Propiedades mecánicas de tracción

La relación entre tensión y deformación, que corresponde al módulo elástico, se ve afectada por un término exponencial que actúa como un factor de amortiguación [6]. El parámetro E_c (Ec. 1) puede ser estimado, lo que permite caracterizar la región elástica de las curvas. El ajuste obtenido para todos los casos fue satisfactorio.

Las películas de Almidón/PVA 70/30 mostraron un valor de tensión a 25 °C de alrededor de 20 MPa. La incorporación de PU disminuyó ligeramente la tensión máxima como era de esperar.

La Fig. 3 muestra el módulo elástico (E_c) obtenido a partir de la Ec. 1 para todas las muestras ensayadas a 25 °C . La incorporación de PU disminuye los valores de E_c , indicando nuevamente que este componente actúa como un plastificante efectivo.

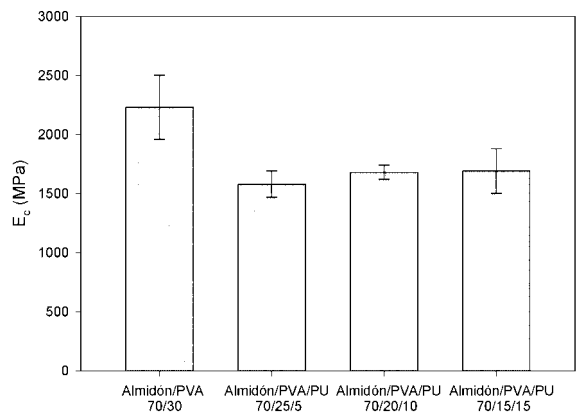


Figura 3. Módulo elástico, E_c , de películas almidón/PVA 70/30 y almidón/PVA/PU con composiciones: 70/25/5, 70/20/10 y 70/15/15.

3. 5. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La permeabilidad al vapor de agua de todas las películas se encuentra alrededor de $0,08 (\pm 0,02) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Este valor es mucho menor que el informado por García *et al.* [13] para almidón puro gelatinizado ($17,66 \pm 2,97) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. El agregado de PVA (y PU) genera un camino tortuoso para las moléculas de agua que intentan hacerse camino, como han reportado otros autores [14].

El PU preparado en este trabajo es un polímero de base acuosa, y por lo tanto hidrofílico al igual que el almidón. El hecho de reemplazar el 30% de las mezclas por PVA o una mezcla de PVA/PU no genera grandes cambios en la hidrofiliidad del sistema y los valores de WVP se mantienen en valores similares.

3. 6. Análisis de difracción de rayos-X.

Los espectros de difracción de rayos-X (XRD) de las mezclas preparadas en este trabajo se muestran en la Fig. 4.

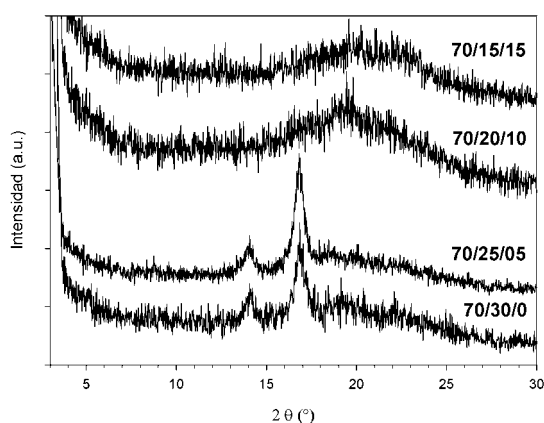


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para películas almidón/PVA/PU.

En el almidón gelatinizado las cadenas glucosídicas están mayormente en estado amorfo (baja cristalinidad) y los patrones de difracción de rayos-X muestran altos niveles de ruido [15]. Según Wu *et al.* [16], los espectros XRD del almidón de maíz presentan picos a $14,88; 17,08; 17,98; 19,98$ y $22,78^\circ$. Los espectros para las mezclas almidón/PVA:70/30 y almidón/PVA/PU:70/25/5 muestran picos a 14° y 17° aproximadamente, pero los espectros para almidón/PVA/PU:70/20/10 y almidón/PVA/PU:70/15/15 no muestran picos, lo que indicaría cambios en la cristalinidad y/o en la estructura al aumentar el contenido de PU.

4. Conclusiones

El agregado de pequeñas cantidades de PU (menos de 15 % en peso), cambia significativamente las propiedades de la mezcla de almidón gelatinizado y PVA debido a las interacciones de los tres componentes a través de enlaces puente de hidrógeno. Las mezclas resultantes dan películas con una fase continua y mejores propiedades físicas. Los estudios de difracción de rayos-X muestran que la cristalinidad de las mezclas disminuye a partir de la incorporación de PU del 10% en peso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la CIC, CONICET y a la ANPCyT (PICT 2011- 0238) por el apoyo económico.

Referencias

- [1] R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G. B. Christie, G. T. Lonergan. *Polym. Test.* **23** (2004), 17-27.
- [2] M. A. Khan, S. K. Bhattacharia, M. A. Kader, K. Bahari. *Carbohydr. Polym.* **63** (2006), 500-506.
- [3] G. A. Pedersen, L. K. Jensen, A. Fankhauser, S. Biedermann, J. H. Petersen, B. Fabech. *Food Adit. Contam.* **25** (2008), 503-510.
- [4] O. R. Pardini, J. I. Amalvy. *J. Appl. Polym. Sci.* **107** (2008), 1207-1214.
- [5] M. Mancini, M. Moresi, R. Rancini. *J. Food Eng.* **39** (1999), 369-378.
- [6] M. A. Del Nobile, S. Chillo, A. Mentana, A. Baiano. *J. Food Eng.* **78** (2007), 978-98.
- [7] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman. *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002), 3912-3918.
- [8] M. F. Benmerad, S. Djadoun, Z. A. Alothman, T. Aouak. *J. Appl. Polym. Sci.* **119** (2011), 173-182.
- [9] Z. Zhong, S. X. Sun. *J. Food Eng.* **69** (2005), 453-459.
- [10] T. M. C. Maria, R. A. de Carvalho, P. J. A. Sobral, A. M. B. Q. Habitante, J. Solorza-Feria. *J. Food Eng.* **87** (2008), 191-199.
- [11] Y. K. A. Moneam, H. A. A. Sakr, H. E. Ali, S. A. Khalil, A. W. M. El-Naggar. *Int. J. ChemTech. Res.* **6** (2014), 2583-2597.
- [12] Y. Lu, L. Tighzert, F. Berzin, S. Rondot. *Carbohydr. Polym.* **61** (2005), 174-182.
- [13] M. A. García, A. Pinotti, M. N. Martino, N. E. Zaritzky, *Edible Films and Coatings for Food Applications*. M. E. Embuscado, K. C. Huber (eds.), 1ra edición (2009), 169-209.
- [14] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, A. A. Entezami. *Industrial Crops Prod.* **33** (2010), 229-235.
- [15] K. Frost, D. Kaminski, G. Kirwan, E. Lascaris, R. Shanks. *Carbohydr. Polym.* **78** (2009), 543-548.
- [16] Y. P. Wu, M. Q. Ji, Q. Qi, Y. Q. Wang, L. Q. Zhang. *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004), 565-570.



Desarrollo de películas a partir de nanocompuestos polipropileno/talco para liberación controlada de agentes antimicrobianos

C. Genovese

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.

constanzagenovese@hotmail.es

Directora: L. Castillo

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

Grupo Colaborador: Y. Alonso, S. Barbosa

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

El envasado cumple un rol primordial en la protección y la preservación de diferentes productos. Particularmente, los envases flexibles ganan mercado porque permiten su aplicación a distintos tipos de productos, ofreciendo múltiples capacidades. La incorporación de actividad antimicrobiana en la formulación de envases flexibles es muy importante en la preservación de productos frescos, sumado al incremento de barrera a gases que regulen la respiración del producto. Uno de los materiales más usados en envases flexibles es el polipropileno (PP) dado que presenta buenas propiedades finales, fácil procesamiento y relativo bajo costo. Sin embargo, debido a su elevada inercia química, la inclusión de agentes antimicrobianos es muy difícil. Una de las alternativas para superar esta deficiencia es incorporar nanopartículas minerales al PP para que actúen como absorbentes del agente antimicrobiano y lo liberen controladamente por difusión hacia el producto. Un agente antimicrobiano muy utilizado son los aceites esenciales como es el caso del limoneno. Así, el objetivo de este trabajo es estudiar la liberación controlada de limoneno en películas nanocompuestas sopladas a escala banco de PP conteniendo distintas concentraciones de talco (0, 1 y 5 % p/p). La liberación de limoneno se evaluó utilizando gravimetría, termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. El limoneno fue retenido en las películas de nanocompuesto durante un tiempo más prolongado en comparación con el del PP. Además, se observó que el incremento del contenido de talco en la película favoreció la retención del aroma.

Palabras clave: nanocompuestos polipropileno/talco, películas, agente antimicrobiano, liberación de limoneno.

Keywords: polypropylene/talc nanocomposites, films, antimicrobial agent, limonene release.

1. Introducción

Las funciones básicas de los envases para alimentos tradicionalmente estuvieron asociadas a la protección, contención y seguridad durante el transporte de los mismos. Sin embargo, con la finalidad de cubrir las necesidades de consumidores cada vez más demandantes, otras propiedades adicionales han sido incorporadas a los envases. En tal sentido, la innovación en el envasado de alimentos en los últimos años se ha enfocado hacia el desarrollo de nuevas tecnologías que aporten un beneficio complementario a la funcionalidad de los envases. Entre estos desarrollos emergentes se encuentran los envases activos e inteligentes [1]. Particularmente, un envase activo es considerado como un sistema que interactúa con el producto, permitiendo extender su vida de estantería y manteniendo la calidad nutricional y microbiológica, sin el detrimento de sus atributos sensoriales [2].

Una de las tecnologías de envasado activo más estudiadas es la incorporación de agentes antimicrobianos en el envase para evitar el crecimiento indeseable de microorganismos en la superficie del alimento [3]. Su funcionalidad radica en

la liberación de los componentes activos a través del envase hacia el alimento, teniendo mayor efectividad que si se le incorporaran estos agentes al producto debido al control de la migración de los mismos [4].

Los materiales más empleados en el desarrollo de envases activos son los polímeros debido a su peso liviano, diversidad de estructuras y diseños, relativo bajo costo y propiedades finales que pueden adaptarse a requerimientos específicos. Además, el fácil procesamiento de los polímeros favorece la incorporación in situ de aditivos como agentes antimicrobianos [5,6]. Durante las últimas décadas, el desarrollo de estos envases activos a partir de poliolefinas ha sido muy estudiado. Sin embargo, existen pocos trabajos que reporten la funcionalidad de envases desarrollados a partir de películas de nanocompuestos particulados en lo que respecta a la liberación de agentes antimicrobianos. En tal sentido, la presencia de las nanopartículas incrementaría la retención y retardaría la liberación del agente antimicrobiano hacia el producto, permitiendo un mayor tiempo de conservación de los alimentos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la liberación de un agente antimicrobiano en películas de

nanocompuestos polipropileno/talco. Como componente activo se empleó aceite esencial de limón, reconocido por sus propiedades antimicrobianas [7,8]. Se evaluó la influencia de la presencia y contenido de talco sobre la retención del agente para películas sopladas con distintas concentraciones de partículas minerales (0, 1 y 5 % p/p). El proceso de liberación del agente antimicrobiano se estudió utilizando tres técnicas independientes y complementarias como gravimetría, termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

2. Metodología

2.1. Materiales

Se emplearon películas de nanocompuestos de base polipropileno con partículas de talco, que fueron previamente sopladas a escala banco (ancho plano: 30 cm y espesor promedio: 70 μm). La muestra de talco, denominada A10, es de origen australiano y se incorporó en las películas en distintas concentraciones (0, 1 y 5% p/p). Como agente antimicrobiano se utilizó aceite esencial de limón proveniente de la provincia de Tucumán que fue obtenido por prensado en frío de limones de la zona.

2.2. Caracterización de las películas

La dispersión y distribución de las partículas de talco en las películas de los nanocompuestos se observó en un microscopio electrónico de barrido LEO Modelo EVO 40xVP. Las superficies de las muestras fueron cubiertas con una capa de oro para poder ser examinadas. El grado de cristalinidad de la matriz en las películas se determinó mediante Difracción de Rayos X (XRD) en un difractor Philips PW1710, provisto de un tubo, ánodo de cobre y un detector, operando a 45 kV y 30 mA desde 3 a 60°. El grado de cristalinidad de cada película se determinó como la relación del área de los picos (sin considerar los correspondientes al talco) y el área total del espectro.

2.3. Ensayos de liberación del agente antimicrobiano

A partir de las películas sopladas de PP/talco se cortaron probetas rectangulares (1,5 x 3 cm) y se sumergieron en recipientes cerrados conteniendo el aceite esencial de limón durante 7 días, tiempo en el cual se alcanza la saturación de la película. Por otra parte, se estudió la liberación del limoneno en pastillas prensadas de talco puro, sobre las cuales se vertieron gotas de aceite hasta alcanzar la saturación.

2.3.1. Gravimetría

Se registró el peso de las películas y de las pastillas de talco en intervalos de 1 minuto en una balanza digital de alta precisión a temperatura ambiente. Con los datos recolectados se calculó la fracción másica de limoneno en la película (M_t/M_0 , M_t : masa de aceite en tiempo t , M_0 : masa de aceite inicial -saturación-).

2.3.2. Termogravimetría

La pérdida de masa en el tiempo de las películas y de las pastillas de talco se determinó a temperatura ambiente en una balanza TA Instruments (Discovery

Series), haciendo circular una corriente de O_2 . A partir de estos datos, se calculó la fracción másica de limoneno presente en la película.

2.3.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los espectros fueron adquiridos en un espectrómetro Nicolet 520-FTIR a través del programa OMNIC 8. Esta técnica pudo emplearse sólo en el caso de las películas debido a que las pastillas de talco son opacas al haz infrarrojo transmitido. La liberación del aceite esencial se estudió a través de la evolución en el tiempo de la absorbancia correspondiente a la banda de limoneno ubicada a 888 cm^{-1} . Posteriormente, la fracción másica de limoneno presente en las películas se asoció con la relación de absorbancias A_t/A_0 donde A_t y A_0 es la absorbancia en tiempo t y en el tiempo inicial, respectivamente.

3. Resultados

La liberación de agentes antimicrobianos desde películas poliméricas semicristalinas está determinada por la presencia de obstáculos que impiden la difusión del agente activo a través de la matriz, como es la barrera física que ejercen los cristales del polímero. En el caso de las películas a partir de nanocompuestos particulados, se suma un impedimento adicional, atribuido a la presencia de las partículas. Por lo tanto, el estudio de la influencia de las mismas sobre la liberación del agente antimicrobiano requiere del análisis de la estructura y morfología de las películas de nanocompuestos. Para ello, se analizó el grado de cristalinidad y la disposición de las partículas de talco en la matriz a base de polipropileno.

La Tabla 1 presenta los valores del grado de cristalinidad (X_c) para todas las películas formuladas. A partir de la comparación de estos valores, se observa que el talco induce un incremento del valor X_c de la matriz. En tal sentido, las partículas minerales actúan como agentes nucleantes, induciendo la formación de cristales de polipropileno. Cuando la concentración de talco en la película es del 5% p/p, se produce un incremento del 18% en el grado de cristalinidad.

Tabla 1. Grado de cristalinidad obtenido a partir de XRD para las películas sopladas.

Muestra	X_c (%)
PP	45,9
PP + 1% A10	51,6
PP + 5% A10	54,2

Por otra parte, la caracterización morfológica de las películas desarrolladas complementa el análisis del efecto de las partículas sobre la liberación del limoneno. En la Fig. 1 se presentan las micrografías SEM de las superficies de fractura correspondientes a las películas conteniendo 0, 1 y 5% de talco. En la Fig. 1a, correspondiente a la película de PP, puede observarse una superficie transversal uniforme. En cambio, en el caso de las películas de

nanocompuestos (Fig. 1b y 1c), se detecta la presencia de las partículas distribuidas de manera homogénea en la matriz polimérica.

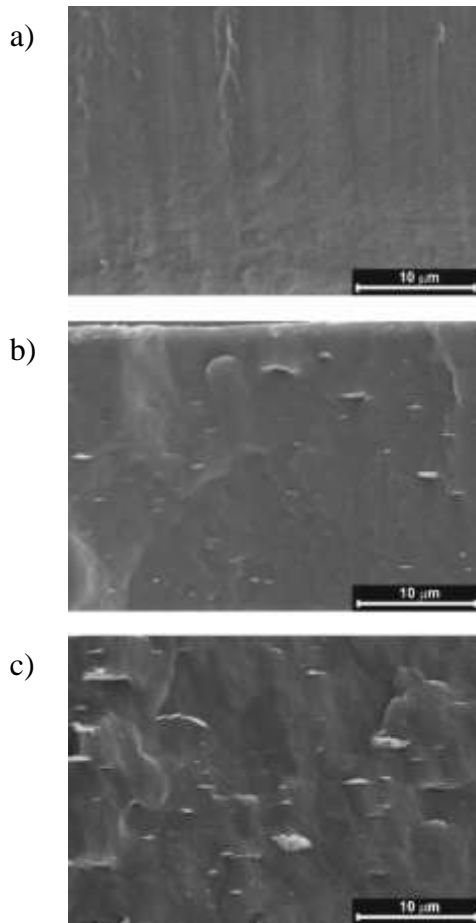


Figura 1. Micrografías SEM (5000X) de las películas con: a) 0 %, b) 1 % y c) 5 % de talco.

La liberación del agente antimicrobiano se evaluó a partir de ensayos de desorción del limoneno desde las películas y empleando tres técnicas de caracterización. La Fig. 2 presenta las curvas correspondientes a la fracción másica del agente antimicrobiano en las películas en función del tiempo para todas las formulaciones desarrolladas como así también para las pastillas de talco. Se puede observar que las curvas de desorción del limoneno en las películas de nanocompuestos, particularmente las que contienen 5 % p/p de talco, se encuentran por encima de la correspondiente al PP puro. En el caso de aquellas que fueron formuladas con un 1% no se observa diferencia alguna con respecto a la curva del PP, a excepción de cuando se analiza el proceso por gravimetría. Este comportamiento puede deberse a la baja concentración de talco en la película, por lo que el fenómeno de desorción es dominado por el comportamiento del limoneno en el PP.

Las pastillas de talco presentan la mayor retención del limoneno, diferenciándose notablemente de las curvas correspondientes a las películas en los tiempos intermedios (25-100 min). Este resultado concuerda con el carácter absorbente del talco, reforzando la hipótesis inicial de incorporar partículas de talco a las películas de base polipropileno con el fin de retardar y controlar la liberación del agente antimicrobiano.

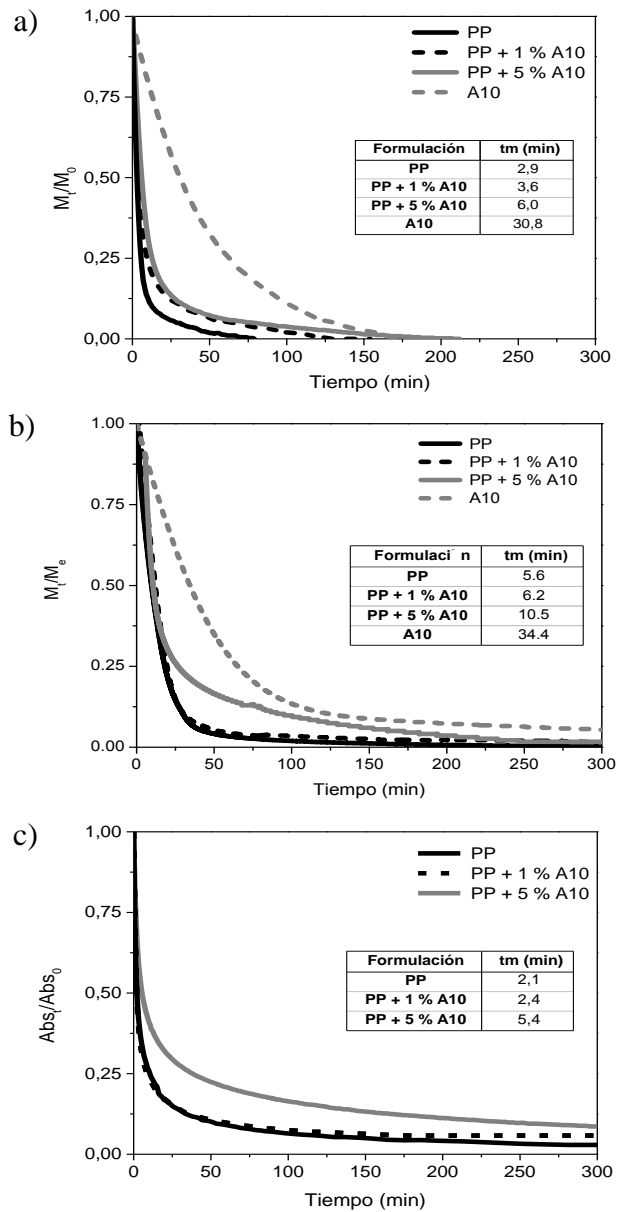


Figura 2. Fracción másica de limoneno en las películas sopladas (0, 1 y 5% de talco) y en la pastilla de talco determinada por: a) gravimetría, b) termogravimetría y c) espectroscopía infrarroja.

Al comparar las tres gráficas presentadas en la Fig. 2, es posible notar que la forma de las curvas de desorción de limoneno correspondientes tanto a las películas sopladas como a las pastillas de talco presentan diferencias dependiendo de la técnica empleada. Estas discrepancias están asociadas a las características y condiciones de operación intrínsecas de los métodos utilizados para estudiar el proceso de desorción del aceite esencial. Una de estas diferencias es el área expuesta a la difusión en cada una de las técnicas empleadas. Para el seguimiento gravimétrico, la muestra utilizada fue una probeta rectangular (1,5 x 3 cm), en tanto que para la determinación termogravimétrica se cortaron pequeños trozos de película, apilados unos encima de otros, para poder introducirlos en el interior de la cápsula. Mientras que para FTIR, el área expuesta es

un círculo de 1,3 cm de diámetro. Comparando las curvas por gravimetría y termogravimetría (Fig. 2a y 2b), puede observarse que la difusión del limoneno es mayor en el primer caso. La razón de este comportamiento está asociada a que la desorción estaría retardada debido a la resistencia que oponen los pedazos de película apilados en la cápsula de la balanza termogravimétrica. Otro de los factores que afecta la desorción del aceite es la circulación de corrientes gaseosas en los equipos empleados, tal es el caso del espectrómetro y de la balanza termogravimétrica. En el caso de la espectroscopía infrarroja existe una circulación de aire seco (8300 mL/min) por el interior de la cámara del equipo. De esta manera, la difusión tiende a ser forzada y, por ende, este proceso es más rápido que en el caso de la gravimetría, evidenciándose en las pendientes de las curvas (Fig. 2a y 2c, respectivamente). Sin embargo, los valores obtenidos mediante termogravimetría muestran una velocidad de desorción menor que los obtenidos mediante FTIR (Fig. 2b y 2c, respectivamente). Este comportamiento podría atribuirse a que dado que el caudal de la corriente es muy bajo (25 mL/min), la cámara se satura con el vapor del aceite, haciendo más lento el proceso de difusión.

Independientemente de la técnica empleada, los resultados obtenidos ponen en evidencia que la presencia de las partículas de talco en las películas sopladadas retarda el proceso de liberación del agente antimicrobiano. Este comportamiento concuerda también con los valores de tiempo medio de desorción t_m , calculados para cada película y técnica, que representa el tiempo en el que se desorbe la mitad de la masa total de limoneno. Los valores resultantes se incluyen en las curvas de desorción de la Fig. 2.

Mediante el análisis de las curvas y los tiempos medios de desorción, se observa que la presencia de talco retarda la liberación del agente antimicrobiano, lo cual se pone de manifiesto en las tres técnicas empleadas. Además, los datos recolectados muestran que la retención del limoneno en las películas se incrementa con la concentración de partículas, evidenciando el mayor valor para el caso de la pastilla de talco. Estas partículas minerales actúan como "retenes físicos" del agente antimicrobiano, debido principalmente a sus buenas propiedades de absorción de aceites. La morfología laminar y la superficie organofílica son las responsables de su elevada absorción. En lo que respecta al proceso de difusión, la movilidad de las moléculas del limoneno se ve afectada por la presencia de las partículas, incrementando la tortuosidad y por ende disminuyendo la difusión, tal como puede observarse en las micrografías SEM de las películas de los nanocompuestos (Fig. 1). Además, otro impedimento para la desorción del aceite es el incremento en el grado de cristalinidad inducido por las partículas de talco en la matriz de PP (Tabla 1). De esta manera, se corrobora que, tanto la presencia de las partículas como la de los cristales en la matriz, incrementan la trayectoria de las moléculas a través de la película, lo

que favorece a una liberación controlada y prolongada del agente microbiano.

Conclusiones

En este trabajo se evaluó la influencia de la presencia y contenido de talco sobre la retención de un agente antimicrobiano en películas sopladadas de base polipropileno. La liberación del agente activo se evaluó a partir de ensayos de desorción de limoneno desde las películas, empleando gravimetría, termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Las películas de nanocompuestos fueron capaces de retener una mayor cantidad del agente antimicrobiano por un tiempo más prolongado que la de PP puro. La presencia de talco actuó como "retén" del agente por sí mismo y por la obstaculización de la difusión del limoneno que provoca debido a la disposición de las partículas en la matriz polimérica y al incremento de cristalinidad que produce en el PP. Con el incremento de la concentración de talco en las películas, se observó una mayor retención del agente antimicrobiano. De esta manera, se podría alcanzar una liberación controlada y prolongada del limoneno en las películas de nanocompuestos, variando el contenido de talco, lo que sería de gran utilidad para el mercado de envasado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS), por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] P. Suppakul, J. Mitz, K. Sonneveld, S. W. Bigger. *J. Food Sci.* **68** (2003), 408-420.
- [2] M. Ozdemir, J. D. Floros. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **44** (2010), 185-193.
- [3] L. Vermeiren, F. Devlieghere, J. Debevere. *Food Additives and Contaminants* **19** (2002), 163-171.
- [4] M. Jokar, R. A. Rahman, N. Ibrahim, L. C. Abdulah, C. P. Tan. *Food Bioprocess Technol.* **10** (2009), 329-338.
- [5] K. Marsh, B. Bugusu. *J. Food Sci.* **72** (2007), 39-55.
- [6] S. Ebnesajjad, *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications*. Elsevier (2012).
- [7] K. A. Hammer, C. F. Carson, T. V. Riley. *J Appl Microbiol.* **86** (1999), 985-990.
- [8] D. Kalemba, A. Kunicka. *Curr. Med. Chem.* **10** (2003), 813-829.



Adhesivos basados en proteína de soja modificada con glutaraldehído

I. Solaberrieta

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina

nachosolaberrieta@hotmail.com

Director: P. Stefani

Grupo Colaborador: E. Ciannamea, J. Martucci, R. Ruseckaite

División Ecomateriales – Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción

Resumen

Se desarrollaron adhesivos a partir de concentrado de proteína de soja como una alternativa económica y ecológica a los adhesivos comerciales sintéticos utilizados comúnmente para uniones de madera encoladas. Se modificó químicamente la proteína con diferentes contenidos de glutaraldehído a fin de incrementar su fuerza de adhesión y durabilidad. Se evaluó el efecto del tratamiento químico sobre el comportamiento reológico del adhesivo. Se estudió la capacidad de mojado del adhesivo midiendo el ángulo de contacto en función del tiempo sobre un sustrato de madera de *eucalyptus grandis* con rugosidad superficial controlada. Se prepararon uniones encoladas colocando el adhesivo sobre dos placas de madera previamente acondicionada en ambiente normalizado (20 °C, 65% HR). Las muestras fueron luego prensadas a 140 °C y una presión de 1 MPa durante 10 min y acondicionadas nuevamente en ambiente normalizado. Se evaluó la resistencia al corte por tracción en estado seco y húmedo de las uniones obtenidas según los procedimientos indicados de la norma IRAM 45054. Se observó que la resistencia de las uniones obtenidas mejoró levemente a medida que aumenta el contenido de glutaraldehído. Los resultados obtenidos fueron relacionados al comportamiento reológico y capacidad de mojado del adhesivo en función de la concentración del adhesivo.

Palabras clave: adhesivos, concentrado de proteína de soja, comportamiento reológico, comportamiento mecánico

Keywords: adhesives, soy protein concentrate, rheology, mechanical properties

1. Introducción

Los adhesivos basados en proteínas se presentan como una alternativa sostenible para el reemplazo de los adhesivos comerciales sintéticos derivados del petróleo que se utilizan comúnmente para la producción de contrachapados y tableros de partículas. En particular, la proteína de soja resulta de gran interés en Argentina, donde se producen grandes cantidades de esta materia prima. La proteína de soja es un producto secundario de la industria del aceite de soja y la proporción consumida directamente para nutrición humana y otros usos industriales es realmente pequeña en nuestro país, por lo que existe la necesidad de investigar nuevas aplicaciones de este producto [1-2]. La capacidad adhesiva de esta proteína es conocida desde hace tiempo [3], sin embargo su baja resistencia a la humedad sumada a la aparición de los adhesivos sintéticos de altas prestaciones y bajos costos relegó el uso de estos adhesivos naturales durante cinco décadas. La capacidad de adhesión de la proteína de soja depende fuertemente de su habilidad para dispersarse y desplegarse en solución, lo que provoca un incremento del área de contacto que favorece su interacción con los sustratos lignocelulósicos [4]. La dispersión puede lograrse mediante el uso de agentes químicos que pueden romper las uniones secundarias

de la estructura helicoidal de la proteína (desnaturalizarla) [3-5].

Otro aspecto fundamental para lograr una unión adecuada es la afinidad fisicoquímica entre el adhesivo y el sustrato. Los grupos polares de la proteína pueden establecer interacciones físicas y químicas con los grupos hidroxilo expuestos de los sustratos lignocelulósicos; al mismo tiempo el adhesivo de proteína de soja puede generar anclajes mecánicos penetrando en la microestructura porosa de la madera [4-6].

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar adhesivos a partir de concentrado de proteína de soja (SPC) con mejores propiedades mecánicas y resistencia a la humedad. Para ello se propuso la modificación química del SPC con glutaraldehído (GTA). El GTA ha sido empleado extensamente para inactivar, estabilizar e inmovilizar proteínas. Además es un conocido agente entrecruzante que puede reaccionar con distintos grupos nucleofílicos expuestos de la proteína generando entrecruzamientos [7]. Esta unión generada entre proteínas puede resultar en mejores propiedades mecánicas incrementando su fuerza adhesiva.

2. Metodología

2.1. Materiales

Se utilizó concentrado de proteína de soja en polvo (SPC Solcom S 110) provisto por Cordis S.A (Villa Luzuriaga, Buenos Aires, Argentina), con un tamaño de partícula promedio pasante a través de una malla 100 micrones y la siguiente composición media: 7% humedad, 69% proteína, 1% grasas, 3.5% fibras, 6% cenizas y aproximadamente 15% polisacáridos no almidonados. Para los tratamientos químicos se utilizaron reactivos de grado analítico: Hidróxido de sodio (NaOH, Anedra, Argentina) y glutaraldehído solución acuosa al 50% p/v (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO). Se utilizó madera de eucalyptus grandis seleccionada al azar de una forestación de 26 años de edad sembrada con semilla de origen sudafricano Transvaal cultivada en Virasoro, Provincia de Corrientes, Argentina.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparación de los adhesivos

Los adhesivos ASPC (en referencia al tratamiento alcalino) se obtuvieron dispersando SPC en una solución de NaOH (0.2% p/p) manteniendo constante la relación 1:10, bajo agitación a 500 rpm durante 120 minutos a temperatura ambiente. Alcanzado el tiempo de agitación, se agregaron diferentes cantidades de GTA para obtener distintos sistemas ASPC-GTA-x%, siendo x% el porcentaje en peso de agente modificador respecto a la masa seca de SPC. Se utilizaron bajos contenidos de glutaraldehído (0-1%, Tabla 1). Se dejó reaccionando el sistema por 60 min antes de realizar los distintos ensayos. Se obtuvo en todos los casos un valor de pH cercano a 10.

Tabla 1. Composición de los adhesivos ASPC-GTA-x%

ASPC-GTA-x%	SPC(g)	GTA(g)	NaOH(mL)
0.0	5.000	0.000	50.0
0.2	5.000	0.010	50.0
0.5	5.000	0.025	50.0
1.0	5.000	0.050	50.0

2.2.2. Viscosidad aparente

Se analizaron los cambios en la viscosidad aparente del adhesivo con un reómetro Anton-Paar MCR-301 (Anton Paar, Austria) utilizando la configuración de cilindros concéntricos. Cada sistema fue analizado por duplicado mediante un barrido en la velocidad de corte desde 0 a 1,000 s⁻¹ a una temperatura de 25 ± 0.1 °C.

2.2.3. Ángulo de contacto

El proceso de mojado de los adhesivos en la superficie de madera fue caracterizado midiendo el ángulo de contacto en modo dinámico, definido como el ángulo formado entre la superficie sólida y la recta tangente al perfil de la gota desde el punto de contacto con el sólido. Se utilizó un goniómetro estándar Ramé-Hart Model 250 y las mediciones se realizaron en aire a temperatura ambiente empleando la técnica *sessile drop*. Se colocó una gota de 5 µL de adhesivo sobre el sustrato de madera de rugosidad controlada y se tomaron imágenes del ángulo en intervalos de 0.3 s

hasta 90 s. Cada valor de ángulo de contacto fue determinado con un *software* específico de análisis de imágenes. La cámara del equipo fue dispuesta horizontalmente en la dirección paralela a las fibras de la madera. Se repitieron las mediciones seis veces y se utilizaron los valores promedio para el análisis.

2.2.4. Acondicionamiento de las placas de madera

Placas de madera de eucalyptus grandis de 150 x 150 x 5 mm³ fueron lijadas con papel de lija (grano 600) siguiendo la dirección de las fibras hasta obtener una rugosidad superficial uniforme. La rugosidad superficial de las placas fue determinada con un rugosímetro Taylor Hobson (Surtronic 3+ Model). Las placas se acondicionaron en una cámara de humedad y temperatura controlada durante al menos 7 días (65% HR; 20 ± 2 °C).

2.2.5. Preparación y ensayo de las uniones encoladas

Se dispersó adhesivo sobre una cara de cada placa de madera con un pincel, manteniendo constante el contenido de sólidos totales en 2.5 mg cm⁻² de adhesivo en base seca. Las placas impregnadas se mantuvieron 5 minutos a temperatura ambiente. Luego se colocaron dos maderas encoladas juntas y se las sometió a un ciclo de prensado de 10 minutos a 140 ± 2 °C bajo una presión de 1 MPa (EMS, Buenos Aires, Argentina). Las condiciones del ciclo de prensado fueron elegidas de acuerdo a trabajos previos [4-6, 8]. Las muestras encoladas se almacenaron bajo condiciones de temperatura y humedad normalizadas y posteriormente se confeccionaron las probetas para evaluar la resistencia mecánica de la junta. El área de pegado utilizada fue de 6 x 20 mm². La resistencia a la cizalladura de las uniones encoladas se evaluó con un equipo Instron Testing Machine (Buckinghamshire, England) empleando una velocidad de desplazamiento constante de 0.5 mm min⁻¹, de acuerdo a la norma IRAM 45055. De acuerdo a dicha norma se realizaron dos tratamientos previos al ensayo. Las muestras secas fueron acondicionadas 7 días en ambiente normalizado (65% HR; 20 ± 2 °C) y las muestras húmedas recibieron este mismo tratamiento seguido de 48 h de inmersión en agua destilada. Se registró la fuerza de rotura para los diferentes adhesivos y se analizó el porcentaje de fallo por madera magnificando la imagen con una lupa. Valores promedio de 10 ensayos fueron utilizados para el análisis.

3. Resultados y Discusión

3.1. Viscosidad aparente

Adhesivos de baja viscosidad pueden penetrar excesivamente en el lumen de la madera y reducir la cantidad de adhesivo presente en la línea de cola disminuyendo la *performance* mecánica de la unión. Contrariamente, adhesivos de muy elevada viscosidad penetran pobremente en el sustrato lignocelulósico lo que no favorece la adhesión física resultante del anclaje mecánico del adhesivo en la madera.

El comportamiento reológico de los adhesivos de proteína de soja cambia según el contenido de GTA

empleado. Se observa que la viscosidad aumenta a medida que se incrementa el contenido de GTA.

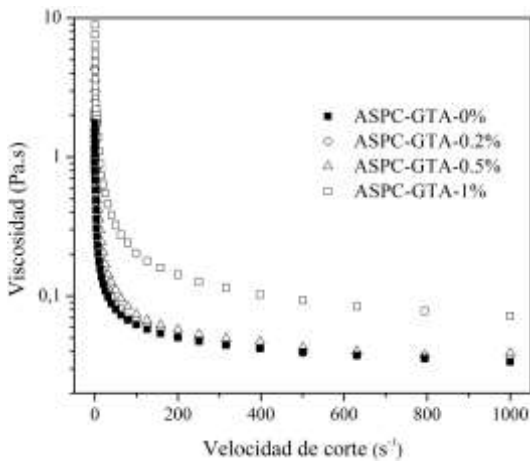


Figura 1. Viscosidad en función de la velocidad de corte para los adhesivos ASPC-GTA-x% estudiados.

Por otro lado, la Fig. 1 muestra que la viscosidad de los adhesivos disminuye con un incremento en la velocidad de corte. Es un caso de comportamiento reológico tipo *shear-thinning* que puede ser ajustado con el modelo de Herscher-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K \gamma^n \tag{1}$$

Siendo τ el esfuerzo de corte y γ la velocidad de corte. n y K son el índice de comportamiento de flujo y el índice de consistencia respectivamente. Graficando $\ln(\tau - \tau_0)$ vs $\ln \gamma$ pueden obtenerse los valores de n y K . El valor de la tensión de fluencia, τ_0 , se obtuvo previamente a partir de la ecuación de Casson:

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + (\eta_c \gamma)^{0.5} \tag{2}$$

donde η_c es la viscosidad de Casson [8]. La Fig. 2 muestra la evolución del esfuerzo de corte a medida que aumenta la velocidad de corte y la tabla 2 resume los parámetros que describen el comportamiento reológico de los distintos adhesivos.

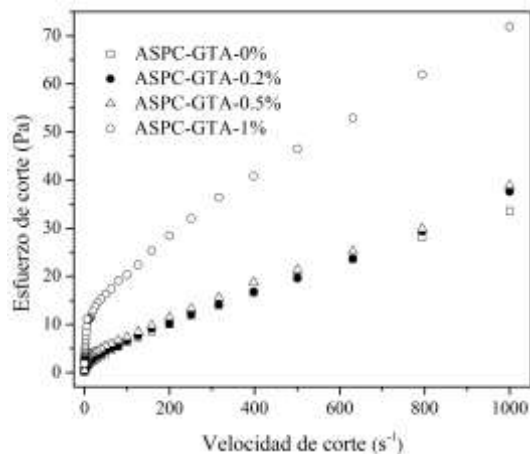


Figura 2. Esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte para los adhesivos ASPC-GTA-x% estudiados.

La reacción química entre el GTA y la proteína de soja genera algunos puntos de entrecruzamiento sin alcanzar la macrogelación del sistema. De esta manera se mantiene el carácter fluido de la suspensión y se explica el incremento en la viscosidad de las mezclas adhesivas con el aumento del contenido de GTA.

Tabla2. Propiedades reológicas de los adhesivos de proteína de soja en función de la concentración de GTA

ASPC-GTA-x%	$\tau_0(N m^{-2})$	n	K
0.0	0.68	0.7408	0.1890
0.2	0.96	0.7019	0.2379
0.5	1.56	0.7246	0.2219
1.0	7.52	0.6343	0.7470

3. 2. Ángulo de contacto

Inicialmente, el ángulo de contacto decrece rápidamente durante el proceso de mojado. Con el transcurso del tiempo el ángulo de contacto disminuye más lentamente hasta alcanzar un valor constante llamado ángulo de contacto de equilibrio. De este modo, la velocidad de cambio del ángulo de contacto es una medida de la penetración y esparcimiento del adhesivo sobre el sustrato. Es deseable un cierto grado de afinidad sustrato-adhesivo para potenciar la fuerza de las uniones encoladas. Sin embargo, una excesiva penetración puede generar debilidad en las propiedades mecánicas de las mismas [9].

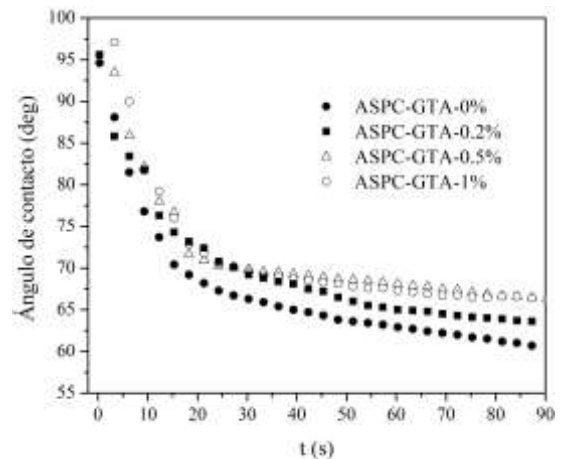


Figura 3. Ángulo de contacto en modo dinámico sobre madera de los adhesivos ASPC-GTA-x%.

Se observa que se obtienen mayores ángulos de contacto a mayor contenido de GTA (Fig. 3). Este efecto puede explicarse como una consecuencia del aumento de la viscosidad de los adhesivos con el incremento del contenido de GTA (Fig. 1) [9-10]. Cuando los adhesivos de SPC son modificados químicamente con GTA, incrementan las interacciones entre las cadenas de proteína. La Fig. 4 muestra el efecto de la concentración de GTA en el ángulo de contacto a 90 s.

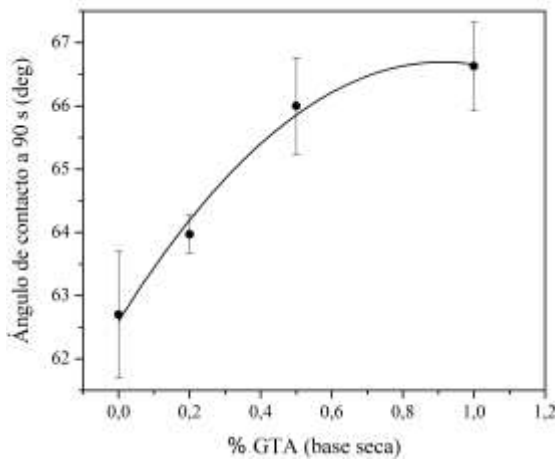


Figura 4. Efecto de la concentración de GTA sobre el ángulo de contacto a 90 s

3. 3. Resistencia al corte por tracción

Los adhesivos de menor viscosidad pueden penetrar excesivamente en la matriz porosa del sustrato lignocelulósico y reducir la cantidad de adhesivo remanente en la línea de cola afectando negativamente en las propiedades mecánicas de la unión encolada [11]. De acuerdo a los ensayos previos de viscosidad y cinética de impregnación los sistemas adhesivos con mayores contenidos de GTA (0.5 y 1%) presentan las mejores propiedades.

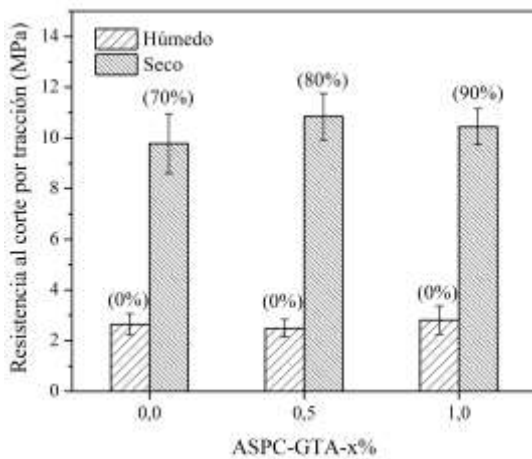


Figura 5. Propiedades mecánicas de las uniones encoladas en condiciones secas y húmedas (el número entre paréntesis indica el valor medio del porcentaje de fallo por madera).

Se ensayaron las probetas en condiciones secas y húmedas, simulando un ambiente interior protegido y uno exterior más agresivo respectivamente (Fig. 5). Las uniones encoladas con mejores propiedades mecánicas bajo condiciones secas de ensayo se obtuvieron para 0.5 y 1% de GTA. Estos valores son superiores a los obtenidos con el adhesivo control (0% de GTA) por lo tanto, la incorporación de GTA a las mezclas adhesivas genera uniones encoladas con mejores propiedades mecánicas en estas condiciones. En el caso de los ensayos en condiciones húmedas, los resultados indican que el agregado de GTA a las mezclas adhesivas no mejora apreciablemente la

resistencia al corte por tracción de las uniones encoladas. De esta manera, la aplicación de estos adhesivos en ambientes no protegidos aún necesita ser mejorada para que resulten una alternativa a los adhesivos sintéticos para uso exterior.

4. Conclusiones

La modificación química de la proteína de soja con GTA produce cambios en el comportamiento reológico y en la dinámica de mojado de las mezclas adhesivas. El efecto del agente modificador sobre la conformación de las cadenas proteicas en solución afecta directamente a la viscosidad del sistema y contribuye al logro de mejores propiedades mecánicas de las uniones encoladas. En ambientes interiores, los adhesivos basados en concentrado de proteína de soja representan una alternativa ambientalmente sostenible a los adhesivos sintéticos que utilizan productos nocivos en su formulación. Sin embargo, su aplicación en ambientes más agresivos todavía está limitada a mejorar su resistencia a la humedad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y a la Universidad Nacional de Mar del Plata por su apoyo económico.

Referencias

- [1] R. Kumar, V. Choudhary, S. Mishra, I. Varma, B. Mattiason. *Ind. Crops and Prod.* **16** (2002), 155-172.
- [2] A. Colombo, A. León, P. Ribotta. *Starch* **63** (2011), 83-95.
- [3] X. Sun, in *Bio-Based Polymers and Composites*, R. Wool y X. Sun (ed.), Elsevier (2005).
- [4] E. Ciannamea, P. Stefani, R. Ruseckaite. *Biores. Tech.* **101** (2010), 818-825.
- [5] E. Ciannamea, J. Martucci, P. Stefani, R. Ruseckaite. *J. of the American Oil Chem. Soc.* **89** (2012), 1733-1741.
- [6] P. Leiva, E. Ciannamea, R. Ruseckaite, P. Stefani. *J. of App. Polym. Sci.* **106** (2007), 1301-1306.
- [7] Y. Wang, X. Mo, X.S. Sun, D. Wang. *J. of App. Polym. Sci.* **104** (2007), 130-136.
- [8] R. Ruseckaite, E. Ciannamea, P. Leiva, P. Stefani, in. *Polym. and Biopol. Analysis and Charact.* Nova Science Publishing Inc., New York, (2007).
- [9] H. Xu, Q. -Y. Shen, X. -K. Ouyang, L. -Y. Yang. *Europ. J. of Wood and Wood Prod.*, **70** (2012), 11-16.
- [10] I. Solaberrieta, L. Espósito, R. A. Ruseckaite, J. C. Piter, P. Stefani. *Anales SAP 2013* (2013).
- [11] P. Nordqvist, N. Nordgren, F. Khabbaz, E. Malmström, *Ind. Crop. and Prod.* **44** (2013), 246-252.



Estudio de la fase amorfa obtenida en arcillas caoliníticas calcinadas: relación con la actividad puzolánica desarrollada

L. Cabrera

Facultad de Ingeniería, UNCPBA, Olavarría, Argentina.

leonardocabrera91@gmail.com

Director: E. F. Irassar

Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET –UNCPBA), Olavarría, Argentina.

Co-Directora: A. Tironi

Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET –UNCPBA), Olavarría, Argentina.

Grupo Colaborador: A. N. Scian

CETMIC (CONICET), Gonnet, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción

Resumen

La utilización de puzolanas como reemplazo parcial del cemento, contribuye a la disminución de la cantidad de clinker utilizado y de esta manera disminuye la emisión de CO₂. La selección de los materiales a utilizar con este fin, está limitada por la disponibilidad regional de los mismos. Entre los materiales utilizados como puzolanas, se encuentran las arcillas caoliníticas calcinadas. Cuando se realiza la calcinación de la Caolinita entre 500 y 850 °C, se obtiene la fase amorfa metacaolinita. Esta puede ser utilizada como puzolana debido a que en presencia de agua se combina con el hidróxido de calcio procedente de la hidratación del cemento a temperatura ambiente, dando lugar a compuestos permanentemente insolubles y estables que actúan como conglomerantes hidráulicos. El objetivo de este trabajo es analizar la cantidad y características de la fase amorfa obtenida, cuando arcillas caoliníticas procedentes de distintas regiones de Argentina son calcinadas a 700 °C. Se seleccionaron 4 arcillas de diferentes provincias: La Rioja, La Pampa, Río Negro y Santa Cruz, con diferente contenido de Caolinita y grado de orden / desorden estructural. Las mismas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), determinando tipo y cantidad de fases presentes. Las muestras fueron calcinadas y molidas determinando la distribución de tamaño de partículas. El contenido de fase amorfa se cuantificó mediante DRX y el método de Rietveld con estándar interno. Se evaluó la actividad puzolánica utilizando el ensayo de Frattini. Los resultados obtenidos permiten evaluar la influencia de las características de las arcillas seleccionadas en la cantidad y calidad de la fase amorfa obtenida, relacionando esto con la actividad puzolánica desarrollada.

Palabras clave: caolinita, halloysita, puzolanas, cemento

Keywords: kaolinite, halloysite, pozzolans, cement.

1. Introducción

Existe gran evidencia científica, que relacionan directamente el cambio climático con los gases de efecto invernadero (GHG), entre los cuales, destaca el CO₂ como el más importante [1].

Se estima que de un 5 a un 8% de las emisiones globales de CO₂ se atribuyen a la industria del cemento. Estas emisiones derivan aproximadamente en un 50% de la combustión del combustible utilizado en el horno de clinkerización y el 50% restante del desprendimiento de dicho gas en la descarbonatación de la piedra caliza. De esta manera la producción de cemento tiene asociada la emisión de casi 1 kg de CO₂ por cada kg de cemento producido [1].

Las proyecciones a futuro prevén un aumento en la demanda de materiales de construcción, entre ellos del cemento Portland, y por consiguiente un aumento considerable en las emisiones de este sector de la industria [1,2]. Por esta razón resulta necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que reduzcan dichas emisiones. Entre las tecnologías emergentes para

alcanzar este objetivo se destaca la reducción del contenido de Clinker en el cemento, reemplazándolo por materiales activos denominados puzolanas [1].

Entre los materiales utilizados como puzolanas, se encuentran las arcillas caoliníticas calcinadas. Cuando se realiza la calcinación de la Caolinita entre 500 y 850 °C, se obtiene la fase amorfa metacaolinita. Esta puede ser utilizada como puzolana debido a que en presencia de agua se combina con el hidróxido de calcio procedente de la hidratación del cemento a temperatura ambiente, dando lugar a compuestos permanentemente insolubles y estables que actúan como conglomerantes hidráulicos [3].

El objetivo del trabajo es analizar las características de arcillas caoliníticas y cuantificar la fase amorfa formada durante la calcinación de las mismas a fin de relacionar esto con la actividad puzolánica desarrollada.

Debido a que la utilización de arcillas como materiales puzolánicos se encuentra limitada por la disponibilidad regional, para el análisis se consideraron cuatro

muestras de arcillas provenientes de diferentes provincias argentinas: La Rioja, La Pampa, Río Negro y Santa Cruz, con el objetivo de analizar la influencia de la estructura y composición mineralógica de las arcillas en su actividad puzolánica.

2. Metodología

2.1. Caracterización de las muestras.

Se estudiaron 4 arcillas caoliníticas procedentes de distintas zonas de Argentina: La Pampa (PA), Río Negro (EC), La Rioja (LR) y Santa Cruz (PG). La caracterización mineralógica y estructural fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Philips X'Pert PW 3710, con ánodo de cobre y monocromador de grafito operando a 40kV y 20mA. Se analizó el grado de orden/desorden estructural del mineral arcilloso presente en las muestras a partir del cálculo y análisis de índices [4]. Los índices calculados en base a mediciones con DRX fueron: ancho de la mitad de la altura máxima (FWHM-001 y FWHM-002).

2.2. Arcillas calcinadas.

Las arcillas fueron calcinadas a 700°C permaneciendo a esta temperatura durante 30 minutos [5] y luego molidas. Se determinó la distribución de tamaño de partículas utilizando un analizador por difracción láser Malvern Mastersizer 2000E, con unidad de dispersión en seco Sirocco 2000M.

Los cambios estructurales que sufrieron las arcillas después de la calcinación fueron estudiados mediante DRX. Se utilizó el método de Rietveld con patrón interno (TiO₂) [6] y el software PANalytical HighScore Plus [7] con el objetivo de cuantificar la cantidad de fase amorfa reactiva obtenida luego de la calcinación para cada muestra.

2.3. Actividad puzolánica.

Se evaluó la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas mediante el ensayo de Frattini. El ensayo de Frattini fue realizado según Norma Europea EN 196-5, utilizando un reemplazo del 25% de arcilla calcinada en cemento Pórtland normal (CP), y determinando a los 2, 7 y 28 días la concentración de OH⁻ y CaO del líquido sobrenadante en las muestras estacionadas a 40 °C. El cemento es puzolánico cuando el punto que se obtiene está situado por debajo de la curva isoterma de solubilidad a 40°C del Ca(OH)₂ en presencia de álcalis. Cuanto mayor es la distancia entre el punto obtenido y la curva de solubilidad, mayor es la actividad puzolánica de la arcilla calcinada.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de las muestras.

La Figura 1 presenta los DRX correspondientes a las arcillas caoliníticas.

Las fases mineralógicas determinadas pertenecientes al grupo de las caolinitas son: Caolinita (K) presente en todas las muestras, y Halloysita (H) en las muestra PA y EC. Las impurezas son Cuarzo (Q) en todas las muestras y Cristobalita (C) en la muestra EC. La intensidad de los picos asignados a la Caolinita es

mayor en LR y de los asignados a la Halloysita en PA, mientras que la intensidad de los picos asignados al cuarzo es mayor en PG. La muestra EC tiene picos asignados a K, Q, C y H.

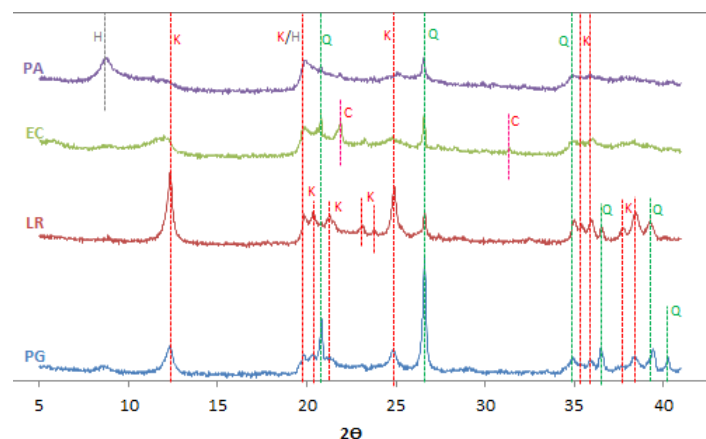


Figura 1. DRX de las muestras sin calcinar.

Se determinaron los valores de los índice FWHM (001) y FWHM (002) para la Caolinita o Halloysita según corresponda a cada muestra. Si el valor del mismo es superior a 0,4 [5] el mineral arcilloso posee estructura desordenada. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Índices FWHM para las muestras sin calcinar.

Muestra	FWHM-001	FWHM-002
PA	0.76 (H)	-
EC	1.51	1.9
LR	0.20	0.23
PG	0.35	0.39

Los valores indican que las muestras LR y PG poseen Caolinita con estructura ordenada, EC Caolinita con estructura desordenada y PA Halloysita con estructura desordenada.

3.2. Arcillas calcinadas.

Los resultados del análisis de distribución de tamaño de partículas, correspondientes a las arcillas calcinadas y molidas, se presentan en la Tabla 2, informando los valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} en μm .

Tabla 2. Distribución de tamaño de partículas en las muestras calcinadas

Muestra	d_{10}	d_{50}	d_{90}
PA	7.78	187.76	566.15
EC	7.89	191.78	572.66
LR	16.65	287.34	695.35
PG	4.58	145.64	577.65

En la Figura 2 se muestran los DRX de las arcillas luego de la calcinación.

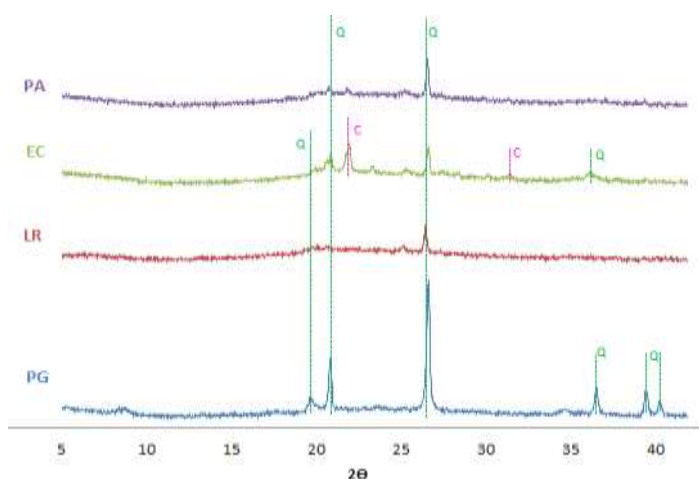


Figura 2. DRX de muestras calcinadas.

Los picos correspondientes a las fases (K) y (H) no se aprecian en las arcillas calcinadas. El Cuarzo (Q) y la Cristobalita (C) no sufren transformaciones con el tratamiento térmico realizado, por lo que se los puede identificar en los DRX (Fig. 2).

En la Tabla 3 se informa el contenido de fase amorfa determinado para cada arcilla calcinada mediante el método de Rietveld con patrón interno.

Tabla 3. Contenido de fase amorfa en las muestras calcinadas

Muestra	% de amorfo
PA	95
EC	95
LR	97
PG	53

Las muestras PA, EC y LR calcinadas poseen un elevado contenido de fase amorfa, acorde con la baja intensidad de los picos asignados a las impurezas en los DRX de las muestras calcinadas (Fig. 2). La muestra PG calcinada presenta un mediano contenido de fase amorfa y la mayor intensidad de los picos asignados al Cuarzo en el DRX (Fig. 2)

3.3. Actividad puzolánica.

La Figura 3 muestra los resultados del ensayo de Frattini a los 2, 7 y 28 días. Del análisis del consumo de Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del cemento, se desprende que la arcilla calcinada PA es la que posee mayor actividad puzolánica, seguida de EC, LR y finalmente PG. Para el grado de molienda utilizado (Tabla 2) las arcillas calcinadas desarrollan actividad puzolánica a partir de los 7 días.

Las arcillas calcinadas PA y EC con elevado contenido de fase amorfa (Tabla 3) obtenidas a partir de material arcilloso con estructura desordenada (Tabla 1), desarrollan la mayor actividad puzolánica, siendo más reactiva cuando el mineral es Halloysita (Fig. 3). LR y PG provenientes de arcillas caoliniticas con estructura ordenada (Tabla 1) presenta menor actividad puzolánica (Fig. 3), disminuyendo cuanto menor es el contenido de fase amorfa (Tabla 3).

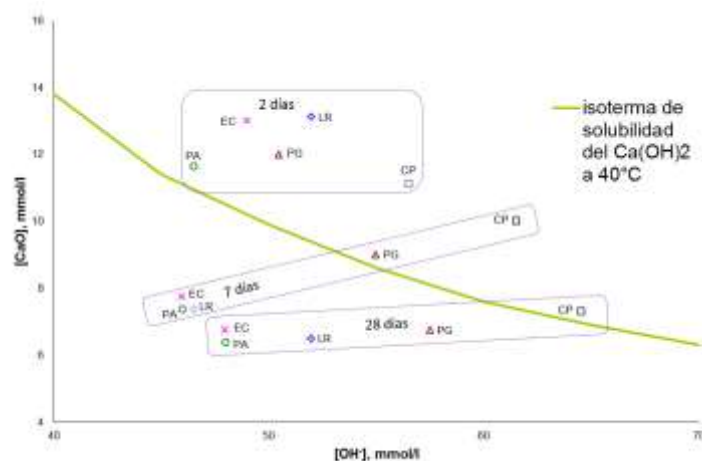


Figura 3. Ensayo de Frattini.

4. Conclusiones

Las arcillas caolínicas calcinadas a 700°C desarrollan actividad puzolánica. Cuando se utilizan arcillas con estructura desordenada la actividad puzolánica aumenta. La mayor actividad puzolánica fue obtenida para la arcilla que contenía Halloysita con estructura desordenada y un elevado contenido de fase amorfa luego de la calcinación.

Referencias

- [1] J. S. Damtof, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E. M. Gartner. *Cem. Concr. Res.* **38** (2008), 115-127.
- [2] T. M. Pounds, *CO₂ Abatement in Cement and Concrete 1990 - 2050*. U.S. Environmental Protection Agency. Resource Conservation Challenge Workshop, Washington, D.C. (2009).
- [3] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, E. F. Irassar. *Constr. Build. Mater.* **28** (2012), 276-281.
- [4] P. Aparicio, E. Galan. *Clays Clay Miner.* **47** (1999), 12-27.
- [5] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, E. F. Irassar. *J. Therm. Anal. Calorim.* **147** (2014), 547-556.
- [6] L. Y. Gómez-Zamoran, J. I. Escalante. *Mater. Constr.* **59** (2009), 5-16.
- [7] V. Kocaba. *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. Thèse N° 4523, École polytechnique fédérale de lausanne, faculté sciences et techniques de l'ingénieur (2009).



Clasificación de suelos para obras civiles

L. Reynoso.

LEMEJ, Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Argentina.

Lucas.reynoso@nexo.unnoba.edu.ar

Directora: M. J. Castillo

Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Argentina.
DEYTEMA. Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional San Nicolás, Argentina.

Grupo Colaborador: A. Mateos, C. De Lara

LEMEJ, Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción.

Resumen

El estudio de suelos y materiales constituye una de las tareas previas necesarias para el proyecto de una obra vial. La utilización de un suelo, del cual se conocen sus características es de primordial importancia para la construcción de la subrasante, debido a que ésta es la encargada de soportar las cargas que se producen en el pavimento y evitar deformaciones considerables que puedan afectar la seguridad de los vehículos que se desplazan en el camino. En este proceso de transmisión de cargas, las capas que conforman el pavimento y particularmente las capas superiores se encuentran sometidas a solicitaciones mayores que las capas del suelo del terraplén, por lo que se hace necesario construir las mismas con materiales de calidad superior. El objetivo de este trabajo es caracterizar el suelo proveniente de dos canteras distintas ubicadas a una distancia de 100 km, con el fin de determinar cuál de éstas presenta mejores propiedades para el uso en construcciones viales. Para esto, se utilizó el sistema de clasificación de suelos Highway Research Board (H.R.B), el cual, arrojó que el suelo de la cantera 1 es un A-2-4(2) limo arenoso de grano fino mal graduado, mientras que para la cantera 2 el suelo que se encontró es del tipo A-4(4) con características limo arcillosas. Si bien el ensayo de límite líquido para ambos suelos resultó menor de 35 %, lo cual indica que son suelos de baja compresibilidad, el suelo A-4(4) posee un comportamiento inferior debido a la ausencia de estructura granular. Para la determinación de la capacidad portante de cada uno, se realizó el ensayo de valor soporte estático a densidad prefijada en donde se encontró, para la cantera 1 una resistencia al punzado de 16,5%.

Palabras clave: suelo, capacidad portante, cal, transporte.

Keywords: soil, bearing capacity, lime, transport.

1. Introducción

El estudio de suelos y materiales constituye una de las tareas previas necesarias para el proyecto de una obra vial. La utilización de un suelo, del cual se conocen sus características es de primordial importancia para la construcción de la subrasante.

La respuesta del suelo de la subrasante es el factor más importante en la determinación de los espesores de diseño del pavimento, debido a que es la encargada de soportar las cargas que se producen en el pavimento y evitar deformaciones considerables que puedan afectar la seguridad de los vehículos que se desplazan en el camino [1]. En este proceso de transmisión de cargas, las capas que conforman el pavimento y particularmente las capas superiores se encuentran sometidas a solicitaciones mayores que las inferiores, por lo que es necesario que las mismas estén conformadas con materiales de calidad superior. En los casos en que los suelos de la zona de la traza, no sean aptos para utilización en terraplenes, se realiza la exploración de los yacimientos cercanos. De esta forma se conocerán las características de los

materiales con potencialidad a ser utilizados. No perdiendo de vista, que debido a los grandes volúmenes de material involucrados en las obras viales, es fundamental la cercanía de los yacimientos para evitar un elevado costo de transporte de los mismos.

2. Metodología

Para realizar los estudios, se recurrió a las canteras con los elementos adecuados para la extracción de las muestras. Las mismas se llevaron al laboratorio y se acondicionaron para comenzar con las tareas necesarias.

Los materiales se identificaron como suelo perteneciente a la cantera N°1 (C1) y suelo perteneciente a la cantera N°2 (C2).

Para la elaboración del estudio de suelos, se realizaron los ensayos de clasificación especificados en las normas de la Dirección Nacional de Vialidad [2]. Se comenzó con el tamizado por vía húmeda, disgregando los terrones de suelo con el mortero. Posteriormente se realizó el cuarteo de las muestras, para obtener un material representativo y homogéneo.

Al tratarse de un material fino, el cual pasa completamente por el tamiz N°10, solo se utilizó para el ensayo una muestra de 200 g, la cual se pasó por los tamices N°40 y N°200, pesando la fracción de material retenido en cada tamiz.

Otra de las propiedades índice necesarias para la clasificación del suelo es el ensayo límite líquido (L.L.). Para su ejecución se tomó una muestra de material, la cual se humedeció y dejó reposar durante una hora, de esta forma se logra homogeneizar la humedad en la muestra. Luego se colocó una porción en el equipo de Casagrande, aplicándole los golpes necesarios para lograr la condición especificada en la norma.

Posteriormente se evaluó el límite plástico (L.P.), que consiste en la realización de cilindros de suelo húmedo, hasta alcanzar determinado diámetro sin que los mismos se fisuren. Logrado el diámetro especificado, se obtuvo la humedad del material.

Con los resultados de estos ensayos y el sistema Highway Research Board (H.R.B) se clasificaron los suelos.

Luego se procedió a la realización del ensayo de compactación Proctor, para ambos suelos. Utilizando el método T180 A N°II, con el cual se alcanza una energía de compactación de 27,38 kgcm / cm³. De esta forma se obtuvo la humedad óptima y la densidad seca máxima, para cada tipo de suelo.

Una vez obtenidos estos parámetros se realizó el ensayo de valor soporte a densidad prefijada, con el fin de conocer la capacidad portante del suelo y su hinchamiento.

3. Resultados y Discusión

En cuanto al tamizado, el porcentaje de material que pasó por cada criba se expresa en la Tabla 1. Los valores son obtenidos de los promedios de una serie de ensayos.

Tabla 1. Tamizado por vía húmeda.

Tamiz \ Muestra	C1 (%)	C2 (%)
N° 40	100	99,8
N° 100	31,9	66,5

Para el ensayo de L.L. se obtuvo la unión de doce milímetros de suelo, aplicados los 25 golpes, para el contenido de humedad indicado en la Tabla 2.

Tabla 2. Límite Líquido.

Muestra	C1 (%)	C2 (%)
Límite Líquido	26,3	20,3

Para el ensayo de L.P., el suelo de la cantera N°1, no permitió la realización del ensayo, resultando para este caso un valor L.P. = 0.

Por otro lado, para el caso del material de la cantera N°2, se obtuvo como resultado un contenido de humedad de 15,8 % para la condición antes descripta. Con estos resultados y con el sistema H.R.B, podemos clasificar los materiales como:

Cantera N°1: A - 2 - 4.

Cantera N°2: A - 4.

En cuanto a los resultados de los ensayos de compactación se encontraron los valores expresados en la Tabla 3.

Tabla 3. Ensayo Proctor.

Método T 180 A N° II	Densidad Seca Máxima (g/cm ³)	Humedad óptima (%)
C1	1,526	20,2
C2	1,752	14,8

Finalmente, para el ensayo de valor soporte de California (C.B.R), se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla 4.

Tabla 4. Ensayo de valor soporte relativo.

Ensayo	C1	C2
C.B.R (%)	16,4	33
Hinchamiento (%)	0,39	0,67

En función del sistema de clasificación utilizado en este estudio, los suelos A-4, son de propiedades regulares para la conformación de las subrasantes.

Desde el punto de vista de la resistencia al corte, el resultado del ensayo de valor soporte indica lo contrario, arrojando una mayor resistencia de este tipo de suelos a la acción de las cargas, lo que indica mayor capacidad para soportar cargas, que los A-2-4. Basándose en la teoría del ensayo de valor soporte, establecida por Karl Terzaghi [3], podemos justificar los valores obtenidos para este método.

$$q = \frac{q'}{\operatorname{tg}^4\left(45^\circ - \frac{\phi}{2}\right)} + \frac{b\Delta}{2 \operatorname{tg}\left(45^\circ - \frac{\phi}{2}\right)} \left[\frac{1}{\operatorname{tg}^4\left(45^\circ - \frac{\phi}{2}\right)} - 1 \right] + \frac{2C}{\operatorname{tg}\left(45^\circ - \frac{\phi}{2}\right) \operatorname{sen}^2\left(45^\circ - \frac{\phi}{2}\right)} \quad (1)$$

La fórmula propuesta por este investigador indica que la carga que resiste el suelo es función de tres variables fundamentales, el ángulo de fricción interno (ϕ), la cohesión del material (C) y finalmente su densidad (Δ).

Se podría decir que el principal parámetro es el ángulo de fricción interna, por formar parte de todos los términos de la ecuación. Sin embargo, debe notarse que la función que desempeña la densidad es más importante que la que le asigna esta fórmula, debido a que la mayor densificación de un suelo posibilita el incremento de la cohesión y la fricción interna [1].

Contemplando los resultados obtenidos para los ensayos realizados, podemos observar que la densidad alcanzada por el material de la cantera N°2 para el mismo tipo de ensayo de compactación es mayor. Lo cual justifica claramente el mayor valor de capacidad portante.

Por otro lado, propiedades de los suelos A-2-4, que clasifican a los mismos como buenos para la conformación de la subrasante, pueden ser alcanzadas para materiales de menor calidad como son los A-4. Utilizado agentes cementantes como las cales se logra una reacción de floculación e intercambio iónico, que forma grumos friables. El suelo pasa a tener un aspecto granular, mejorando su trabajabilidad.

La reacción química que se produce, reduce la plasticidad del suelo y su hinchamiento. Mejorando su compactibilidad y aumentando su capacidad soporte [4].

4. Conclusiones

- El suelo de la C1 corresponde a un A-2-4 limo arenoso de grano fino mal graduado, mientras que para la C2 el suelo se clasificó como A-4 con características limo arcillosas.
- El ensayo de límite líquido para ambos suelos resultó menor de 35 %, lo cual indica que son suelos de baja compresibilidad.
- El mejorado del suelo A-4 con cal, permitirá alcanzar algunas de las propiedades que presenta el suelo A-2-4, ayudando en su elección cuando el mismo se encuentre cercano a la construcción.
- En cuanto al balance económico entre el traslado de suelos y el mejorado con cal, en la mayoría de los casos éste se inclinará por la utilización de cal.

Agradecimientos

- UNNOBA, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires.
- Municipio de Junín.

Referencias

- [1] J. C. Monticelli, *Caminos I*. Universidad Nacional de la Plata.
- [2] Dirección Nacional de Vialidad, *Normas de ensayos*.
- [3] K. Terzaghi, *Mecánica de suelos en la ingeniería práctica*. El Ateneo. (ed.), 2da edición (1973).
- [4] *Manual de estabilización de suelos con cemento o cal*. Instituto Español del cemento y sus aplicaciones Ateneo. (ed.), 2da edición (1973).



Evaluación de la incorporación de loza sanitaria en mezclas cementíceas

S. Zito

U.N.C.P.B.A, Facultad de Ingeniería, Olavarría, Argentina.

silvina.zito@gmail.com

Directora: V. Rahhal

U.N.C.P.B.A, Facultad de Ingeniería, Olavarría, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción.

Resumen

En la actualidad todas las industrias tienen que tener en cuenta el cuidado del medio ambiente, entre ellas la industria del cemento portland. Con el fin de contribuir a ello, la norma IRAM 50000, denomina seis tipos de cementos, cinco de los cuales tienen adiciones minerales (CPF, CPP, CPC, CPE, CAH). Por su parte residuos de las industrias cerámicas (recortes, piezas falladas, descarte de producción, etc.) y los productos de demoliciones (paredes de bloques cerámicos y de ladrillo, azulejos, revestimientos, artefactos sanitarios), que son crecientes y que necesitan de una disposición final, pueden ser reconsiderados como "nuevos" materiales de construcción.

En este trabajo se analiza el uso un residuo cerámico (loza sanitaria) como reemplazo del cemento portland. Los reemplazos utilizados fueron 8, 24 y 40 % en peso; los ensayos empleados contemplaron la evolución de la hidratación desde los primeros minutos (y hasta las primeras 48 horas) a través de la calorimetría permitiendo detectar los efectos tempranos de la estimulación de las reacciones por efecto físico solamente; y a partir de los dos días (y hasta los 28 días) por medio de la velocidad de fijación del hidróxido de calcio.

Los resultados mostraron que a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo, a las primeras edades el efecto de dilución solapa y se contrapone con el de estimulación física, y a la edad de 28 días todas las mezclas presentan actividad puzolánica.

Palabras clave: loza sanitaria, actividad puzolánica, calorimetría.

Keywords: sanitary faience, puzzolanactivity, calorimetry.

1. Introducción

En el proceso de fabricación de materiales cerámicos sanitarios se generan un porcentaje de productos no aptos para su comercialización, esto puede deberse a: defectos dimensionales, roturas de piezas o fallas en la cocción. Estos desechos van directamente al vertedero. El porcentaje de producto rechazado a la venta depende del tipo de planta, de los requerimientos del producto y otras consideraciones técnicas [1]. Si a esto se le suman los artefactos sanitarios provenientes de las demoliciones, entonces, se generan grandes cantidades de residuos cerámicos sanitarios tanto procedentes de la industria cerámica como de las demoliciones que son crecientes y que necesitan una disposición, pudiendo ser reconsiderados como "nuevos" materiales de construcción.

La base de la cerámica blanca son las arcillas caoliníferas y los caolines. El caolín es el que le imparte la blancura y transparencia, así como la plasticidad para su moldeo. La cerámica fabricada con caolín se cuece a altas temperaturas (> 1200°C), es impermeable, dura, blanca y resistente a los ácidos. La composición química de los caolines tiene cierta variabilidad pero siempre cuenta con un alto contenido de SiO₂, Al₂O₃ y bajo en álcalis y hierro [2].

Por su parte las puzolanas se definen como materiales sílico o sílico-aluminosos los cuales finamente molidos

y en presencia de humedad reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación de los componentes mineralógicos del cemento, a temperatura ambiente, formando compuestos con propiedades hidráulicas [3]. Por otra parte los minerales arcillosos en estado natural, por su estructura cristalina no poseen propiedades puzolánicas. Sin embargo, presentan buena actividad puzolánica cuando se activan térmicamente y se muelen a finuras compatibles con la finura del cemento [4-5]. Los cerámicos sanitarios utilizados en construcción son, como se explicó anteriormente, básicamente arcillas que han sufrido un calentamiento entre 1200°-1400°C para lograr su cohesión y comportarse como una pieza homogénea. Estas temperaturas son menores a la temperatura de clinkerización (1450 °C), por lo tanto la cocción de los cerámicos sanitarios implica un menor consumo de energía con la consecuente disminución en la emisión de CO₂.

En las últimas décadas se han propuesto alternativas a estos materiales aprovechando los residuos de la industria cerámica, los cuales ya han pasado por un proceso a altas temperatura, en particular las tejas [6-8], los ladrillos [9-11], los pisos [12] y los artefactos sanitarios [1].

Con el fin de contribuir a la preservación del medio ambiente, a la conservación de los recursos naturales

no renovables y a un aprovechamiento racional y ahorro de energía, en este trabajo se analiza el reemplazo de cemento por residuos de artefactos sanitarios provenientes de las demoliciones y de las industrias cerámicas. Los porcentajes de reemplazo utilizados fueron 8, 24 y 40 en peso; los ensayos empleados contemplaron la evolución de la hidratación desde los primeros minutos (y hasta las primeras 48 horas) a través de la calorimetría permitiendo detectar los efectos tempranos de la estimulación de las reacciones por efecto físico solamente; y a partir de los dos días (y hasta los 28 días) por medio de la velocidad de fijación del hidróxido de calcio.

2. Metodología.

Los materiales seleccionados para realizar las experiencias fueron los siguientes, un cemento portland normal (CP40) y un residuo proveniente de la trituración de loza sanitaria. La composición química, densidad y superficie específica Blaine de ambos se presentan en la Tabla 1. A partir de los resultados de la composición química, se obtuvo mediante los cálculos de Bogue la siguiente composición potencial del cemento portland: 60.0 % C₃S, 16.4 % C₂S, 3.8 % C₃A, 11.5 % C₄AF, con una cantidad de yeso de 5.5 %. La composición mineralógica de la loza sanitaria obtenida por DRX se presenta en la Figura 1 y es de cuarzo (SiO₂) y mullita (Al₆Si₂O₁₃).

Las muestras de ensayo se prepararon a partir del reemplazo en peso de cemento por 0, 8, 24 y 40 % de loza sanitaria.

Tabla 1. Composición química del cemento y la loza sanitaria.

Composición química (%)	Cemento	Loza
SiO ₂	21.52	70.78
Al ₂ O ₃	3.82	19.02
Fe ₂ O ₃	3.76	0.87
CaO	64.33	0.68
MgO	0.78	0.29
Na ₂ O	0.07	2.67
K ₂ O	1.06	4.61
TiO ₂	---	0.29
PPC	2.11	0.55
Características físicas	Cemento	Loza
Densidad	3150	2602
SEB, m ² /kg	315	534

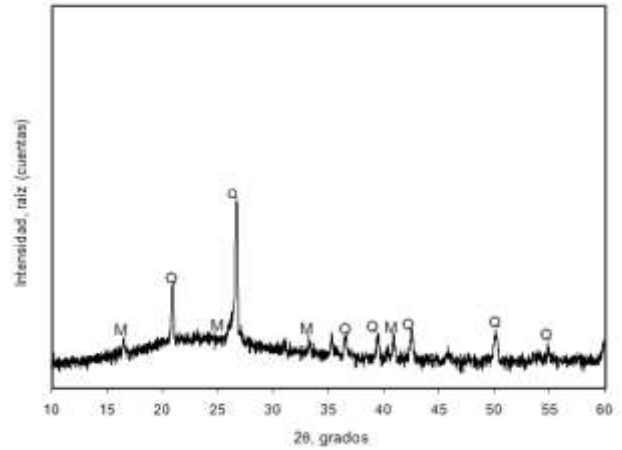


Figura 1. DRX de la loza sanitaria. Q: cuarzo, M: mullita.

La evolución de la velocidad de liberación de calor, fue realizada por medio de un calorímetro de conducción para pastas. La temperatura de base para las mediciones fue de 25°C. Los registros se completaron durante las primeras 48 horas de hidratación, la relación agua material cementíceo (a/mc) empleada fue de 0.5.

La actividad puzolánica se determinó mediante la prueba de Frattini siguiendo el procedimiento indicado en la norma IRAM 1651. El método consiste en la determinación de la cantidad de CaO y OH⁻ en el agua de contacto con las muestras almacenadas a 40°C a una determinada edad, en este caso se consideraron las edades de 2, 7 y 28 días. La preparación del ensayo consiste en el acondicionamiento tanto del agua destilada como de las muestras de material a 40°C. La mezcla se realiza con una relación a/mc de 5. El principio del método radica en que el agua de la mezcla cuando no tiene acción puzolánica está sobresaturada en hidróxido de calcio (HC) y el punto representativo se ubica por encima de la isoterma de solubilidad del HC en disolución alcalina. En cambio cuando la muestra presenta actividad puzolánica se consume el HC y el punto representativo se ubica debajo de la isoterma de solubilidad mostrando actividad puzolánica.

3. Resultados y Discusión.

A continuación se exponen y analizan los resultados obtenidos en la parte experimental sobre las series de mezclas estudiadas.

En la Figura 2 se presentan las curvas calorimétricas realizadas durante las primeras 48 horas, para la muestra patrón y para las muestras con 8, 24 y 40 % de reemplazo de cemento por loza sanitaria. En las mismas se puede observar una primera etapa con una elevada velocidad de liberación de calor, producto de la hidrólisis inicial de los componentes del cemento, que posteriormente disminuye para registrarse el primer mínimo. En el caso de la muestra patrón el primer mínimo se registró aproximadamente a la 1:10 h:min y con una velocidad 0,21W/g. Por otra parte en las muestras con loza sanitaria y a medida que el porcentaje de reemplazo aumentó se observó un retraso en el tiempo del primer mínimo (1:15 con 0,24

W/g, 1:20 con 0,20 W/g y 2:15 con 0,14 W/g para 8, 24 y 40 % de reemplazo, respectivamente). Así como también una disminución de la velocidad, evidenciando la dilución del cemento.

Luego sigue el período durmiente, que se caracteriza por la baja velocidad de liberación de calor pues la formación de silicato de calcio hidratado (CSH) y de ettringita sobre los granos de cemento retardan la hidratación del mismo. En este período la pasta de cemento permanece plástica y trabajable. A medida que aumenta el porcentaje de reemplazo el período durmiente es más largo.

A continuación la formación de geles de CSH produce una aceleración de las reacciones de hidratación, dando origen al período de aceleración, en el cual se registra el segundo máximo en la curva y se produce el fraguado del cemento portland. En el caso de la muestra patrón el máximo se alcanza a las 16:50 h:min con una velocidad de 1,46 W/g; mientras que en las muestras con reemplazos se alcanzó después, a las 17 con una velocidad de 1,19 W/g, a las 17:20 con 1,15 W/g y a las 17:15 con 0,94 W/g, para las muestras con 8, 24 y 40 % de reemplazo, respectivamente. En este segundo máximo se observa claramente la disminución en la velocidad de liberación de calor a medida que el porcentaje de reemplazo aumenta, evidenciando nuevamente la dilución del cemento. Sin embargo esta diferencia es menor entre las muestras con 8 y 24% de reemplazo ya que las curvas están muy juntas entre sí, poniéndose de manifiesto el efecto de estimulación que las partículas de la loza sanitaria ejercen sobre la hidratación del cemento.

A partir del segundo máximo, se produce la desaceleración de las reacciones de hidratación y en consecuencia de las velocidades de la liberación de calor, las cuales prosiguieron a baja velocidad. El final del ensayo se consideró a 48 horas.

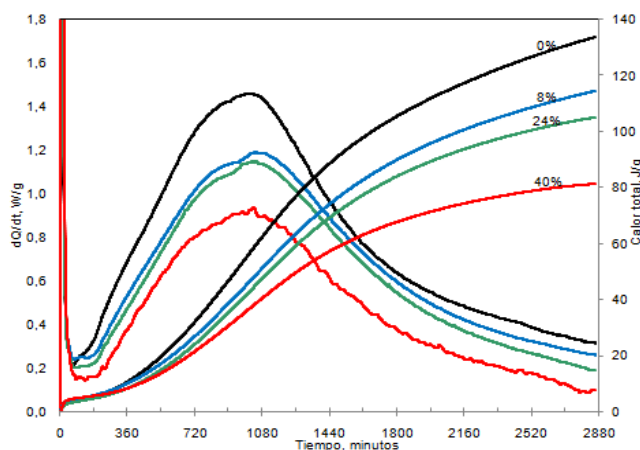


Figura 2. Curva calorimétrica de los cementos con contenido variable de loza sanitaria.

Finalmente en la Tabla 2 se presenta el calor total desarrollado durante las primeras 48 horas de hidratación de las muestras. Los valores obtenidos ponen de manifiesto el efecto de dilución del cemento

portland por la adición de la loza sanitaria, por haber resultado ser siempre los valores de calor total de las mezclas menores que el del patrón, e ir disminuyendo a media que el porcentaje de reemplazo aumentó. Pero por otra parte, se evidencia el efecto de estimulación de la hidratación ejercido por la adición ya que el valor de calor total de las mezclas con 24 y 40 % de reemplazo por loza sanitaria es mayor al calor total generado por el proporcional del patrón.

Tabla 2. Calor total de hidratación liberado. Edad: 48hs.

Mezcla	Calor total (kJ/kg)	Calor total prop. patrón (kJ/kg)
100 % Cemento portland	133,92	---
8% Loza	114,62	123,20
24% Loza	105,16	101,78
40 % Loza	81,31	80,35

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos del ensayo de Frattini, a las diferentes edades y para los porcentajes de reemplazo estudiados. En esta figura la isoterma de solubilidad del hidróxido calcio demarca la zona de puzolanidad debajo de ella y la zona de no puzolanidad por encima.

A 2 días, los resultados de las muestras con loza sanitaria se ubican por encima de la isoterma de solubilidad, arriba y a la izquierda del cemento portland, dicha posición muestra por una parte el efecto de dilución que la loza sanitaria ejercen sobre el cemento portland, dado por la disminución de la [OH⁻]; pero también se observa estimulación de la hidratación debido al nivel superior de la [CaO], a pesar de la dilución que causan los diferentes porcentajes de reemplazo. Ambos efectos de dilución y estimulación, se incrementan con el aumento del porcentaje de reemplazo, una disminución de la [OH⁻] y un aumento de la [CaO], respectivamente.

A 7 días, todas las mezclas con loza sanitaria presentan un consumo de CaO, evidenciado por la disminución de la [CaO], que es atribuida a la reacción puzolánica de la loza. A medida que el porcentaje de reemplazo es mayor el consumo también lo es, la muestra con 40% de reemplazo se ubican por debajo de la isoterma de solubilidad. Por otra parte, la [OH⁻] se mantiene dentro del rango de valores determinado a los 2 días confirmando la dilución expresada anteriormente, y/o el consumo a esta edad por parte de la loza.

Finalmente a los 28 días, las mezclas presentan una disminución de la [CaO] y un aumento de la [OH⁻], confirmando las consideraciones realizadas a 7 días, respecto de la actividad puzolánica fundamentalmente por la disminución de la [CaO]. Sin embargo la [OH⁻] en vez de disminuir aumenta; este hecho puede estar relacionado al elevado contenido de álcalis equivalentes que presenta la loza (5.70 %) con respecto al del cemento portland que se reemplaza (0.77%) y que aparentemente comenzaría a liberarse entre los 7 y los 28 días.

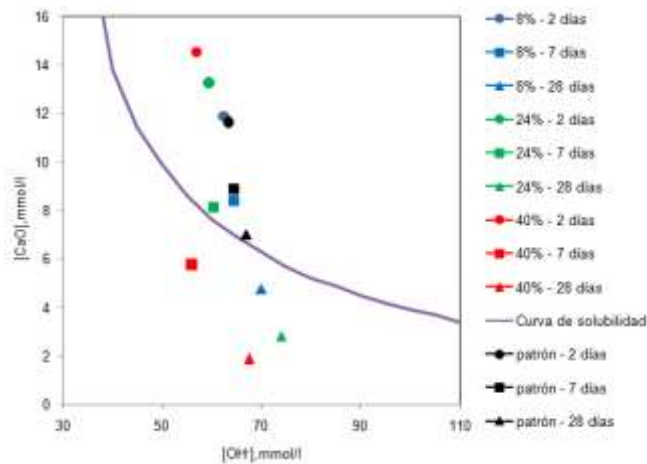


Figura 3. Actividad puzolánica de los cementos con contenido variable de loza sanitaria.

4. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos con los ensayos y materiales empleados en el presente trabajo, se puede concluir que:

- La incorporación de loza sanitaria durante las primeras etapas de hidratación del cemento, retrasa y alarga el período durmiente y atenúa la máxima velocidad de liberación de calor (segundo máximo) con el aumento del porcentaje de reemplazo.
- Los valores de calor de hidratación total, obtenidos al cabo de 48 horas, han puesto de manifiesto los efectos de dilución del cemento portland y de estimulación de las reacciones de hidratación por la adición de la loza sanitaria.
- En las muestras con loza sanitaria a 2 días se pone en evidencia la estimulación en la hidratación del cemento a pesar del efecto de dilución que causan los diferentes porcentajes de reemplazo.
- La muestra con 40% de reemplazo por loza sanitaria presenta actividad puzolánica a los 7 días.
- A los 28 días todas las muestras con incorporación de loza sanitaria presentan actividad puzolánica, expresada través de Frattini.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Viviana Rahhal, tutora de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y el apoyo recibido a lo largo de este tiempo.

También quisiera hacer extensiva mi gratitud a los docentes que conforman el Laboratorio de Ensayos de Materiales y de Química por brindarme a través de las instalaciones el lugar y los medios necesarios para el desarrollo de esta investigación así como también su colaboración.

Por último extender mi agradecimiento a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de

la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Referencias

- [1] A. Juan, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, J. M^a. Morán, M. I. Guerra. *Materiales de Construcción*. **61(304)** (2011), 533-546.
- [2] E. Galán, P. Aparicio. *Seminario de la Sociedad Española de Mineralogía, Utilización de Rocas y Minerales Industriales*. **2** (2006), 31-48.
- [3] ASTM C618-93: Stándar specification for fly ash or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete.
- [4] A. Tironi, M. A. Trezza, A. Scian, E. F. Irassar. *Construction and Building Materials* **28** (2012), 276-281.
- [5] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, E. F. Irassar. *Cement and Concrete Composites* **37** (2013), 319-327.
- [6] L. A. Pereira-de-Oliveira, J. P. Castro-Gomes, P. M. S. Santos. *Construction and Building Materials* **31** (2012), 197-203.
- [7] M. I. Sánchez de Rojas, F. Marin, J. Rivera, M. Frías. *Journal of American Ceramic Soc.* **89(12)** (2006), 3701-3705.
- [8] M. I. Sánchez de Rojas, F. P. Marin, M. Frías, J. Rivera. *Journal of American Ceramic Soc.* **90** (2007), 3559-3565.
- [9] A. Naceri, M. C. Hamina. *Waste Management* **29(8)** (2009), 2378-2384.
- [10] K. L. Lin, B. Y. Chen, C. S. Chiou, A. Cheng. *Waste Management and Research* **28(7)** (2010), 647-652.
- [11] K. L. Lin, H. H. Wu, J. L. Shie, C. L. Hwang, A. Cheng. *Waste Management and Research* **28** (2010), 653-659.
- [12] N. Ay, M. Unal. *Cement Concrete Research* **30(3)** (2000), 497-499.



Caracterización de barros industriales proveniente de la industria gráfica, con potencial aplicación en materiales de construcción

M. I. Delleltesse

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería UNCPBA. Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

mdelleltesse@fio.unicen.edu.ar

Directora: G. N. Eycler.

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. CIFICEN (UNCPBA, CONICET). Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador: P. B. Ramos, P. Vitale, A. I. Cañizo, M. C. Grasselli.

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. CIFICEN (UNCPBA, CONICET). Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción

Resumen

El efluente de una industria gráfica de la Provincia de Buenos Aires proviene del lavado de equipos de impresión. Son aguas con alto contenido de tintas comerciales y barnices. Las tintas tienen formulaciones a base de resinas celulósicas o acrílicas y polímeros de alto peso molecular. Los efluentes además contienen espesantes, dispersantes y emulsionantes que mantienen las tintas en suspensión, dificultando su separación por decantación. El volumen de agua de lavado depende de la tecnología que utilice la empresa.

Actualmente, dicha industria separa los barros y efectúa un tratamiento convencional del efluente líquido remanente. Una empresa contratada a tal fin, retira los barros y se ocupa de su disposición final, por lo que es importante evaluar alternativas de tratamiento que minimicen los costos y además sean amigables con el medio ambiente.

En este trabajo se presenta la caracterización fisicoquímica de los barros obtenidos con la finalidad de su aplicación/agregado en materiales de construcción (materiales refractarios o cementicios). Esta etapa de análisis implica obtener la información tendiente a orientar las técnicas productivas y tecnológicas necesarias para el desarrollo de un producto terminado.

Se han determinado sobre los barros separados: humedad, sólidos fijos y pH; sobre los barros secados y calcinados: micrografía SEM, análisis elemental EDS, DRX y FTIR.

Los resultados obtenidos hasta el momento permitirían concluir que el residuo industrial presenta las características necesarias para su potencial utilización como material reciclado o como aditivo.

Palabras clave: materiales reciclados, barros, industria gráfica, tintas, efluentes.

Keywords: recycled materials, mud, printing industry, inks, effluents.

1. Introducción

Los efluentes de la industria gráfica provienen del lavado de equipos de impresión. Son aguas con alto contenido de tintas comerciales y barnices. Las tintas tienen formulaciones a base de resinas celulósicas o acrílicas y polímeros de alto peso molecular. Los efluentes además contienen espesantes, dispersantes y emulsionantes que mantienen las tintas en suspensión [1], dificultando su separación por decantación. El volumen de agua de lavado depende de la tecnología que utilice la empresa.

Una industria gráfica de la Provincia de Buenos Aires, produce diariamente cerca de 2500 L de efluente. En dicho efluente, los sólidos representan tan solo el 2,11 %p/p; sin embargo, concentran alrededor del 90 % de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). En estudios previos de nuestro laboratorio, se determinaron las condiciones de operación óptimas para un tratamiento primario de coagulación-floculación que permita la separación de sólidos (79 % de reducción de sólidos totales) [2].

Actualmente, dicha industria separa los barros y efectúa un tratamiento convencional del efluente líquido remanente. Una empresa contratada a tal fin, retira los barros y se ocupa de su disposición final, por lo que es importante evaluar alternativas de tratamiento que minimicen los costos y sean amigables con el medio ambiente.

Una de las alternativas analizada para tal fin, es el reciclado de barros como aditivo de materiales para la construcción (refractarios o cementicios) [3]. Para ello es necesario analizar las características fisicoquímicas del sólido obtenido.

En este trabajo se presentan los resultados de los análisis realizados al barro, secado a 103-105°C e incinerado a 500°C ±50 °C. Los parámetros analizados son: humedad, sólidos fijos y volátiles, DQO, pH, análisis por SEM (microscopía electrónica de barrido), análisis elemental EDS (sistema de microanálisis en rayos x por energía dispersiva), DRX (difracción de rayos x) y FTIR (espectroscopia infrarroja).

2. Metodología

El trabajo se llevó a cabo en varias etapas. La primera consistió en la caracterización y homogenización de las muestras de efluente de la industria gráfica. Para ello se tomaron muestras de 5 L al azar, de tres días de la semana, las cuales se mezclaron en partes iguales y se reservaron refrigeradas hasta el momento de su uso. La caracterización se realizó mediante métodos normalizados (APHA, 1998) [4]: Sólidos Totales (2540 B), Sólidos Volátiles (2540 E), DQO (5220 D) y pH. Cabe destacar que, debido a que es un efluente industrial, estas determinaciones experimentales son susceptibles a variabilidad, por este motivo los resultados se muestran como rangos de valores

Durante la segunda etapa, se realizó la separación del barro del efluente remanente. Los parámetros de decantación, fueron determinadas en estudios anteriores [2], mediante Jar Test (test de jarras). Los mismos se expresan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros óptimos de decantación

Variable	Característica
Coagulante	Inorgánico (policloruro de aluminio)
Floculante	Poliacrilamida aniónica
Dosis de Coagulante (ppm)	1.1 - 1.4
Dosis de Floculante (ppm)	140
Tiempo de sedimentación (min)	80
Velocidad de agitación (rpm)	200
Temperatura (°C)	13 - 16

Una vez separado el barro del clarificado, se procedió a realizar sobre el primero, los análisis de: Sólidos Totales/Humedad Relativa (2540 B) y pH.

La siguiente instancia consistió en caracterizar el barro seco obtenido mediante la técnica de Sólidos Totales (secado a 103-105°C), y las cenizas remanentes del de Sólidos Volátiles (barros incinerados a 500°C ±50 °C). Las muestras fueron morterizadas (pasante malla 3.25, 45 micrones). Las técnicas llevadas a cabo fueron:

- Micrografía SEM, análisis elemental EDS.
- DRX.
- FTIR.

El complemento de las mencionadas técnicas, pueden dar una caracterización fiable del contenido del barro y las cenizas para posteriormente analizar sus potenciales aplicaciones.

Los análisis, se realizaron en los laboratorios de Química Orgánica, Química Inorgánica y micro partículas; núcleo INMAT (Investigación de Materiales), Departamento de Ingeniería Química perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA.

Los equipos utilizados y las características de los mismos, figuran en la Tabla 2.

Tabla 2. Equipos empleados en las diferentes determinaciones

Análisis	Equipo	Modelo	Características
SEM	Carl Zeiss SMT Ltd.	MA10	Metalizado Au/Pd.
EDS	Oxford	INCA Energy	
DRX	Philips analytical x-ray B.V.	PW3710	5-70° (c/0.02°). 2 °/min
FTIR	Nicolet - Magna	550	Pellet de KBr. 250 – 4000 cm ⁻¹

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 3, se presentan los resultados de Sólidos Totales, Sólidos Volátiles, DQO, pH y Humedad; realizados sobre el efluente y el barro decantado luego del tratamiento primario.

Tabla 3. Caracterización de efluente y barros

	Efluente bruto	Barro
Sólidos Totales(g L ⁻¹)	8.776 – 25.436	24.140 - 42.418
Sólidos Volátiles(g L ⁻¹)	3.278 - 13.288	--
Humedad Rel. (g _{H2O} g _{sól.} seco ⁻¹)	--	22.727 - 24.506
DQO (mg L ⁻¹)	70703 - 86415	--
pH	4 - 6	4 – 6

El análisis micrográfico y elemental EDS, se llevó a cabo sobre el barro seco e incinerado. Los elementos mayoritarios, son C, O, Ti, Ca, Cl, Al y Si. En la Figura 1, se muestra el análisis EDS sobre el barro secado, que da cuenta de la ausencia de metales pesados en el sólido.

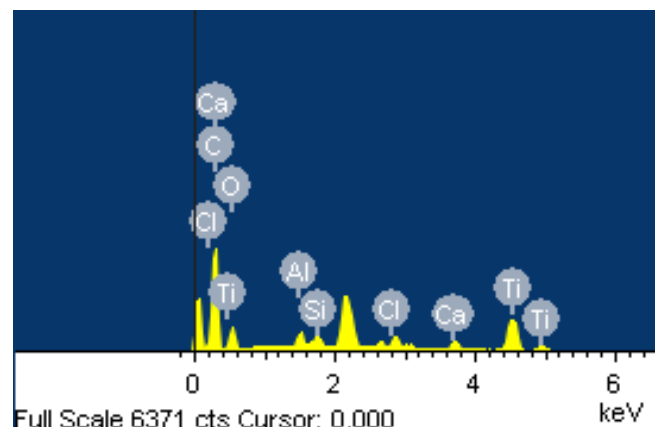


Figura 1. Análisis elemental EDS sobre el barro seco

Comparando los análisis realizados sobre ambos sólidos (secado e incinerado), se observa que si bien, presentan los mismos elementos en su composición, el porcentaje de C disminuye del 51 a 17 %p/p. Esto se condice con el hecho de que a temperaturas superiores a 500°C, disminuye drásticamente el material orgánico.

La DRX, sobre la muestra analizada arroja los difractogramas que se muestran en la Figura 2. A 100 °C presenta los picos correspondientes a Calcita (CaCO_3 , C), Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, K) y Cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PCA). A 500 °C permanecen los picos de C y PCA, pero no se observan difracciones de K.

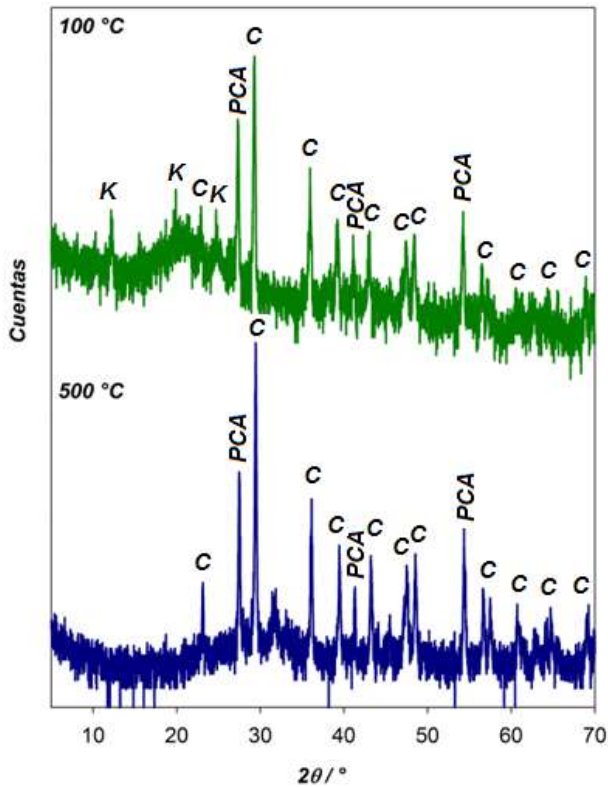


Figura 2. DRX sobre barro secado y calcinado

Los espectros FTIR (Figura 3) confirman totalmente el análisis DRX y además permiten detectar vibraciones de los componentes orgánicos e inorgánicos amorfos. Así en ambas muestras se observan las bandas de la C, destacándose las diagnósticas ubicadas en 1428, 878 y 714 cm^{-1} pertenecientes al CO_3^{2-} [5]. La absorción ubicada en 430 cm^{-1} se debe a vibraciones Al-O en PCA [6], mientras que el resto de las bandas de esta especie se superponen con las correspondientes a los otros componentes o aparecen como hombros.

A 100 °C se distinguen todas las vibraciones características de la K en: 3692, 3620, 3468, 1115, 1033, 1009, 937, 913, 795, 754, 696, 539 y 470 cm^{-1} [7]. Éstas desaparecen a 500 °C dejando lugar a bandas anchas en 3480, 1083 y 693 cm^{-1} correspondientes al metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, MK), producto de la deshidroxilación térmica de la K. Cabe aclarar que el MK no se observó por DRX debido a su amorficidad.

Además, a 100 °C se identifican bandas correspondientes a distintas vibraciones en la poliácridamida aniónica (PA) en 2910 y 2860 cm^{-1} (estiramientos $\nu\text{C-H}$); 1660 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$); 1620 cm^{-1} (δNH_2); 1225 cm^{-1} (ωNH_2), 1176 y 1125 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$) [4].

La aplicación en forma complementaria de las técnicas de DRX y FTIR permitió caracterizar completamente la composición del lodo tratado térmicamente a 100 y 500 °C. Se confirmó la presencia de C, K, PCA y PA en la muestra tratada a 100 °C; y la de C, MK y PCA, luego del tratamiento a 500 °C.

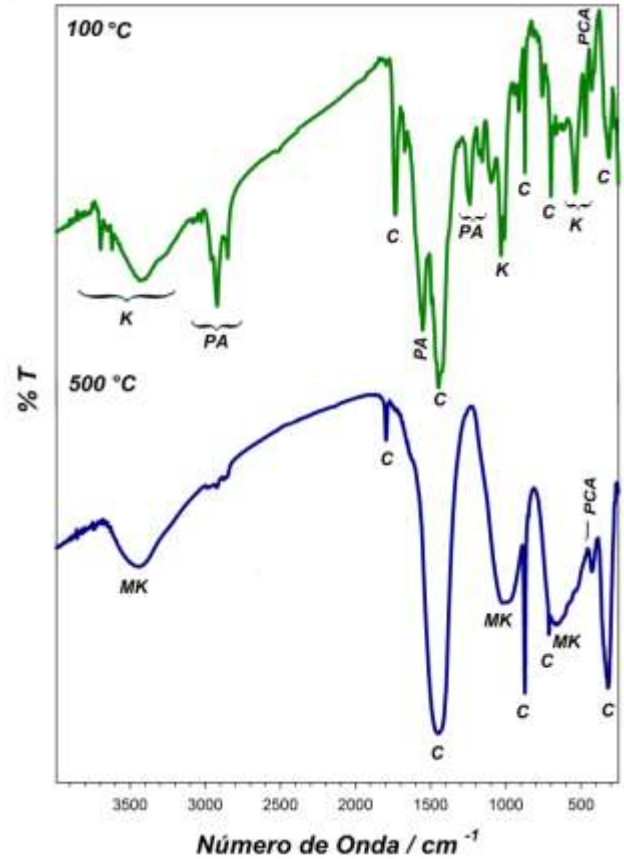


Figura 3. Espectros FTIR sobre barro secado y calcinado

Se puede mencionar que no se descarta la presencia de compuestos de Titanio (anatasa o rutilo), ya que sus bandas características pueden estar solapadas por otras de mayor intensidad.

De los análisis anteriores podemos determinar las características del barro separado. Posee un alto contenido de material orgánico que es eliminado casi en su totalidad al calcar el lodo. El carbono remanente en las cenizas se corresponde con la presencia de CaCO_3 . El contenido inorgánico se determinó en los análisis que figuran en la Tabla 4.

Tabla 4. Caracterización de efluente y barros

	Barro secado a 103-105°C	Barro calcinado a 500°C ±50 °C
EDS	Elementos: C, O, Al, Si, Cl, Ca y Ti.	
DRX	K, C y PCA	C y PCA
FTIR	K, C, PCA y PA	MK, C y PCA

Se destaca la ausencia de metales pesados en los análisis previos que deben ser verificados en análisis químico de trazas. Esta característica es de suma importancia debido al alto poder contaminante de estos metales.

La presencia de metacaolín a temperaturas altas, es un factor importante a tener en cuenta para su posible uso como puzolanas en cementos [9].

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo, permiten afirmar que los barros de la industria gráfica estudiada, dedicada a la impresión con tintas al agua, cumplen con los requisitos, por ejemplo ausencia de metales pesados y sustancias orgánicas (en el caso de las muestras calcinadas). Es por ello que estos residuos sólidos que actualmente se descartan, tienen potencial aplicación como agregado en materiales de construcción (refractarios o cementicios).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subsidiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), el CONICET y la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología, SECAT de la UNCPBA.

Se agradece especialmente a la Ing. Eugenia Borsa, por su colaboración en los análisis de micrografía SEM/EDS y DRX.

Referencias

- [1] S. Noonpui, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, S. Netpradit. *Chem. Eng. J.* **162** (2010), 503–508.
- [2] M. Delletesse, P. Vitale, P. Ramos, G. Eyler, A. Cañizo. *Anales CLICAP* (2015), 8RAm.
- [3] N. Quaranta, M. Caligaris, H. López, M. Unsen, N. Lalla. *SIIR/REDIS* (2009), 1-12.
- [4] L. Clesceri, A. Greenberg, R. Rhodes Trussell. *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Díaz de Santos (ed.), 17ma edición (1992).
- [5] M. Wilson. *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie & Son Ltd. (ed). (1987).
- [6] V. Stefov, B. Soptrajanov, V. Petrusevski. *Journal of Molecular Structure* **267** (1992), 203 – 208.
- [7] Ch. Bich, J. Ambroise, J. Péra. *Applied Clay Science* **44** (2009), 194 – 200.
- [8] R. Marugan, S. Mohan, A. Bigotto. *Journal of the Korean Physical Society* **32** (1998), 505 – 512.
- [9] E. Sabador, M. Sánchez de Rojas, R. Vigil, R. García, J. San José. *Materiales de Construcción* **57** (2007), 45 – 59.



Determinación de la resistencia al aplastamiento en madera de álamo para uniones tipo clavija

N. Pérez Castelli

Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA), Junín, Argentina.

npc_045@hotmail.com

Director: A. Guillaumet

Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA), Junín, Argentina.

Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Venado Tuerto (UTN-FRVT), Venado Tuerto, Argentina.

Grupo Colaborador: GIMaE (Grupo de Investigación de Materiales Estructurales) UNNOBA
Escuela de Tecnología, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA), Junín, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción

Resumen

La necesidad de proteger los bosques nativos reduce la oferta de madera dura para la utilización en estructuras. Por ello surge el compromiso de recurrir a nuevas especies y/o clones que permitan satisfacer las demandas de la construcción y su explotación en montes de reforestación sostenible. La concreción del Reglamento Argentino de Estructuras de Madera (CIRSOC 601) generó la necesidad de completar los suplementos con el comportamiento estructural de maderas provenientes de especies de rápido crecimiento cultivadas en bosques implantados en Argentina. En el suplemento 4, destinado a uniones, se incorporó una tabla de valores de resistencia al aplastamiento en función de la gravedad anhidra y del diámetro del perno, basada en la existente NDS 2005 (National Design Specifications for Wood Construction). Para verificar su aplicabilidad se toma necesario determinar este parámetro para maderas de uso corriente en nuestro país. En este trabajo se determina la resistencia al aplastamiento para madera de álamo "Populus deltoides Australiano 129/60" procedente del Delta del Río Paraná, Argentina. Para ello se realizaron ensayos con cargas en direcciones paralela y perpendicular a las fibras, con un perno rígido de 7 mm de diámetro, de acuerdo a las prescripciones de la Norma UNE-EN383:2007. Los valores de resistencia característica al aplastamiento obtenidos para ambas direcciones resultaron sensiblemente inferiores a los propuestos en la tabla S.4.1.1-1 del suplemento 4 del Reglamento CIRSOC 601. En publicaciones anteriores de otras especies, la comparación entre los valores dados por el CIRSOC 601 y los obtenidos experimentalmente sugieren que a medida que la densidad de la especie aumenta los resultados de los ensayos se acercan a los valores calculados según el CIRSOC 601, aunque siguen siendo inferiores.

Palabras clave: resistencia al aplastamiento, uniones, álamo, fijación tipo clavija, estructuras de madera.

Keywords: embedding strength, unions, poplar, dowel type fasteners, structures timber.

1. Introducción

Para el cálculo de la capacidad portante de una unión resulta de particular importancia conocer, además de ciertas características geométricas, los valores de la resistencia al aplastamiento de la especie y las propiedades mecánicas del elemento metálico utilizado. Para la aplicación del Reglamento Argentino de Estructuras de Madera, CIRSOC 601 [1], deben conocerse como datos de partida, el valor característico de la resistencia al aplastamiento de la madera y el valor característico de la tensión de fluencia en flexión de la clavija.

El Reglamento Argentino de Estructuras de Madera CIRSOC 601 presenta suplementos con valores de diseño. En particular, en el Suplemento Nro. 4 establece valores de diseño de referencia para uniones mecánicas que permiten calcular la resistencia lateral de diseño de referencia Z. La tabla

incluida en el Suplemento 4 toma como base la existente en las NDS 2005 [2] y establece la resistencia al aplastamiento en función de la gravedad anhidra de la madera y del diámetro de la clavija.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la resistencia al aplastamiento en la dirección paralela y perpendicular a las fibras, en madera de Álamo "Populus deltoides Australiano 129/60" procedente del Delta del Río Paraná, Argentina usando un perno rígido de 7 mm y comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los valores propuestos en el Suplemento 4 del Reglamento Argentino CIRSOC 601.

2. Metodología

2.1. Simbología

// designa dirección paralela a las fibras de la probeta.

\perp	designa dirección perpendicular a las fibras de la probeta.
f_h	resistencia al aplastamiento.
$f_{h,est}$	resistencia al aplastamiento estimada.
$F_{m\acute{a}x}$	carga máxima soportada por la probeta.
$F_{m\acute{a}x,est}$	carga máxima estimada soportada por la probeta.
d	diámetro del perno.
t	espesor de la probeta.
w_i	desplazamiento inicial.
$w_{i,mod}$	desplazamiento inicial modificado.
w_e	desplazamiento elástico.
w_{mn}	desplazamiento en el punto "mn" del diagrama de carga de la Figura 2, por ejemplo, w_{04} es el desplazamiento en el punto 04 del diagrama de carga.
$w_{0.6}$	desplazamiento al 60% de la carga máxima soportada.
$w_{0.8}$	desplazamiento al 80% de la carga máxima soportada.
K_i	módulo de aplastamiento inicial.
K_s	módulo de aplastamiento.
K_e	módulo de aplastamiento elástico.
G	gravedad anhidra.
G_{mc}	gravedad específica a un determinado contenido de humedad.
mc	contenido de humedad expresado como el cociente entre el peso del agua contenida y el peso anhidro.
γ	densidad.

2.2. Material de ensayo, confección y preparación de probetas.

Se efectuó una selección aleatoria de un lote de 200 tablas de 1" x 4" x 2,2 m de largo, las que una vez acondicionadas y cepilladas resultaron con un espesor de 23 mm. De ese lote se obtuvo el material libre de defectos con el que se confeccionaron 129 probetas de acuerdo a la Norma UNE-EN 383:2007 [3], de las cuales 68 probetas se ensayaron en dirección paralela y 61 en dirección perpendicular a la fibra. El material de ensayo se almacenó en condiciones controladas de humedad relativa (65 ± 5) % y temperatura (20 ± 2) °C hasta el momento del ensayo.

El elemento de fijación utilizado consiste en un perno rígido de diámetro 7 mm de acero trefilado. La colocación del elemento de fijación se realiza en un orificio de 7,25 mm. Los ensayos fueron realizados de acuerdo a las prescripciones de la Norma UNE-EN 383:2007. En la figura 1 se visualizan las dimensiones de las probetas utilizadas.

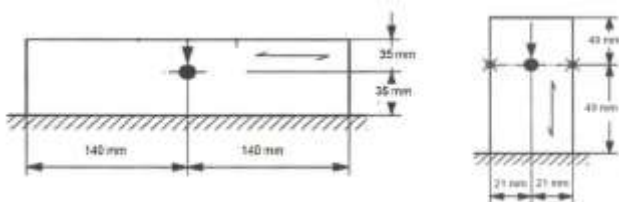


Figura 1. Dimensiones de las probetas para perno de 7mm.

2.3. Equipos y dispositivos utilizados.

La aplicación de la carga se realiza con una máquina Universal de ensayos marca Baldwin con capacidad máxima de 300 KN y accionamiento hidráulico. Para la medición de las cargas se interpone una celda con una capacidad máxima de 50 KN y precisión de 5 N conectada a un transductor de registración continua de lectura.

La medición de las deformaciones se realiza mediante balancines y dos relojes comparadores digitales marca Mitutoyo de rango 0-12,7 mm, y lectura de 0,01mm, dispuestos en forma simétrica.

2.4. Procedimiento operatorio

Se hace una estimación de la carga de rotura realizando ensayos preliminares. Este valor estimado permite la adopción de los intervalos de carga a utilizar. La aplicación de la carga debe realizarse respetando el procedimiento de carga dado por la Norma UNE-EN 383:2007, el cual se muestra en la figura 2. El diagrama ideal de Fuerza/Desplazamiento y los puntos donde deben registrarse los desplazamientos se muestran en la figura 2.

El ensayo se detuvo cuando se produjo la rotura física de la probeta o cuando el desplazamiento alcanzó los 5 mm.

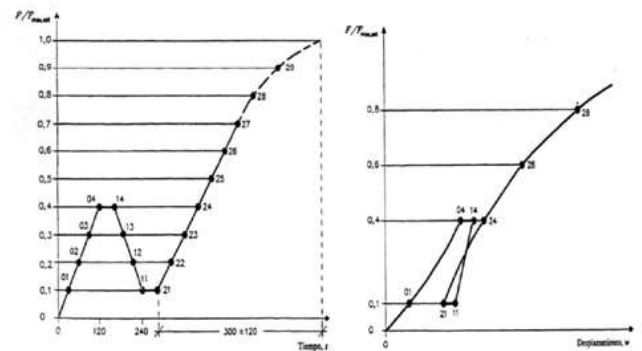


Figura 2. Procedimiento de aplicación de carga y Diagrama ideal de Fuerza/Desplazamiento.

La velocidad de desplazamiento de la máquina de ensayo fue constante y se reguló de manera que la fuerza máxima se alcance en un tiempo de 300 ± 120 segundos luego de realizado el primer período de carga.

Para cada una de las probetas se registraron los valores de carga, de desplazamiento de ambos comparadores y el tiempo de ensayo, en cada uno de los puntos indicados en la figura 2. Con posterioridad a los ensayos, se determinó la densidad en todas las probetas según Norma ISO 3131/1975 [4] y la humedad de acuerdo a Norma ISO 3130/1975 [5]. Los valores de densidad se ajustaron a la humedad de referencia del 12% de acuerdo a lo establecido en la Norma UNE-EN 384:2010 [6].

2.5. Cálculos

Se realizan de acuerdo a lo establecido en la Norma UNE-EN 383:2007 apartado 6.6.1.

a) Resistencia al aplastamiento.

$$f_h = \frac{F_{m\acute{a}x}}{d \times t} \quad (1)$$

b) Resistencia estimada al aplastamiento.

$$f_{h,est} = \frac{F_{m\acute{a}x,est}}{d \times t} \quad (2)$$

c) Desplazamiento inicial.

$$w_i = w_{04} \quad (3)$$

d) Desplazamiento inicial modificado.

$$w_{i,mod} = \frac{4}{3}(w_{04} - w_{01}) \quad (4)$$

e) Desplazamiento Elástico.

$$w_e = \frac{2}{3}(w_{14} + w_{24} - w_{11} - w_{21}) \quad (5)$$

f) M3dulo de aplastamiento inicial.

$$K_i = \frac{0,4 \times f_{h,est}}{w_i} \quad (6)$$

g) M3dulo de aplastamiento.

$$K_s = \frac{0,4 \times f_{h,est}}{w_{i,mod}} \quad (7)$$

h) M3dulo de aplastamiento el3stico.

$$K_e = \frac{0,4 \times f_{h,est}}{w_e} \quad (8)$$

3. Resultados

3.1. Determinaci3n de la resistencia al aplastamiento.

Se utiliz3 la formula (1) para el c3lculo de la resistencia al aplastamiento. Los valores obtenidos para la resistencia al aplastamiento en las direcciones paralela y perpendicular a las fibras, as3 como la densidad de la madera ensayada, corregida a una humedad de referencia del 12 % se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de resistencia al aplastamiento y densidad

PAR3METROS	$f_h //$ N/mm ²	$f_h \perp$ N/mm ²	γ Kg/mm ³
Promedio	30,41	21,61	408,75
Desv3o STD	4,20	4,11	26,80
M3ximo	43,19	32,32	475,33
M3nimo	22,19	11,63	350,76
Percentil 5%	24,54	14,67	364,18
COV %	14%	19%	7%

Se establece la correlaci3n existente entre la resistencia al aplastamiento en cada una de las direcciones ensayadas y la densidad, mediante un an3lisis de regresi3n. Los valores de correlaci3n para ambas direcciones de ensayo y la ecuaci3n de la regresi3n lineal aparecen en la Tabla 2.

Tabla 2. Coeficientes de correlaci3n

PAR3METROS	Coef. de correlaci3n	Ec. de la regresi3n lineal
Correlaci3n Tensi3n paralela-Densidad	0,531	$y = 0.0829x - 3.273$
Correlaci3n Tensi3n perpendicular-Densidad	0,653	$y = 0.1008x - 19.922$

El coeficiente de correlaci3n para ambas direcciones indica una relaci3n moderadamente fuerte entre las variables analizadas, apreci3ndose una mejor correlaci3n para el caso de la tensi3n perpendicular a la fibra.

3.2. An3lisis de los desplazamientos

A partir de los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento de carga de la figura 2 se pueden calcular ciertos valores de desplazamientos descriptos en la Norma UNE-EN 383:2007. En la Tabla 3 se exponen los valores de desplazamientos para los ensayos paralelo a las fibras y calculados a partir de los resultados de las mediciones, de acuerdo a las ecuaciones (3), (4) y (5). De manera similar se procede al c3lculo de los desplazamientos para la direcci3n perpendicular a las fibras, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3. Desplazamiento para ensayo paralelo a las fibras (en mm)

w_i	$w_{i,mod}$	w_e	$w_{0,6}$	$w_{0,8}$
0,368	0,373	0,108	0,619	1,137

Tabla 4. Desplazamiento para el ensayo perpendicular a las fibras (en mm).

w_i	$w_{i,mod}$	w_e	$w_{0,6}$	$w_{0,8}$
0,292	0,355	0,103	0,824	2,123

A partir de la resistencia al aplastamiento estimada y de los valores de desplazamientos obtenidos anteriormente, la norma permite calcular el m3dulo de aplastamiento inicial (K_i), el m3dulo de aplastamiento (K_s) y el m3dulo de aplastamiento el3stico (K_e), usando las ecuaciones (6), (7) y (8).

Los valores de m3dulos de aplastamiento para la direcci3n paralela a las fibras se muestran en la Tabla 5 y en la Tabla 6 se visualizan los valores de m3dulos para la direcci3n perpendicular.

Tabla 5. M3dulos de aplastamiento para ensayo paralelo a las fibras.

K_i (N/mm ³)	K_e (N/mm ³)	K_s (N/mm ³)
33,75	33,31	115,49

Tabla 6. Módulos de aplastamiento para ensayo perpendicular a las fibras.

K_i (N/mm ³)	K_e (N/mm ³)	K_s (N/mm ³)
42,61	34,96	120,61

3. 3. Comparación de los valores experimentales con el Reglamento CIRSOC 601.

Para el cálculo de la resistencia al aplastamiento, tanto paralela como perpendicular a las fibras, el Suplemento 4 del Reglamento Argentino de Estructuras de Madera CIRSOC 601 establece valores en función de la gravedad anhidra de la madera utilizada en la unión y del diámetro del elemento de fijación en la Tabla S.4.1.1-1, confeccionada en función de los valores que se presentan en la Tabla 11.3.2 de las NDS 2005.

El valor de la gravedad anhidra 5 % percentil de la madera ensayada se determinó de acuerdo a lo expresado en el Reglamento CIRSOC 601, partiendo de la gravedad específica a un determinado contenido de humedad G_{mc} , a partir de la siguiente fórmula:

$$G = \frac{G_{mc}}{(1+mc)-0,84 \times mc \times G_{mc}} \quad (9)$$

El valor de la gravedad anhidra 5% percentil para el Álamo, "*Populus deltoides Australiano 129/60*" resultó de 336,5 Kg/m³, calculado sobre el total de las probetas ensayadas.

En la Tabla 7 se indican los valores comparativos.

Tabla 7. Comparación de valores de resistencia al aplastamiento.

PARÁMETROS	$f_h //$	$f_h \perp$
Resistencia Experimental 5% percentil (Duración 10 minutos) (N/mm ²)	24,54	14,67
Resistencia Experimental Corregida con Cd=1,6 (Duración 10 minutos) (N/mm ²)	15,34	9,17
Resistencia calculada según CIRSOC 601 (N/mm ²)	25,96	16,60
Relación entre el valor experimental corregido y el valor de CIRSOC 601 (%)	59	55

Se puede apreciar que los valores de resistencia al aplastamiento experimentales 5 % percentil referenciados a una duración de la carga de 10 años, son sensiblemente menores a los valores calculados aplicando la metodología dada por el Reglamento CIRSOC 601.

4. Conclusiones

La resistencia característica al aplastamiento paralelo a las fibras 5% percentil resultó ser de 24,54 N/mm².

La resistencia característica al aplastamiento perpendicular a las fibras 5% percentil resultó ser de 14,67 N/mm².

Las deformaciones en la dirección paralela a las fibras para la tensión de aplastamiento característica resultaron del orden del 20% de la deformación de rotura mientras que en la dirección perpendicular a las

fibras y para la tensión de aplastamiento característica resultaron del orden del 40%.

Para el Álamo, los resultados experimentales de la resistencia al aplastamiento, corregidos por el factor de duración de la carga son del orden de 55% al 59 % de los valores determinados a partir de la metodología establecida por el Reglamento CIRSOC 601.

La comparación entre los valores dados por el Reglamento CIRSOC 601 y los obtenidos experimentalmente para distintas especies sugiere que a medida que la densidad de la especie aumenta los resultados obtenidos experimentalmente se acercan a los valores calculados según el Reglamento CIRSOC 601.

Agradecimientos

A los alumnos, becarios, graduados y profesores de Ing. Mecánica, Ing. Industrial de UNNOBA e Ing. Civil de UTN-FRVT que participaron activamente, colaborando con los ensayos y el procesamiento de datos.

Referencias

[1] Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), *Centro de Investigación de los Reglamentos Nacionales de Seguridad para Obras Civiles 601 (CIRSOC 601)*, (2013).

[2] American Forest & Paper Association. American Wood Council, *National Design Specification (NDS) for Wood Construction with commentary and Supplement: Design Values for Wood Construction 2005 Edition*, (2005).

[3] Agencia Española de Normalización y Certificación (AENOR). Estructuras de madera. Métodos de ensayo. *Determinación de la resistencia al aplastamiento y del módulo de aplastamiento para los elementos de fijación tipo clavija*. UNE-EN 383:2007, (2007).

[4] International Organization for Standardization. Wood. *Determination of density for physical and mechanical tests*. ISO 3131, (1975).

[5] International Organization for Standardization. Wood. *Determination of moisture content for physical and mechanical tests*. ISO 3130, (1975).

[6] Agencia Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madera estructural. *Determinación de los valores característicos de las propiedades mecánicas y la densidad*. UNE-EN 384:2010, (2010).



Tableros de cáscara de arroz – proteína de soja

D. A. Negro, J. M. Mottin

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

jemottin@gmail.com diegonegro4@gmail.com

Director: P. M. Stefani

Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

Co-Director: P. Leiva

Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Materiales para la construcción

Resumen

Se desarrollaron tableros basados en cáscara de arroz y concentrado de proteína de soja (CPS) como adhesivo. El CPS es una alternativa económica y ambientalmente amigable a los adhesivos comerciales a base de petróleo y que contienen formaldehído en su formulación. Se evaluó la dependencia de las propiedades mecánicas (módulo de rotura, módulo de elasticidad aparente y resistencia interna) y las propiedades físicas (absorción e hinchamiento en agua, contenido de humedad y conductividad térmica) en función de la densidad. Los resultados obtenidos cumplen con los requisitos establecidos por la norma ANSI/A208.1 en cuanto a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, los valores de hinchamiento requeridos para tableros de uso general no fueron alcanzados, por lo que la aplicación de los aglomerados se restringe para ambiente interior o protegido. Con respecto a la conductividad térmica, se observó una mayor aislación que otros paneles de uso comercial, tanto aglomerados como de cartón-yeso.

Palabras clave: concentrado de proteína soja, aglomerados, adhesivos, cáscara de arroz

Keywords: soybean protein concéntrate, particleboard, adhesive, rice husk

1. Introducción

Hoy en día, en la industria de la construcción se utilizan grandes cantidades de madera, en sus diversas formas. Una de ellas son los aglomerados hechos a partir de madera triturada. Los tableros o aglomerados han sido tradicionalmente construidos a partir de madera forestada triturada y adhesivos sintéticos. La creciente demanda de estos materiales ha estimulado la búsqueda de alternativas que disminuyan el impacto ambiental sobre el suministro de la madera y la utilización de adhesivos sintéticos. En todo el mundo, se están evaluando distintos residuos agroindustriales que tienen potencial para reemplazar a la madera como materia prima de los aglomerados, como paja de trigo, mazorca de maíz, cáscara de arroz, cáscara de maní, cáscara de algodón, paja de algodón, etc [1-9]. La cáscara de arroz puede considerarse como un material alternativo de la madera en la producción de aglomerados y posee una composición similar: 25-35% celulosa, 8-21% hemicelulosas, 26-31% lignina, 15-17% sílice amorfa, ceras y 2-5% de otras sustancias solubles [5]. Además presenta la ventaja de no requerir una etapa de molienda previa al conformado del tablero, a raíz de contar con un tamaño de partícula promedio adecuado para este fin.

Entre los adhesivos más utilizados para madera, se encuentran las resinas tipo urea formaldehído. Estas presentan el inconveniente de liberar formaldehído tanto durante el proceso de fabricación como durante

la vida en servicio del producto final. El formaldehído es considerado un contaminante atmosférico peligroso, en particular cuando se utiliza en ambientes cerrados [10]. Los adhesivos basados en proteínas de soja surgen como una alternativa capaz de resolver este problema dada su baja toxicidad y biodegradabilidad inherente [11]. Argentina es el tercer productor de soja a nivel mundial (53,5 millones de toneladas en 2013/2014) detrás de USA y Brasil [12] lo que asegura su disponibilidad para la producción de adhesivos y productos derivados.

La capacidad de adhesión de las proteínas de soja depende fuertemente de su habilidad para dispersarse y desplegarse en solución, lo que provoca un incremento en el área de contacto de la proteína, favoreciendo la interacción con los sustratos. El desovillado de las proteínas de soja (desnaturalización) puede ser promovido por distintas estrategias, tales como tratamiento térmico, químico o enzimático siendo el tratamiento con álcalis uno de los más utilizados [13-18].

En este contexto, el presente trabajo plantea como objetivo analizar la factibilidad técnica de producir aglomerados de baja, media y alta densidad basados en cáscara de arroz, como sustituto de la madera, y adhesivos biogénicos basados en concentrado de proteína de soja.

2. Metodología

2.1. Preparación y acondicionamiento de los materiales de partida

La cáscara de arroz se lavó con agua repetidas veces a fines de eliminar polvo e impurezas y se secó a 100±3 °C, hasta alcanzar un valor de masa constante. El adhesivo de CPS se preparó de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura para adhesivos basados en aislado y harina de soja [1-3]. Se dispersa el CPS en una solución al 0.2 % de NaOH en relación másica 1:10, a temperatura ambiente y bajo agitación constante (500 rpm) durante dos horas.

2.2. Preparación y caracterización de los aglomerados

Se prepararon placas de aglomerado a partir de la mezcla de la cáscara de arroz y el adhesivo de CPS obtenido en laboratorio.

Las mezclas adhesivo - cáscara se realizaron en un mezclador de palas con movimiento orbital (MBZ, Argentina).

El contenido de adhesivo se ajustó en un 10 % (base sólida) y el tiempo de mezclado fue de cinco minutos. La mezcla húmeda se secó en estufa con corriente de aire a 80 °C hasta alcanzar un contenido final de agua del 40 %.

La masa de mezcla se ajustó a fin de obtener la densidades objetivo según la Tabla 1 y se colocó en un molde de acero inoxidable de 25x25 cm provisto con tacos separadores a fines de alcanzar un espesor final de 0.5 cm. El molde lleno con la mezcla se colocó en una prensa (E.M.S., Argentina), aplicándose una presión máxima de 4.90 MPa y una temperatura de 140°C durante 25 minutos. Estas condiciones fueron seleccionadas para favorecer el curado del adhesivo y minimizar la degradación térmica de la proteína durante esta operación [19]. Las probetas para los ensayos de caracterización se confeccionaron a partir de las placas obtenidas. En todos los casos, se cortaron los extremos de los paneles producidos a fin de evitar los efectos de borde.

Tabla 1. Densidades objetivo.

Grupo	1	2	3	4	5
ρ objetivo (kg/m ³)	600	700	800	900	1000

Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina de ensayos universales Instron 4467 de acuerdo con los procedimientos descritos en la norma ASTM D-1037-99. Los módulos de elasticidad (MOE) y de rotura (MOR) se determinaron sobre probetas rectangulares de 5 cm x 15 cm mediante un ensayo de flexión en tres puntos. La resistencia interna (IB), se evaluó utilizando probetas cuadradas de 5 cm x 5 cm. Antes de realizar los ensayos, las muestras se estabilizaron a 20°C y 65% de humedad relativa (HR) durante siete días en una cámara de laboratorio con control de humedad.

A partir de las muestras de flexión ensayadas se confeccionaron probetas de 5cm x 5cm para determinar la densidad (ρ) y humedad (W%). Estas

pruebas se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-1037-99.

Se evaluaron la absorción de agua (WA%) y el hinchamiento (TS%) a 2 y 24 horas sobre probetas de 5cm x 5cm, estabilizadas a 20°C y 65% HR hasta alcanzar el equilibrio. Para esto, las muestras se extrajeron periódicamente y se pesaron en balanza analítica hasta lograr dos lecturas iguales. Una vez alcanzado el equilibrio, las probetas se sumergieron en agua destilada a 20 °C durante 24 h. El incremento de peso debido a la absorción de agua se determinó gravimétricamente y la absorción y el hinchamiento se calcularon según las ecuaciones 1 y 2:

$$WA(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \tag{1}$$

$$TS(\%) = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \tag{2}$$

Siendo: m_1 y h_1 la masa (g) y el espesor (mm) de las probetas antes de la inmersión en agua. Asimismo, m_2 y h_2 son la masa (g) y espesor (mm) de las probetas después de 2 y 24 horas de inmersión en agua. Cada valor de h_1 y h_2 fueron determinados como el promedio de tres mediciones del espesor medidas con un calibre Vernier.

Se midió el coeficiente de conductividad térmica del material a través de un equipo diseñado en el laboratorio en base a las normas ASTM C 0518-02, como se muestra en la Fig. 1.



Figura 1. Equipo diseñado para medir conductividad térmica.

El funcionamiento del equipo consiste básicamente en inducir un flujo de calor a través de la placa de estudio midiendo las temperaturas a ambos lados del mismo, según el esquema de la Fig. 2.

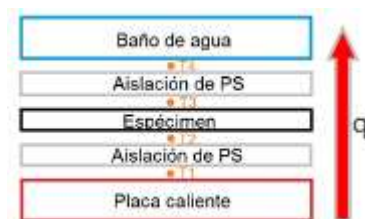


Figura 2. Esquema del funcionamiento del equipo.

Las temperaturas fueron medidas mediante termocuplas tipo K conectadas a un termómetro digital

CHY 501 de resolución ±0.1°C. La placa caliente se mantuvo a una temperatura constante de 40 ± 2°C, y el baño de agua a 17 ± 1°C. Si se asume estado estacionario de flujo de calor a través de la muestra, es válida la ecuación 3.

$$\frac{\lambda_{PS} \cdot (T1-T2)}{L_{PS}} = \frac{\lambda_P \cdot (T2-T3)}{L_P} \quad (3)$$

Donde λ_{PS} y L_{PS} son la conductividad térmica y el espesor de las placas de poliestireno expandido (PS), respectivamente. Asimismo, λ_P y L_P representan las mismas variables, para el caso de la placa de estudio. En esta ecuación se representa el equilibrio de flujo de calor para el lado caliente del espécimen. Análogamente, se plantea este equilibrio para el lado frío, obteniendo un segundo valor de λ_P. El promedio de estos resulta en el valor final de la conductividad térmica de la placa de estudio.

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se resumen los valores de densidad aparente y propiedades mecánicas de los aglomerados preparados con diferentes densidades objetivo. Los valores medidos de densidad para cada grupo alcanzaron valores muy cercanos a la densidad de objetivo propuesta. Se midió además gravimétricamente el contenido de humedad alcanzando valores entre 9 y 10 % para todo el rango de densidades. Por este motivo no se tuvo en cuenta esta última variable durante el análisis.

Se observó un aumento en las propiedades mecánicas (MOE, MOR e IB) a medida que crece la densidad del aglomerado. Al aumentar la densidad aparente, disminuye la fracción de huecos, aumenta la rigidez estructural del aglomerado y en consecuencia se obtienen mejores propiedades mecánicas [20]. Cabe destacar que los valores obtenidos de MOR, MOE e IB alcanzaron valores más altos que los obtenidos por Mgbemene y col. [9] para aglomerados basados en cáscara de arroz y taninos (como adhesivo) para el mismo rango de densidades.

En la tabla 2 también se resumen los valores requeridos por la norma ANSI A208.1 para tableros comerciales de baja (LD), media (M) y alta (H) densidad. Los aglomerados obtenidos de baja densidad cumplen con los requisitos de MOR y MOE (IB aún no se determinó) para las categorías LD-1 y LD-2. Los grupos 2 y 3 pertenecen a aglomerados de media densidad. En el caso del grupo 2, sólo cumple el valor mínimo de MOE para M-1, mientras que en el caso del grupo 3 cumple todos los requerimientos para M-1 y M-S. Finalmente, para los grupos 4 y 5 de alta densidad, el grupo 4 no lo hace en ninguno de ellos, mientras que el grupo 5 podría pertenecer a la categoría H-1 de presentar un valor mayor de IB. Debe tenerse en cuenta que la norma ANSI estipula estos valores para aglomerados comerciales basados en madera y urea-formaldehído. Además, estos presentan un mayor contenido de adhesivo y un tamaño de partícula más fino en las capas adyacentes a la superficie, logrando de esta manera un perfil de

densidades en el espesor, que aumenta sus propiedades a la flexión.

Tabla 2. Valores de MOR, MOE e IB.

Grupo	ρ (kg/m³)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	IB (MPa)
1	620±7	8,15±0,37	1,54±0,31	-
2	720±25	10,05±1,06	1,88±0,24	0,151±0,019
3	800±25	12,24±2,13	2,25±0,41	0,442±0,017
4	875±1	14,02±2,82	2,63±0,58	-
5	990±20	17,50±1,24	3,18±0,22	0,610±0,016
H-1	>800	16,50	2,40	0,9
H-2	>800	20,50	2,40	0,9
H-3	>800	23,50	2,75	1,0
M-1	640-800	11,00	1,72	0,4
M-S	640-800	12,50	1,90	0,4
M-2	640-800	14,50	2,25	0,45
M-3	640-800	16,50	2,75	0,55
LD-1	<640	3,00	0,55	0,10
LD-2	<640	5,00	1,02	0,15

También se estudió la dependencia de la absorción e hinchamiento en agua en función de la densidad. Los resultados se resumen en las Tablas 3 y 4. En el caso de hinchamiento (TS), tanto a 2 como a 24 horas los resultados obtenidos no muestran una dependencia clara con la densidad. En cambio la absorción de agua (WA) creció a medida que disminuye la densidad de los aglomerados. Este comportamiento es consecuencia del incremento de la porosidad del aglomerado lo que facilita el proceso de impregnación con agua [20].

Tabla 3. Absorción de agua e hinchamiento a 2 hs.

Grupo	WA 2hs(%)	TS 2hs(%)
1	64,28 ± 15,65	7,88 ± 2,69
2	58,60 ± 9,78	14,42 ± 5,54
3	43,78 ± 8,98	11,58 ± 5,70
4	35,69 ± 10,69	6,88 ± 5,25

Tabla 4. Absorción de agua e hinchamiento a 24 hs.

Grupo	WA 24hs(%)	TS 24hs(%)
1	98,53 ± 12,52	21,17 ± 1,74
2	88,40 ± 6,49	29,39 ± 4,17
3	71,85 ± 6,36	30,59 ± 3,33
4	63,09 ± 6,23	31,26 ± 4,76

En la Tabla 5 se resumen los valores de conductividad térmica para los aglomerados con diferente densidad objetivo. Como era de esperar la conductividad térmica crece a medida que aumenta la densidad. Este comportamiento se debe nuevamente al efecto

de la porosidad en el aglomerado. El incremento de huecos con aire en la muestra se traduce en una mejora de su capacidad aislante. Se compararon los resultados de conductividad de los aglomerados obtenidos con la de otros productos disponibles comercialmente tales como aglomerados de madera (M), lana de vidrio (LV) y cartón de yeso (CY) [21]. Salvo en el caso de la lana de vidrio, los aglomerados producidos mostraron una capacidad aislante mayor a los productos comerciales para el mismo rango de densidades.

Tabla 5. Conductividad térmica.

Grupo	λ (w/m.K)
2	0,067 \pm 0,002
3	0,071 \pm 0,007
4	0,073 \pm 0,001
5	0,079 \pm 0,003
CY	0.21
M	0.13
LV	0.04

4. Conclusiones

Los resultados de este estudio permiten concluir que es técnicamente posible producir aglomerados a partir de cáscara de arroz como sustrato lignocelulósico en reemplazo de la madera triturada y adhesivos de bajo impacto ambiental basados en concentrado de proteína de soja. Los paneles producidos cumplen con los grados LD1, LD2, M-1 y M-S, según la clasificación ANSI 208.1, con la ventaja adicional de ser exentos de formaldehído, por lo que pueden ser utilizados en la confección de paneles divisorios para uso interior.

Agradecimientos

Los autores agradecen principalmente a Pablo Leiva y Pablo M. Stefani por su plena disposición y guía incondicional.

Y a los investigadores y personal de apoyo del INTEMA – CONICET, en particular: Fabricio G. Pietrani, Roxana A. Ruseckaite y Juan P. Vitale, por brindar su apoyo, tiempo y conocimiento.

Referencias

- [1] X. Mo, E. Cheng, D. Wang, X. S. Sun. *Ind. Crops Prod.* **18** (2003), 47-53.
 [2] D. Wang, X. S. Sun. *Ind. Crops Prod.* **15** (2002), 43-50.
 [3] E. Cheng, X. Sun, G. S. Karr. *Composites Part A* **35** (2004), 297-302.
 [4] X. Mo, J. Hu, X. S. Sun, J. A. Ratto. *Ind. Crops Prod.* **14** (2004), 1-9.
 [5] V. Gerardi, F. Minelli, D. Viggiano, *Biomass Bioenergy* **14** (1998), 295-299.
 [6] V. I. E. Ajiwe, C. A. Okeke, S. C. Ekwuozor, I. C. Uba. *Bioresour. Technol.* **66** (1998), 41-43.
 [7] M. Gürü, S. Tekeli, I. Bilici. *Mater. Des.* **27** (2006), 1148-1151.

- [8] L. Batalla, A. J. Nuñez, N. E. Marcovich. *J. Appl. Polym. Sci.* **97** (2005), 916-923.
 [9] C. Mgbemene, A. Rosenkranz, F. Pichelin, M. Lehmann, C. Job, H. Kimeng, S. Mustapha, O. Nduka. *J. Architect. Eng.* (2014), 2014.20.
 [10] P. M. Stefani, R.A. Ruseckaite. *Aplicación de adhesivos de soja para aglomerados basados en residuos agroindustriales.* A&G 66, Tomo XVII, Vol. 1, 114-119 (2007).
 [11] X. S. Sun, R. Wool. *Soy protein adhesives in bio-based polymers and composites*, 1ra ed. Elsevier, London (2005).
 [12] United States Department of Agriculture (2015), <http://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/latest.pdf>
 [13] A. L. Lambuth, *Handbook of Adhesive Technology*, A. Pizzi, K. L. Mittal, (Eds.), 2da ed. Marcel Dekker, New York, pp. 259–281 (1994).
 [14] N. S. Hettiarachchy, U. Kalapathy, D. J. Myers. *J. Am. Oil Chem.* **72** (1995), 1461-1467.
 [15] X. Mo, J. Hu, X. S. Sun, J. A. Ratto. *Ind. Crops Prod.* **14** (2001), 1-9.
 [16] X. Mo, E. Cheng, D. Wang, X. S. Sun. *Ind. Crops Prod.* **18** (2003), 47-53.
 [17] D. Wang, X. S. Sun. *Ind. Crops Prod.* **15** (2002), 43-50.
 [18] E. Cheng, X. Sun, G. S. Karr. *Compos. Part. A* **35** (2004), 297-302.
 [19] E. M. Ciannamea, P. M. Stefani, J. F. Martucci, R. A. Ruseckaite. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **89** (2012), 1733-1741.
 [20] C. Desirello, S. Cerini, R. Charadía, R. Scalfi, C. Liberman, P. M. Stefani. Congreso CONAMET/SAM (2004).
 [21] W. Nutsch. *Tecnología de la Madera y del Mueble.* Ed.Reverte (2000).



Obtención de recubrimientos porosos de TiO_2 por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas

H. D. Traid

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Misiones, Argentina

traidhernan@gmail.com

Directora: M. I. Litter

Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica; Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (UNSAM); CONICET, San Martín, Buenos Aires, Argentina

Co-Directora: A. E. Ares

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Misiones, Argentina.

Grupo Colaborador: M. L. Vera

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Misiones, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

El TiO_2 es uno de los materiales más utilizados en el proceso de fotocatalisis heterogénea aplicado al tratamiento de aguas, debido a su bajo costo, buena estabilidad, baja toxicidad y elevada actividad fotocatalítica. Una de las técnicas más sencillas y económicas para sintetizarlo es la oxidación anódica. En este proceso, se hace circular corriente continua entre un ánodo y un cátodo inmersos en un electrolito, lo cual induce reacciones de oxidación y de reducción.

En el presente trabajo se sintetizaron recubrimientos de TiO_2 por oxidación anódica, iniciando a densidad de corriente constante hasta un voltaje de celda de 120 V, y continuando luego a potencial constante en condiciones de "spark discharge". Se empleó ácido sulfúrico 1 M como electrolito, cátodo de platino y probetas de titanio grado 2 como ánodo. La variable del proceso fue la densidad de corriente inicial (200 A/m^2 a 1200 A/m^2). Luego de la oxidación, se realizó un tratamiento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Se registró la variación de la densidad de corriente y potencial en función del tiempo.

La morfología de los óxidos se observó por microscopía electrónica de barrido, y las fases cristalinas se determinaron mediante difracción de rayos X con incidencia rasante de 1° .

Las curvas de densidad de corriente en función del tiempo mostraron el comportamiento característico de la metodología empleada, con fluctuaciones propias del fenómeno de "spark discharge". Las micrografías de los óxidos mostraron un diámetro de poro de aproximadamente 100 nm. Los difractogramas indicaron, en todos los casos, la presencia de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , con un incremento en la fracción rutilo al aumentar la densidad de corriente.

Los óxidos sintetizados presentaron características favorables como material de potencial aplicación en procesos de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas.

Palabras clave: dióxido de titanio, oxidación anódica, recubrimientos, fotocatalisis heterogénea.

Keywords: titanium dioxide, anodic oxidation, coatings, heterogeneous photocatalysis.

1. Introducción

El proceso de fotocatalisis heterogénea aplicado al tratamiento de aguas, tanto residuales como las destinadas al consumo humano, ha sido extensamente estudiado en las últimas décadas [1, 2]. Durante este proceso, cuando un fotón con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor alcanza su superficie, se produce la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando el par hueco-electrón, e induciendo reacciones de reducción y oxidación en el fluido que se encuentra en contacto con el semiconductor. La elevada reactividad de los radicales producidos, en particular del radical hidroxilo ($\cdot\text{HO}$), produce cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, llegando incluso a su mineralización [3, 4, 5].

De los semiconductores utilizados, el dióxido de titanio (TiO_2) es el más empleado debido a sus características que lo hacen un excelente fotocatalizador: bajo costo, elevada estabilidad química, huecos fuertemente oxidantes y elevada actividad fotocatalítica, particularmente de la fase cristalina anatasa [6]. Las técnicas empleadas para la obtención del TiO_2 son muy variadas: pulverización por plasma, sinterizado, procesos sol-gel, oxidación anódica con corriente o potencial constante, oxidación térmica, implantación de iones, etc. [7]. La oxidación anódica es uno de los métodos de obtención más sencillos y económicos [8]. En este proceso, se hace circular una corriente continua entre el ánodo y el cátodo, que se hallan inmersos en una solución de electrolito, lo cual induce reacciones de oxidación y de reducción, respectivamente. Los parámetros que más afectan las características del óxido formado en el

ánodo, es decir, morfología, composición química y estructura cristalina, son: el electrolito utilizado (tipo, concentración, pH y temperatura), la diferencia de potencial aplicada entre el ánodo y el cátodo, el tiempo de anodización, y la densidad de corriente [9, 10, 11]. Dada la naturaleza superficial del proceso de fotocatalisis heterogénea, un modo de mejorar la actividad fotocatalítica del material es incrementar su área superficial [12]. Diversas investigaciones muestran que la utilización de potenciales elevados (>100 V) durante el proceso de oxidación anódica de Ti da lugar a la formación de óxidos porosos como resultado de la formación de arcos eléctricos (*sparks*), siendo ésta una variante de la técnica de oxidación anódica, denominada *anodic spark deposition* [8,11,13]. El *spark* se inicia donde el óxido preexistente es débil y se produce una ruptura dieléctrica (*breakdown*) que permite que se establezcan arcos eléctricos entre diferentes puntos del recubrimiento, dando lugar a densidades de corriente y temperaturas locales elevadas (próximas a los 8000 °C). Estas condiciones permiten obtener recubrimientos porosos de elevada área superficial e inducen la formación de óxidos cristalinos [14,15]. El objetivo del presente trabajo fue la obtención de recubrimientos de TiO₂ porosos por medio de oxidación anódica, con la finalidad de su aplicación en procesos de fotocatalisis.

2. Metodología

2.1. Preparación superficial

Se utilizaron como sustrato probetas de titanio grado 2 (según ASTM B367) de 3 × 2 × 0,2 cm, las cuales se incluyeron en acrílico autocurable para luego ser desbastadas manualmente con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente, desde #120 hasta #1500. Se pulieron con pasta de diamante de 1 µm (Praxis) lubricada con etilenglicol (Cicarelli) en máquina pulidora a 250 rpm durante 1 hora. Luego las probetas se limpiaron con agua y detergente, se rociaron con alcohol y, finalmente, fueron secadas con aire caliente.

Tras ser separadas del acrílico, y con el objetivo de controlar el área de oxidación y proteger las conexiones del circuito, se colocó una barrera de acrílico en la parte superior de la probeta (Fig. 1).



Figura 1. Probeta con barrera de acrílico

2.2. Oxidación anódica

La oxidación anódica de las probetas se inició a densidad de corriente constante hasta un voltaje de celda de 120 V, continuando luego a potencial constante en condiciones de *spark discharge*. Se emplearon como cátodo dos láminas de platino distanciadas a 5 cm del ánodo de titanio y ácido

sulfúrico 1 M (Cicarelli) como electrolito. La variable del proceso fue la densidad de corriente de la fase galvanostática, aplicándose valores de 200, 500 y 1200 A/m², y obteniéndose así recubrimientos en tres condiciones diferentes. El tiempo total de oxidación fue de 5 minutos, y durante el proceso se registraron la corriente y el potencial de la celda.

Luego de la oxidación, las probetas se enjuagaron con agua, se rociaron con alcohol y se secaron con aire caliente. Finalmente, con el objeto de aumentar la cristalinidad de los óxidos sintetizados, las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1 h a 450 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en un horno SIMCIC. El enfriamiento fue lento, dentro del horno.

La nomenclatura de las probetas indica la densidad de corriente empleada; por ejemplo, la probeta 500 corresponde a la probeta cuya densidad de corriente durante la fase galvanostática fue de 500 A/m².

2.3. Caracterización

Los óxidos obtenidos fueron observados en un microscopio electrónico de barrido (SEM, FEI, Quanta 200). Se analizaron las micrografías utilizando el programa Image J [16]. Se determinó el diámetro medio de los poros como el promedio de los diámetros de la totalidad de poros existentes en una superficie de recubrimiento de aproximadamente 12 µm². Se calculó además el desvío estándar de los valores de diámetro de poros a fin de determinar su dispersión.

Se realizó difracción de rayos X (Panalytical, Empyrean, detector PIXCEL3D) para determinar las fases cristalinas presentes.

3. Resultados y Discusión

3.1. Evolución del potencial y la corriente

Las Figuras 2 y 3 muestran la evolución del potencial de celda y la densidad de corriente durante la oxidación. El comportamiento observado es característico del crecimiento a potencial constante de óxidos anódicos. La formación y el engrosamiento de la capa de óxido produce un aumento gradual en la resistencia al paso de la corriente, lo que genera un descenso progresivo en la densidad de corriente y un aumento gradual en el potencial hasta un valor de equilibrio entre las reacciones de disolución y crecimiento de la película anódica [17, 18]. Las fluctuaciones en los valores de potencial y densidad de corriente observables a tiempos para el cual el potencial de celda supera los 100 V serían resultado del ciclo sustrato desnudo-oxidación-ruptura propio del proceso de *spark* [19].

La probeta 200 no alcanzó el potencial máximo de la celda de 120 V, razón por la cual el *spark* no logró establecerse y no se observan fluctuaciones en las gráficas.

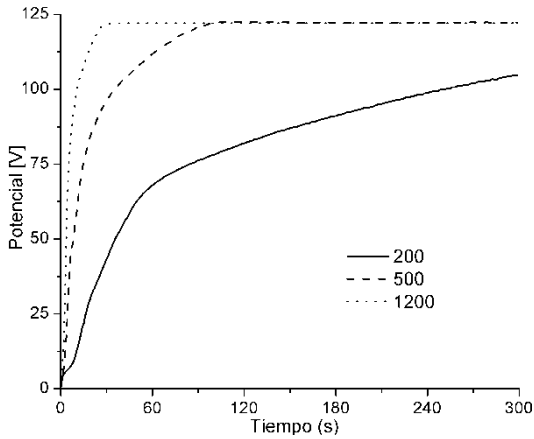


Figura 2. Potencial de la celda durante la oxidación

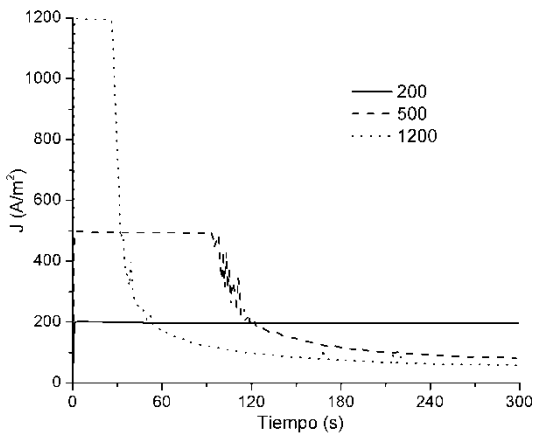


Figura 3. Densidad de corriente durante la oxidación

Además, en todos los casos se observa un desvío estándar del diámetro de poros en torno de los 85 nm, lo que indica una gran dispersión en el tamaño de los mismos.

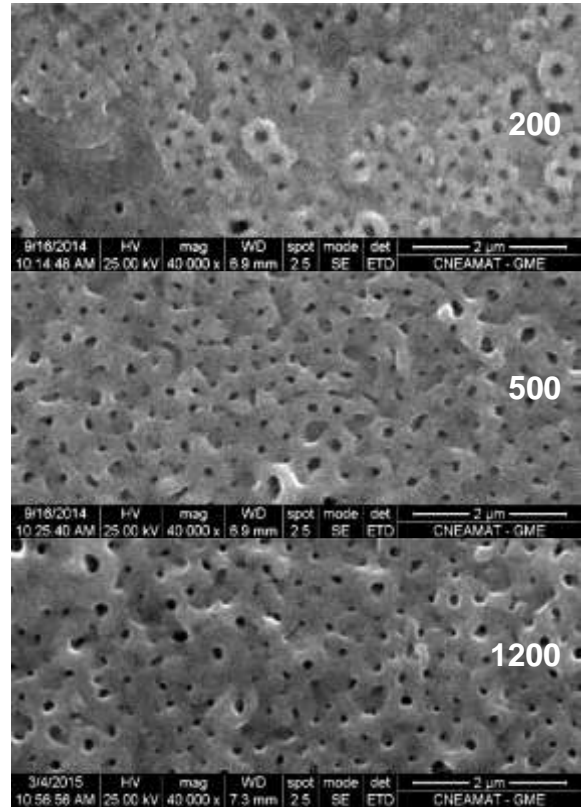


Figura 4. Micrografías SEM de los óxidos sintetizados

3.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4 se observan las micrografías de los recubrimientos sintetizados. En todas ellas, se observan poros (en gris más oscuro) distribuidos en toda la superficie con bordes elevados, tipo “cráter”. Esto sería evidencia de que la formación de los mismos se debió a la evolución de un gas. Al respecto, Teh y col. [20] plantean que la evolución de las burbujas de oxígeno son las responsables de la generación de los sitios de falla, entre las que posteriormente se establecen los arcos eléctricos. Una observación relacionada con este aspecto es que, en todos los experimentos, en los cátodos de Pt aparecieron burbujas producto de la evolución de hidrógeno durante todo el proceso y, en el ánodo, a medida que aumentaba el voltaje, comenzó a observarse un burbujeo constante de oxígeno sobre su superficie.

Tabla 1. Diámetro promedio de poros

Probeta	Diámetro promedio [nm]	Desvío Estándar [nm]
200	110	87
500	95	89
1200	101	82

La Tabla 1 muestra valores de diámetro promedio de poros en el orden de los 100 nm, sin evidenciar existencia de una relación con respecto al valor de densidad de corriente de la etapa galvanostática.

En la micrografía correspondiente a la probeta 200 pueden apreciarse “valles”, los cuales no presentan porosidad. Esto está en consonancia con el hecho de que dicha probeta no alcanzó el potencial de 120 V y la evolución de oxígeno en su superficie fue menor.

3.3. Difracción de rayos X

En la Figura 5 se puede apreciar que el aumento en la densidad de corriente incrementa la fracción de la fase cristalina rutilo. Estos resultados son coherentes con los resultados de Mizukoshi y Masahashi [7].

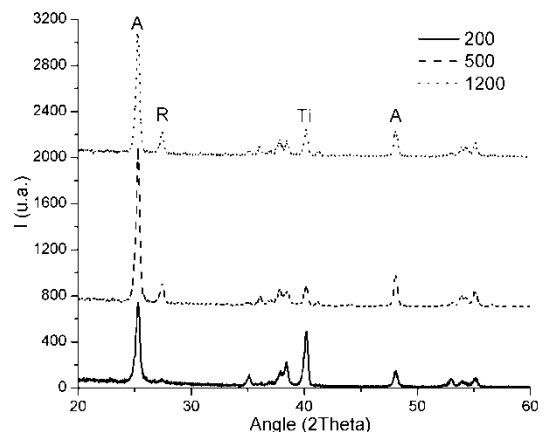


Figura 5. Difractogramas de los óxidos sintetizados

Por otra parte, se aprecia que un incremento de la variable estudiada conlleva una disminución en la intensidad del pico del sustrato (Ti α). Esto puede ser el resultado del incremento en el espesor de TiO₂, tal como lo indicaron Diamanti y col. [21].

4. Conclusiones

Se sintetizaron recubrimientos de dióxido de titanio con poros del orden de los 100 nm y fase cristalina anatasa predominante. Estas características hacen a estos materiales útiles para una potencial aplicación en procesos de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONICET y a la ANPCyT por el financiamiento de la presente investigación; a Adriana Domínguez del Laboratorio de Microscopía, Gerencia de Materiales y a Daniel Vega del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de la Material Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, ambos del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Referencias

- [1] M. Litter, N. Quici. *Recent Patents on Engineering* **4(3)** (2010), 217.
- [2] A. Fujishima, R. Tata, T. Donald. *J. Photoch. Photobio. C* **1(1)** (2000), 1.
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. *Catal. Today* **147(1)** (2009), 1.
- [4] M. Litter. *Hdb. Env. Chem. 2, Part M*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005), 325.
- [5] H. De Lasa, B. Serrano, M. Salaices. *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer (2005).
- [6] A. Fujishima, Z. Xintong. *CR. Chim.* **9(5)** (2006), 750.
- [7] Y. Mizukoshi, N. Masahashi. *Mater. Trans.* **51(8)** (2010), 1443.
- [8] T. Dikici, M. Erol, M. Toparli, E. Celik. *Ceram. Int.* **40(1)** (2014), 1587.
- [9] V. Rudnev, M. Vasil'eva, I. Lukiyanchuk, V. Kuryavyi. *Prot. Met+* **40(4)** (2004), 352.
- [10] N. Kuromoto, R. Simão, G. Soares. *Mater. Charact.* **58(2)** (2007), 114.
- [11] C. Jaeggi, P. Kern, J. Michler, J. Patscheider, J. Tharian, F. Munnik. *Surf. Interface Anal.* **38(4)** (2006), 182.
- [12] C. Su, B. Hong, C. Tseng. *Catal. Today* **96(3)** (2004), 119.
- [13] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel. *Thin Solid Films* **450(2)** (2004) 276.
- [14] M. Diamanti, M. Pedferri. *Corros. Sci.* **49(2)** (2007), 939.
- [15] H. Song, S. Park, S. Jeong, Y. Park. *J. Mater. Process. Tech.* **209(2)** (2009), 864.
- [16] W. Rasband, ImageJ U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014
- [17] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Perrin, M. Aucouturier. *Surf. Interface Anal* **27(7)** (1999), 629.

- [18] I. Ammar, I. Kamal. *Electrochim. Acta.* **16(9)** (1971), 1539.
- [19] M. Vera, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención materiales. Instituto Sábató. CNEA-UNSAM. Cap. 6 (2013).
- [20] T. Teh, A. Berkani, S. Mato, P. Skeldon, G. Thomson, H. Habazaki, K. Shimizu. *Corrosion Science* **45** (2003), 2757.
- [21] M. Diamanti, F. Spreafico, M. Pedferri. *Physics Procedia.* **40** (2013), 30.



Recubrimiento de silano con *Ajedrea (Satureja montana)* para la protección del ataque fúngico en pinturas

S. Bogdan

CIDEPINT-Centro de investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas- (CIC-CONICET), La Plata, Argentina

estelectro4@cidepint.gov.ar

Directores: R. Romagnoli, C. Deyá

CIDEPINT-Centro de investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas- (CIC-CONICET), La Plata, Argentina

Tópico: Otros materiales

Resumen

El objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar la actividad antifúngica del aceite esencial de *Ajedrea, Satureja montana* (Sm), para luego incorporarlo en un recubrimiento de silano y evaluar su desempeño protector del ataque fúngico en una pintura para interior.

Mediante ensayos de contacto, se determinó que el aceite esencial de *ajedrea* inhibió completamente el crecimiento de los hongos utilizados, *Alternaria alternata*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus sp.*, *Mucor sp.*, en la concentración ensayada, 1% v/v. En una segunda instancia, se preparó una solución de Aminopropiltriethoxisilano (APTES) a la que se le incorporó como aditivo Sm al 2%v/v. Como control se utilizó APTES sin Sm. Se pintaron paneles de yeso con una pintura al látex para interior y se cubrieron con la solución de silano. Para realizar el ensayo de bioresistencia de los recubrimientos se inocularon los paneles pintados con *Aspergillus sp.* y se incubaron en cámara de humedad controlada (86% HR) durante 1 mes. Finalmente, se realizó una inspección visual del crecimiento fúngico sobre los paneles evaluando su desempeño según el grado de cobertura de la superficie, por parte del hongo crecido. Para el recubrimiento control, el grado de cobertura fue mayor al 90% mientras que el recubrimiento APTES con Sm 2% v/v no mostró desarrollo del hongo. Adicionalmente se realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido.

Este tipo de recubrimientos presentan un gran potencial porque, por un lado, los aceites esenciales son un recurso natural renovable y ecoamigable y, por otro, porque se podrían aplicar sobre otros sustratos como esculturas, murales, etc., para su preservación, por ser una cubierta transparente que, a simple vista, no modifica la apariencia de los mismos.

Palabras clave: *ajedrea*, aceite esencial, pintura, recubrimiento, silano

Keywords: *savory*, essential oil, paint, coating, silane

1. Introducción

Las pinturas de base acuosa son aquellas en las que el vehículo es una emulsión de la resina en agua. Al ser aplicadas, la emulsión se rompe al eliminarse el agua por secado, obteniéndose así una fase oleosa continua. En las formulaciones de este tipo de pinturas se han quitado los solventes orgánicos reduciéndose así la emisión de estos compuestos y, por ende, la contaminación ambiental. La desventaja de estas pinturas es el gran contenido de aditivos que requieren para su formulación: espesantes (en su mayoría a base de celulosa), emulsionantes, plastificantes, todos ellos susceptibles de biodeterioro [1-3]. Entre los organismos más deteriorantes se encuentran los hongos, grupo muy grande, diverso y que se encuentra en prácticamente todos los nichos ecológicos.

La colonización microbiana en el interior de los edificios preocupa en forma creciente desde las últimas décadas, por los deterioros estéticos que pueden ocasionar en los revestimientos y por los problemas de salud que causan los microorganismos en personas con bajas defensas o con problemas respiratorios. Existe mucha bibliografía que relaciona los problemas de salud con la contaminación fúngica

en ambientes cerrados [4-5]. Existe una creciente necesidad de mantener las condiciones de higiene a nivel de la superficie, la cual se torna muy crítica, por ejemplo, en la prevención y control de las infecciones en hospitales, especialmente porque los patógenos son cada vez más resistentes a los agentes antimicrobianos convencionales [6-8]. Los géneros de hongos más comúnmente aislados en el interior de los edificios son *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium* y *Alternaria* [4-5, 9-10].

Los aditivos convencionales utilizados como biocidas en pinturas y recubrimientos suelen ser tóxicos, produciendo contaminación ambiental y problemas en la salud [11-12]. Una alternativa "ecoamigable" para su reemplazo podría ser la utilización de productos naturales, como ser los aceites esenciales.

Los aceites esenciales son una mezcla compleja de compuestos naturales caracterizados por un fuerte aroma, que se acumulan como metabolitos secundarios en las distintas partes de las plantas aromáticas (flores, brotes, hojas, frutos, tallos, ramas, corteza, semillas, madera y raíces) [13]. El porcentaje de los componentes de los aceites varía entre especies, partes de la planta, estación y condiciones de cosecha, ubicación geográfica, entre otros. Según

su estructura química, los componentes de los aceites esenciales son, principalmente, terpenos y terpenoides, y sus derivados oxigenados. Se pueden obtener por extracción, fermentación o expresión, pero la destilación es el método más comúnmente utilizado [14]. Se los ha utilizado desde tiempos antiguos por sus propiedades antisépticas, por su fragancia, para la preservación de los alimentos y como antimicrobiano, analgésico, sedante, anti-inflamatorio, espasmolítico y anestésico local [13]. Es difícil correlacionar la actividad antimicrobiana a compuestos individuales o clases de compuestos, debido a que es posible que los efectos sean el resultado de muchos compuestos que actúan sinérgicamente [15].

Los silanos, estructuralmente, se consideran como productos químicos derivados del silicio monomérico. Un silano que contiene al menos un enlace silicio-carbono, es un organosilano. La estructura general de los silanos se puede representar de la siguiente manera: $X_3Si(CH_2)_nY$, donde X representa un grupo hidrolizable, como metoxi o etoxi, que le permite reaccionar con sustratos inorgánicos. Por otra parte, Y representa, generalmente, un grupo terminal funcional no hidrolizable (-SH, -OH, -NH₂), que reacciona con sustratos orgánicos. Esta propiedad especial permite que puedan ser utilizados como "puentes moleculares" entre sustratos orgánicos y materiales inorgánicos, por ello se los denomina, comúnmente, "agentes de acoplamiento" [16-17]. Este tipo de compuestos son muy utilizados para generar capas delgadas de revestimientos, por medio de reacciones sol-gel, ya sea para conferirle una nueva característica a la superficie o para la protección de sustratos [16-20].

El objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar la actividad antifúngica in vitro del aceite esencial de Sm, para incorporarlo, luego, en un recubrimiento de silano y evaluar su desempeño protector del ataque fúngico sobre una pintura para interior.

2. Metodología

2.1. Aceite esencial y preparación del silano

El aceite esencial puro (sin ningún tipo de agregado de productos químicos sintéticos) de Sm fue provisto por la Cátedra de Fitoquímica, de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de La Plata. El aceite se almacenó a 4°C hasta su uso.

Para la preparación del recubrimiento a base de silano, se utilizó el aminopropiltrióxido-silano. La solución de APTES se preparó añadiendo 2% v/v de APTES puro a una solución de agua destilada/isopropanol (0,5/99,5% v/v), a pH 10. Se dejó hidrolizando en agitación constante durante 1h. Luego se lo fraccionó, una parte se dejó para utilizar como control y otra parte se mezcló con Sm al 2% v/v. La solución fue preparada al momento de ser utilizada.

2.2. Aislamientos fúngicos y medios de cultivo

Los aislamientos fúngicos utilizados (*Alternaria alternata*, *Chaetomium globosum*, *Mucor sp.*, *Aspergillus sp.*) fueron previamente obtenidos de películas de pinturas contaminadas.

Los hongos fueron cultivados en medio de cultivo agarizado (MCA) de la siguiente composición: 1,5g

agar-agar, 1,0g dextrosa, 0,5 g proteasa peptona, 0,1g KH₂PO₄, 0,05g MgSO₄, H₂O destilada hasta completar 100 ml. Se incubaron en estufa a 28°C, entre 7-13 días, dependiendo de la especie fúngica.

La suspensión de esporas de *Aspergillus sp.*, para realizar los ensayos sobre sustratos pintados, fue preparada a partir de un cultivo en MCA, en las condiciones antes mencionadas. Las esporas fueron removidas de las placas y depositadas en frascos con 5 ml de una solución de NaCl 0,85% p/v y Tween-20 0,005% p/v. La concentración de esporas fue ajustada a 10⁶ esporas/ml utilizando una cámara de Neubauer.

2.3. Actividad antifúngica in vitro

Se realizó a través de un ensayo de contacto con los hongos *Alternaria alternata*, *Chaetomium globosum*, *Mucor sp.* y *Aspergillus sp.*. Se autoclavó el medio de cultivo MCA fraccionado en frascos con 15 ml cada uno, los cuales se colocaron en un baño termostático a 60°C. Una vez termostatizado, se le incorporó el aceite esencial de Sm al 1%v/v, se homogenizó y se vertió sobre una placa de Petri. Luego, se inoculó con un "taco" de 7mmx7mm del hongo crecido previamente en medio MCA. Como control se utilizó MCA sin aceite esencial. Finalmente las placas fueron incubadas a 28°C durante 7-13 días, dependiendo de la especie. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Para calcular el efecto inhibitorio se utilizó la siguiente fórmula:

$$I = [(C-E)/C] \times 100$$

donde I es el porcentaje de inhibición, C es el diámetro del crecimiento radial del hongo en el control y E es el crecimiento radial del hongo en el medio con aceite esencial. El diámetro de crecimiento se obtuvo como el promedio de tres medidas independientes.

2.4. Ensayo de resistencia al ataque fúngico del recubrimiento de silano

Se utilizaron paneles de yeso de 2,5cmx2,5cm pintados con un látex acrílico para interior, formulado y elaborado en el CIDEPINT. Se sumergió la cara superior de cada uno de los paneles durante 1 min en la solución de silano. Se utilizó la solución sin Sm como control y la solución de APTES con Sm 2% v/v. Se dejaron secar a temperatura ambiente durante 5 días. Pasado ese tiempo, se esterilizaron con luz UV, 20 minutos y, luego, se colocaron en placas de Petri conteniendo papel de filtro con 1 ml de agua estéril, para generar una atmósfera húmeda. Se inoculó cada panel con 100 µl de la suspensión de esporas de *Aspergillus sp.* Se incubaron en atmósfera controlada con 86% HR durante 1 mes. Se ensayaron los paneles por sextuplicado.

El crecimiento del hongo fue estimado como porcentaje de cobertura sobre la superficie. Adicionalmente se realizaron observaciones de los paneles en microscopio electrónico de barrido (MEB). Para ello se fijaron las muestras con glutaraldehído al 2,5% v/v (24 h) y se deshidrataron con soluciones graduales de etanol desde 20% a 100% v/v (30 min cada una). Posteriormente se les efectuó secado por

punto crítico y finalmente metalizado con oro. Se realizaron las observaciones en un microscopio electrónico FEI, modelo Quanta200, modo Alto vacío, 5-12,5 kV.

3. Resultados

Los resultados obtenidos para los ensayos de actividad antifúngica in vitro fueron muy favorables, dado que el aceite esencial de Sm logró inhibir en un 100% a todos los hongos ensayados (*Alternaria alternata*, *Chaetomium globosum*, *Mucor sp.* y *Aspergillus sp.*).

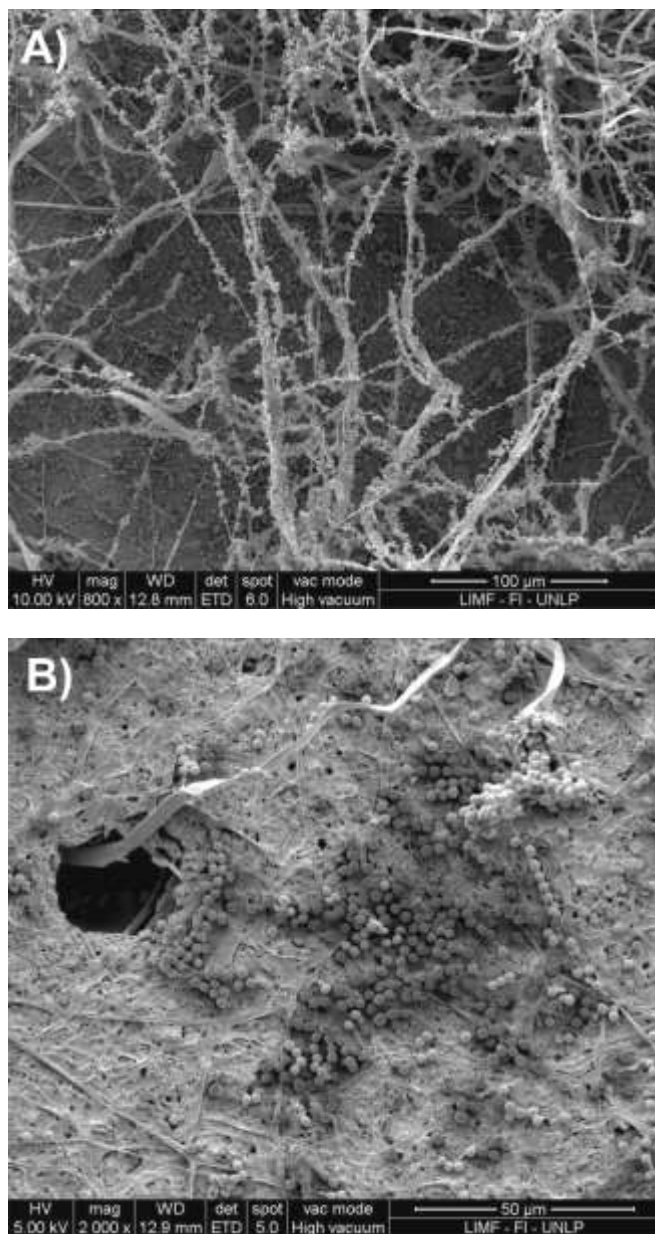


Figura 1. Micrografías panel control, A) a 800X, B) a 2000X.

Así mismo los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia al ataque fúngico de los recubrimientos de silano fueron muy satisfactorios. En el recubrimiento control el grado de cobertura de la superficie por parte del hongo fue mayor al 90%, mientras que para a cubierta APTES-Sm el crecimiento fue nulo. *Aspergillus sp.* es uno de los hongos más abundantes

que generan biodeterioro en pinturas y se encuentran dentro de los colonizadores primarios por sus bajos requerimientos de actividad de agua sobre los sustratos [4].

La Figura 1 muestra las micrografías obtenidas por MEB del recubrimiento control. Allí se observa claramente la colonización fúngica, incluso se dificulta visualizar la superficie de base (pintura+recubrimiento APTES) por el abundante desarrollo del micelio. En la Fig. 1-B se puede observar un conidióforo (hifa especializada que porta esporas) saliendo desde el interior de un poro de la pintura, esto indica que el hongo ha colonizado el interior del poro, incluso podría haber llegado hasta el sustrato (yeso).

En la Figura 2, contrariamente, se observa que el hongo no ha logrado proliferar sobre la superficie. Estos resultados sugieren que el silano ha funcionado como soporte para el aceite esencial dejándolo enteramente disponible para su función como biocida sin interferir en las características de la pintura.

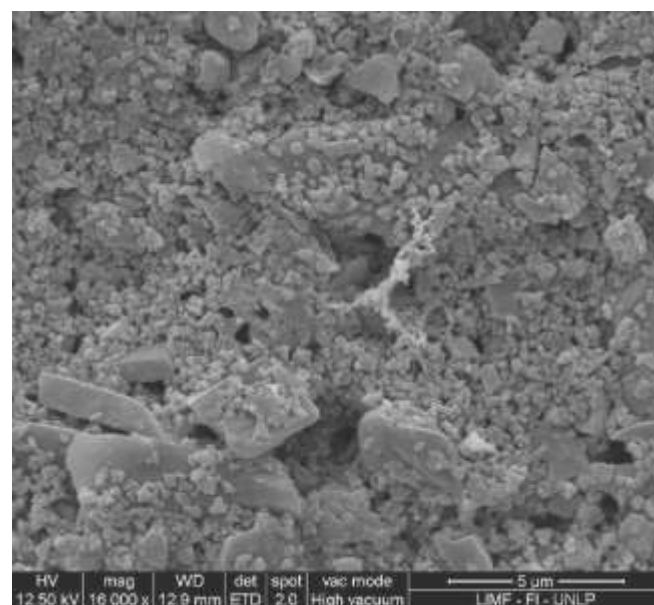


Figura 2. Micrografia panel con AMEO-Sm 2%, a 16000X .

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación son muy promisorios, se ha logrado la inhibición total del ataque fúngico de *Aspergillus sp.* a través de un recubrimiento APTES-Sm 2% v/v.

Este tipo de recubrimientos presenta un gran potencial, puesto que los aceites esenciales son un recurso natural renovable y ecoamigable. A su vez, el proceso de generación de la capa delgada de recubrimiento de silano es relativamente simple y no agresivo para el medio ambiente [16,21]. Por otro lado, este tipo de recubrimientos antimicrobianos se podrían aplicar sobre otros sustratos como esculturas, murales, para la preservación del patrimonio cultural por ser una cubierta transparente que, a simple vista, no modifica la apariencia de los sustratos.

Un inconveniente, en este momento, es el costo de las materias primas. Los costos resultan elevados cuando el proceso se considera para la producción en masa,

pero podrían ser aceptables si se los considera para aplicaciones especiales o aquellos casos en los que falla la tecnología convencional. Es necesario seguir investigando y trabajar en conjunto con empresas, para hacer viable la selección de ideas, tecnologías y compuestos “ecoamigables” para la generación de productos comerciales.

Agradecimientos

Al CONICET, la CICPBA y la UNLP por el apoyo recibido. Al Ing. J. Ringuelet por la provisión del aceite esencial. A la empresa Diransa por la provisión de resina y aditivos para la formulación de la pintura.

Referencias

- [1] P. S. Guimet, H. A. Videla. *Corrosion Reviews* **14** (1996), 47-58.
- [2] A. M. Rhoades, A. W. Douglas, M. Bruhaspathy, J. Williamson. *Progress in Organic Coatings* **58** (2007), 209-216.
- [3] D. R. Houghton, R. N. Smith, H. O. W. Eiggins (Eds.), *Biodeterioration 7*, Elsevier Science Publishers LTD (1988).
- [4] D. Li, C. S. Yang. *Adv. Applied Microb.* **55** (2004), 31-96.
- [5] T. Verdier, M. Coutand, A. Bertron, C. Roques. *Building and Environment* **80** (2014), 136-149.
- [6] J. Maillard, *Therapeutics and Clinical Risk Management* **1(4)** (2005), 307-320.
- [7] S. J. Dancer. *European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases* **30(12)** (2011), 1473-1481.
- [8] J. H. Walker, *Decontamination in Hospitals and Healthcare*, Woodhead Publishing (2014).
- [9] M. Negrin, M. T. Del Panno, A. E. Ronco, *Aerobiologia* **23** (2007), 249-258.
- [10] C. J. Alexopoulos, C. W. Mims, M. Blackwell, *Introductory Mycology*, John Wiley and Sons, Inc., 4ta edición (1996).
- [11] C. Hare. *JPCL* **17(9)** (2000), 51-65.
- [12] K. Johns. *Surface Coatings Int.* **86** (2003), 101-110.
- [13] F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, M. Idaomar. *Food and Chemical Toxicology* **46** (2008), 446-475.
- [14] F. Solorzano-Santos, M. G. Miranda-Novales. *Current Opinion in Biotechnology* **23** (2012), 136-141.
- [15] W. Feng, X. Zheng. *Food Control* **18** (2007), 1126-1130.
- [16] D. Kregiel. *Food Control* **40** (2014), 32-40.
- [17] B. Chico, D. de la Fuente, M. L. Pérez, M. Morcillo. *J. Coat. Technol. Res.* **9(1)** (2012), 3-13.
- [18] W. J. Van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J. A. Lamar, M. Stacy. *Silicon Chem.* **3 (1)** (2006), 11-30.
- [19] F. Cheng, S. M. Sajedin, S. M. Kelly, A. F. Lee, A. Kornherr. *Carbohydrate Polymers* **114** (2014), 246-252.
- [20] G. Balasundaram, M. Sato, T. J. Webster. *Biomaterials* **27** (2006), 2798-2805.
- [21] W. Kern, J. L. Vossen (Eds), *Thin film processes II*, Academic Press (1991).



Cloración y carbocloración de óxido de gadolinio

F. J. Pomiro

Departamento de Físicoquímica y Control de Calidad. Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500. San Carlos de Bariloche. Río Negro, Argentina.

pomiro@cab.cnea.gov.ar

Director: G. G. Fouga.

Departamento de Físicoquímica y Control de Calidad. Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500. San Carlos de Bariloche. Río Negro, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

La reacción entre Gd_2O_3 y $Cl_2(g)$ fue estudiada en un sistema termogravimétrico de alta resolución y el producto de la reacción fue oxiclورو de gadolinio ($GdOCl$). Se encontró que el sistema se encuentra bajo control químico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y temperaturas menores. Se halló que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de cloro es 0,77 y la energía de activación es 132 kJ mol^{-1} . Los efectos de los parámetros estudiados pudieron ser expresados por una expresión de la velocidad global de formación de $GdOCl$. El $GdOCl$ obtenido fue caracterizado por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y medidas magnéticas. El refinamiento Rietveld de $GdOCl$ indicó que éste cristaliza en un sistema tetragonal con estructura tipo $PbFCl$. Las medidas magnéticas indicaron que la muestra es paramagnética, con los siguientes parámetros de la ley de Curie-Weiss: $\theta = -12\text{ K}$, $C = 7,9592\text{ emu K mol}^{-1}$ y $\mu_{eff} = 7,98\text{ }\mu\text{B}$. El estudio estequiométrico de la reacción de carbocloración de Gd_2O_3 utilizando carbón de sucrosa, mediante el uso de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y reactor de lecho fijo, mostró la formación de $CO(g)$ y de $CO_2(g)$ como productos gaseosos y que la reacción consta de dos etapas, con formación de $GdOCl$ en la primera de ellas, y de $GdCl_3$ en la segunda.

Palabras clave: gadolinio, oxiclورو, cloración, carbón

Keywords: gadolinium, oxychloride, chlorination, carbon

1. Introducción

La cloración y carbocloración constituyen métodos extractivos, de recuperación y extracción de tierras raras (TRs), tales como gadolinio. Las ventajas de estas metodologías son la posibilidad de operación a bajas temperaturas, selectividad del proceso y flexibilidad a composiciones variables de elementos [1-2].

Los oxicompuestos de TRs dopados con iones de TRs son ampliamente utilizados como compuestos fosforescentes comerciales [3-4]. Las investigaciones espectroscópicas, magnéticas y estructurales del $GdOCl$, permitirán su caracterización y la obtención de parámetros estructurales cristalográficos, los cuales son importantes para sus posibles usos.

Los objetivos del presente trabajo son realizar un estudio cinético de la reacción de cloración de Gd_2O_3 , un estudio estequiométrico de la carbocloración del mismo y la caracterización del oxiclورو de gadolinio.

2. Materiales y métodos

Para las reacciones de cloración y carbocloración se utilizaron los gases $Ar(g)$ 99,99% (AGA, Argentina) y $Cl_2(g)$ 99,8% (PRAXAIR, Argentina). El reactivo inicial fue óxido de Gadolinio $Gd_2O_3(s)$ 99,9% (SIGMA) y Carbón de sucrosa obtenido de la pirólisis de sucrosa en atmósfera inerte a $980\text{ }^\circ\text{C}$.

Los cambios de masa ocurridos durante las reacciones de cloración fueron medidos utilizando un sistema termogravimétrico de alta resolución (TGA).

En las reacciones de carbocloraciones se utilizó un reactor de lecho fijo para determinar las fases condensadas generadas, y los cambios de masa ocurridos. Los gases fueron identificados por Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR PerkinElmer Spectrum 400; PerkinElmer, Waltham, MA), mediante una celda de gases con ventanas de $NaCl$.

Las fases condensadas de las reacciones fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB 515, Philips XL 30 Electronics Instruments), Difracción de Rayos X (DRX, Bruker D8 Advance) y medidas magnéticas.

3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis de oxiclورو de gadolinio y cinética de cloración de Gd_2O_3

La figura 1 muestra el cambio de masa porcentual en función de la temperatura para la reacción de cloración de Gd_2O_3 . La reacción comienza a $325\text{ }^\circ\text{C}$, con ganancia de masa hasta un valor de $\% \Delta m/m_i = 15,1$, coincidiendo con el cambio de masa esperado para la reacción de Gd_2O_3 y $Cl_2(g)$ con formación de $GdOCl$. El producto de cloración será caracterizado en la sección titulada "Caracterización de oxiclورو de gadolinio".

Considerando el cambio de masa esperado para la reacción de cloración de Gd_2O_3 , el grado de conversión α se define como:

$$\alpha = \alpha_{Gd_2O_3} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = \left(\frac{\Delta m}{m_0} \right) \cdot \frac{1}{0,151} \quad (1)$$

Donde α y $\alpha_{Gd_2O_3}$ es el grado de conversión de Gd_2O_3 a $GdOCl$, m_0 es la masa inicial de Gd_2O_3 y m_t es la masa a tiempo t de la reacción.

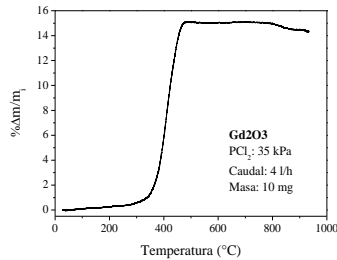


Figura 1. Reacción de cloración de Gd_2O_3 no isotérmica.

3.2 Determinación de parámetros cinéticos.

Para determinar los parámetros intrínsecos de una reacción heterogénea, deben descartarse los efectos de transferencia de masa [5]. Para esto se analizó la dependencia de la velocidad de la reacción medida como da/dt con el caudal de gas reactivo, y con la masa inicial de reactivo a 450 °C. Estas se muestran en la figura 2 y 3, respectivamente, observándose que estos dos efectos no influyen en la cinética de la cloración de Gd_2O_3 .

Además, se analizó la transferencia de masa a través de la capa límite fluidodinámica que rodea la muestra sólida variando la temperatura de la reacción, llegando a la conclusión que la velocidad de reacción no es afectada por procesos difusivos, para temperaturas de 450 °C o menores. Estos cálculos no se muestran por razones de espacio.

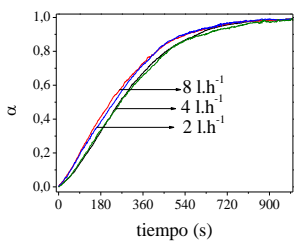


Figura 2. Efecto del caudal de gases.

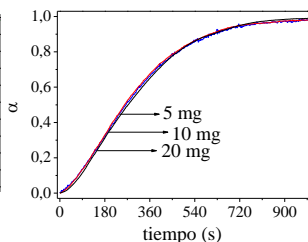


Figura 3. Efecto de la masa inicial.

La figura 4 muestra las curvas α vs t para cloraciones de Gd_2O_3 entre 350 y 450 °C. Las curvas termogravimétricas presentan una forma sigmoide, las cuales son características de procesos de nucleación y crecimiento, y se analizaron con el modelo de JMA [6]. Este modelo propone que el grado de conversión tiene la siguiente dependencia con el tiempo de reacción:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-[K(T) \cdot t]^n\right) \quad (2)$$

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R_g \cdot T}\right) \quad (3)$$

Donde $K(T)$ es la constante de velocidad global, K_0 es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación

y n es el exponente de JMA. La figura 4 muestra las curvas de conversión ajustadas por el modelo de JMA. El valor medio de n obtenido fue 1,59. Este valor del exponente de JMA es consistente con un modelo de crecimiento tridimensional y saturación de sitios [7].

La energía de activación en el rango de temperatura de 350 a 450 °C fue calculada del gráfico de $\ln K(T)$ vs T^{-1} , obteniéndose un valor de energía de activación intrínseca de 132 $kJ \cdot mol^{-1}$.

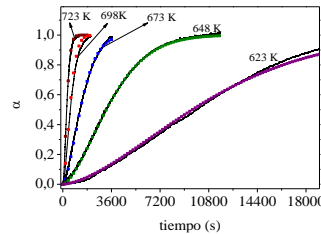


Figura 4. TG isotérmicas ajustadas con JMA.

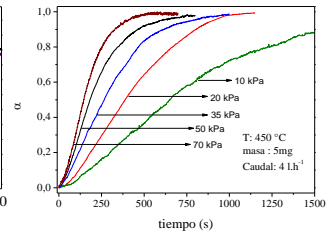


Figura 5. Efecto de la pCl_2

Para evaluar el efecto de la presión parcial de $Cl_2(g)$ en la velocidad de cloración de Gd_2O_3 , se realizaron mediciones a 450 °C y a diferentes presiones parciales de $Cl_2(g)$, que se presentan en la figura 5. De la pendiente obtenida de los gráficos de $-\ln t$ vs $\ln pCl_2$ para diferentes grados de conversión se obtiene el orden de reacción, determinándose un valor promedio de 0,77.

Los efectos de los parámetros estudiados pueden ser expresados mediante la siguiente ecuación global de velocidad de reacción:

$$v[s^{-1}] = \frac{d\alpha}{dt} = 10^5 [s \cdot kPa^{0,54}]^{-1} \cdot e^{-(132kJ \cdot mol^{-1})/RT} \cdot (pCl_2[kPa])^{0,77} \cdot 1,59 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{0,37} \quad (4)$$

3.3 Caracterización de oxiclورو de gadolinio.

El patrón de difracción de rayos-X del producto de cloración de Gd_2O_3 , fue determinado utilizando un difractómetro de rayos-X con geometría Bragg-Brentano (radiación $K\alpha$ Cu), el cual se muestra en la figura 6. La estructura fue refinada con el método de Rietveld utilizando el programa DIFFRAC plus TOPAS 4.2. Se colectaron datos en el rango de 2θ de 10-120°, con un paso de 0,02° y 3 seg/paso. El refinamiento indicó que el producto de cloración está compuesto por una fase de $GdOCl$, la cual cristaliza en un sistema tetragonal teniendo una estructura tipo Matloquita (Grupo espacial: $P4/nmm$). Los resultados detallados son mostrados en la tabla 1.

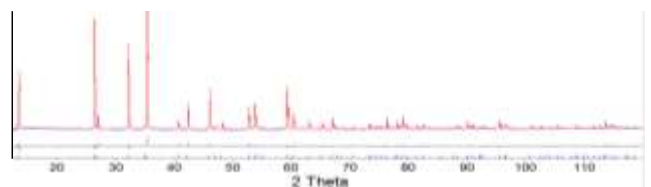


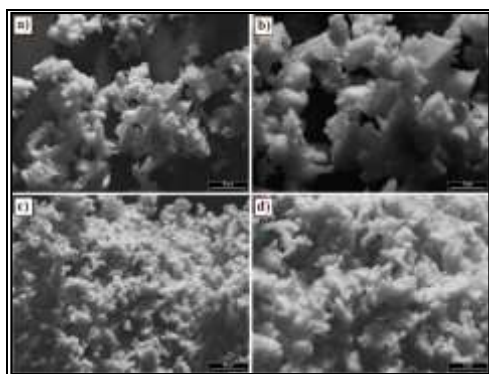
Figura 6. Refinamiento Rietveld de $GdOCl$. Observado (arriba) y diferencia (abajo).

Tabla 1. Resultados de refinamiento de GdOCl.

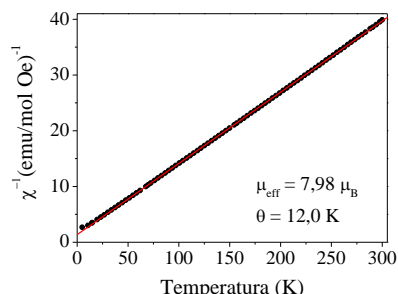
Átomo	x	y	z	Ocupación
Gd	0,0	0,5	0,17175	1
O	0,0	0,0	0,0	1
Cl	0,0	0,5	0,62734	1

GE: P4/nmm; a = 3,9501376 Å; c = 6,6664518 Å; V = 104,02056 Å³.
Rexp : 1,14; Rwp : 1,97; Rp : 1,37; R-Bragg = 2,289; GOF : 1.73.

La figura 7 son imágenes MEB del producto a 450 °C (a y b) y 950 °C (c y d), éstas muestran que el tamaño de grano de GdOCl es diferente dependiendo de la temperatura de reacción, a 950 °C se generan granos más pequeños que los obtenidos a 450 °C.

**Figura 7.** Imágenes MEB de GdOCl producido a 450 °C (a-b) y 950 °C (c-d).

Mediciones de susceptibilidad magnética de GdOCl fueron realizadas en un magnetómetro Quantum Design SQUID MPMS2 entre 2 y 300 K con un campo magnético externo de 500 Oe. Los datos experimentales fueron ajustados con una función descrita por la ley de Curie-Weiss: $\chi = C/(T - \theta)$, donde χ es la susceptibilidad magnética, C es la constante de Curie y θ es la temperatura de Curie en K. La figura 8 muestra este ajuste, obteniéndose los siguientes parámetros: $\theta = -12,0$ K, $C = 7,9592$ emu K mol⁻¹, y $\mu_{\text{eff}} = 7,98 \mu_B$.

**Figura 8.** Ajuste de χ^{-1} vs T con la ley de Curie-Weiss.

3.4 Carbocloración de Gd₂O₃

Para determinar los productos condensados de la carbocloración de Gd₂O₃ con carbón de sucrosa (retenido en 37 μm) se utilizó un reactor de lecho fijo, el cual consiste en un tubo horizontal de sílice, en el interior se coloca la muestra en un crisol de sílice, y se calienta mediante un horno. El reactor está conectado a una línea de gases.

El producto de carbocloración de Gd₂O₃ a 450 °C en cloro, determinado por DRX, independientemente de la cantidad de carbón utilizado, fue GdOCl.

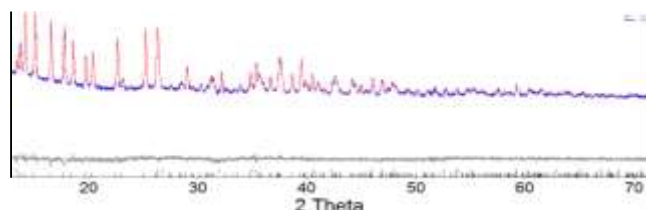
Se prepararon mezclas de Gd₂O₃/C de relaciones molares 2/1, 1/1 y 1/2, y se realizaron cloraciones a 650 °C en atmósfera de cloro durante 1 hora. Dicha temperatura se escogió debido a que el punto de fusión del GdCl₃ es de 609 °C [8], y en estudios de carbocloraciones de óxidos de TRs se observa que la formación del cloruro comienza a temperaturas cercanas a de sus respectivas temperaturas de fusión [9-10]. Las fases condensadas en las reacciones se analizaron mediante DRX y se cuantificaron por método Rietveld. Los resultados se observan en la tabla 2. Las fases halladas fueron: GdOCl (ICSD: 59232) y GdCl₃·6H₂O (ICSD: 15396), éste último por hidratación del correspondiente cloruro.

Tabla 2. Resultados de cuantificación de carbocloraciones a 650 °C

Relación molar Gd ₂ O ₃ /C	%p/pGdOCl	%p/pGdCl ₃ ·6H ₂ O
2/1	90	10
1/1*	7,7	92,3
1/2	0	100

*Rexp: 1,69; Rwp: 2,01; Rp: 1,60; GOF: 1,19.

En la figura 9 se muestra el diagrama de difracción del producto condensado de la carbocloración utilizando una relación molar Gd₂O₃/C de 1/1 y su refinamiento Rietveld, cuyos resultados detallados se presentan en la tabla 2.

**Figura 9.** Refinamiento Rietveld del producto de carbocloración. Observado y diferencia.

Para determinar los productos gaseosos en la carbocloración se llevó a cabo una reacción no isotérmica en un reactor de lecho fijo conectado en su salida a una celda de gases con ventanas de NaCl, dentro del equipo FTIR, que permite medir los gases producidos durante la reacción. Se utilizó una relación molar de Gd₂O₃/Carbón de 1/2 donde la formación de GdCl₃ es completa. Las condiciones experimentales fueron: $\Delta T/\Delta t = 5$ °C min⁻¹, masa inicial Gd₂O₃ = 50 mg, pCl₂ = 1, Caudal = 4 l h⁻¹.

Se tomaron espectros cada 5 °C, y se analizaron. Los espectros infrarrojos evidenciaron que la reacción ocurre con formación de CO₂(g), CO(g) y COCl₂(g). En la figura 10 se muestra el espectro infrarrojo medido a T_{reacción} = 650 °C, donde las bandas de absorción de 610 a 723, 2343 a 2361 y 3545 a 3760 cm⁻¹ corresponden a CO₂(g), las bandas de 2400 a 2200 cm⁻¹ corresponde a CO(g) y las bandas de 555 a 605, 785 a 875, y 1650 a 1880 cm⁻¹ son de COCl₂(g).

La producción de fosgeno se debe a la reacción de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$ en las zonas frías del reactor.

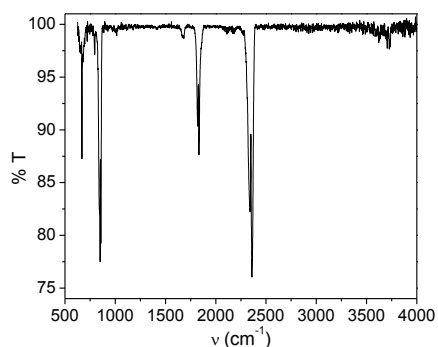


Figura 10. Espectro infrarrojo medido a $T_{\text{reacción}} 650 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Se determinaron las áreas en Absorbancia de las bandas de $\text{CO}_2(\text{g})$ ($2343\text{--}2361 \text{ cm}^{-1}$), $\text{CO}(\text{g})$ ($2400\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$) y $\text{COCl}_2(\text{g})$ ($1650\text{--}1880 \text{ cm}^{-1}$) en función de la temperatura. Si se cumple la ley de Beer, estas áreas son proporcionales a la concentración de los correspondientes gases en la celda. El tiempo estimado de residencia del gas es varias veces inferior comparado al tiempo de medición de dos espectros sucesivos. Por lo que, si se ajustan los puntos de Área vs T con apropiadas curvas, el número de moles formados del gas considerado, hasta una temperatura T , puede ser calculado integrando estas curvas en el intervalo de 0 a T ; y el grado de avance de formación de dicho gas puede ser calculado de la relación entre estas integraciones y el valor de la integrada total, cuando no se observa formación de gas.

En la figura 11 se observan las curvas de grados de avance de formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$ en función de la temperatura, el gráfico de $\text{CO}(\text{g})$ no se realizó debido a su baja área.

Los resultados de DRX de los productos condensados y de FTIR de las especies gaseosas de la reacción de carbocloración indican que consta de dos etapas, la primera de ellas consiste en la formación de GdOCl , transcurre con formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$, y comienza aproximadamente a $350 \text{ } ^\circ\text{C}$, por lo que no difiere significativamente con la temperatura inicial de la cloración directa de Gd_2O_3 ($325 \text{ } ^\circ\text{C}$), y por lo tanto el carbón no afecta la cinética de esta etapa. La segunda etapa, consiste en la carbocloración de GdOCl , producto de la primera etapa, y transcurre con la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$, con una temperatura inicial de $580 \text{ } ^\circ\text{C}$.

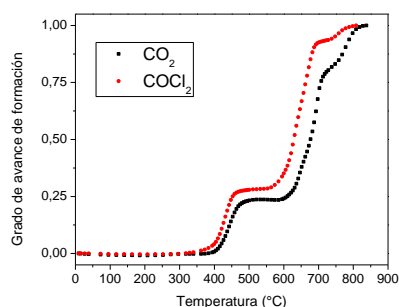


Figura 11. Grado de avance de formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$ vs Temperatura.

4. Conclusiones

La cinética y el mecanismo de la cloración de Gd_2O_3 con la formación de GdOCl han sido establecidos por termogravimetría. La reacción comienza a $325 \text{ } ^\circ\text{C}$, y se encuentra en control químico a $450 \text{ } ^\circ\text{C}$. La formación procede a través de nucleación y crecimiento, y las curvas isotérmicas fueron ajustadas de acuerdo al modelo JMA. Los parámetros de JMA obtenidos fueron: $E_a = 132 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $n = 1,59$. Se obtuvo una ecuación global de velocidad.

El refinamiento Rietveld del producto de cloración indica que está compuesto por GdOCl , que cristaliza en un sistema tetragonal, siendo $P4/nmm$ su grupo espacial. Las medidas magnéticas indican que es paramagnético y los parámetros de la Ley de Curie-Weiss obtenidos fueron: $\theta = -12,0 \text{ K}$, $C = 7,9592 \text{ emu K mol}^{-1}$, y $\mu_{\text{eff}} = 7,98 \mu_B$.

Se estableció que el único producto condensado de la carbocloración de Gd_2O_3 con carbón de sucrosa a $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ es GdOCl , y a $650 \text{ } ^\circ\text{C}$ es GdCl_3 , para relación molar del óxido y el carbón de $1/2$.

La identificación de productos gaseosos por FTIR indicó que la reacción de carbocloración ocurre con formación de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. El análisis de grado de avance de formación de las especies gaseosas determinadas en función de la temperatura evidenció que la reacción consta de dos etapas, la primera de ellas debido a la formación de GdOCl , y la segunda debido a la formación de GdCl_3 por carbocloración del oxiclورو.

Referencias

- [1] C. Gupta, N. Krishnamurthy. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, publicado en Taylor & Francis (2004).
- [2] F. Habashi. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH (1997).
- [3] U. Rambabu, T. Balaji, K. Annapurna, S. Buddhudu. *Mat. Sci. Com.* **43** (1996), 195–198.
- [4] U. Rambabu, K. Rajamohan Reddy, K. Annapurna, T. Balaji, J. Satyanarayana, S. Buddhudu. *Mat Lett.* **27** (1996), 59–63.
- [5] F. Pomiro, G. Fouga, A. Bohé. *Metall. Mat. Trans. B.* **44** (2013), 1509–1519.
- [6] W. Johnson, R. Mehl. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **135** (1939), 416–427.
- [7] A. Kempen, F. Sommer, E. Mittemeijer. *J. Mater. Sci.* **37** (2002), 1321–1332.
- [8] HSC 6.12, Chemistry for Windows, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 2007.
- [9] F. Pomiro, G. Fouga, J. Gaviría, A. Bohé. *Metall. Mat. Trans. B.* **46** (2015), 304–315.
- [10] J. Gaviría, A. Bohé. *Thermochim. Acta.* **509** (2010), 100–110.



N-metilisatina: molécula orgánica pequeña con propiedades de semiconductor tipo n

J. F. Martínez Suárez

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, La Plata, Argentina.

fer18400@gmail.com

Directora: M. V. Mirífico

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, La Plata, Argentina.

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47, (1900) La Plata, Argentina

Grupo Colaborador: Físicoquímica de moléculas orgánicas, electroquímica orgánica y química sustentable del Área Físicoquímica orgánica y de sistemas Biológicos del Inst. de Invest. Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, La Plata, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

Las energías de las orbitales moleculares HOMO y LUMO de los compuestos orgánicos son parámetros básicos para el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos (DEO). Este trabajo presenta los resultados obtenidos para la N-metilisatina (**3**). Se propone un nuevo procedimiento electroquímico de síntesis para **3** (rendimiento molar 100%, eficiencia de corriente 81,3%) La energía del band gap óptico se calculó por espectrofotometría UV-Vis. La energía del LUMO se estimó por voltamperometría cíclica. La energía del nivel electrónico LUMO estimada es -3,54 eV y el valor del band gap óptico es 2,06 eV. Estos valores energéticos sugieren que el compuesto **3** reúne características típicas de un semiconductor orgánico tipo n importantes para el diseño de un material para DsEsOs.

Palabras clave: electrosíntesis, voltamperometría cíclica, HOMO, LUMO, band gap óptico

Keywords: electrosynthesis, cyclic voltammetry, HOMO, LUMO, optical band gap

1. Introducción

El descubrimiento de nuevos materiales orgánicos, polímeros y moléculas pequeñas con propiedades únicas, se enfoca hacia la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos (DsEsOs), con la idea de reemplazar a los convencionales inorgánicos de silicio. Los dispositivos electrónicos orgánicos ofrecen propiedades muy interesantes como son flexibilidad, bajo peso, procesabilidad, bajo costo y biocompatibilidad. [1]

El primer paso en la fabricación de un DEO es la selección de la molécula orgánica adecuada, según su característica semiconductor. [2] Una molécula orgánica puede ser caracterizada como semiconductor tipo *n* o *p*. [3] Un semiconductor tipo *n* posee una gran afinidad electrónica y permite el transporte de electrones. [4] La afinidad electrónica coincide aproximadamente con el valor de la energía del orbital molecular vacío de menor energía (LUMO). [5] Uno de los métodos más útiles para caracterizar los materiales orgánicos y estimar el diagrama de bandas de energía es la voltamperometría cíclica (VC). [6]

En moléculas orgánicas, los niveles de energía de los estados electrónicos corresponden a la energía transportada por la radiación UV o visible, las

moléculas pueden absorber la energía cuantificada transportada por la radiación electromagnética, y promover un electrón desde el orbital molecular HOMO al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). [7] Estas transiciones permiten estimar el band gap óptico a partir de los espectros UV-Vis. [8]

El objetivo de nuestra investigación es estudiar la característica semiconductor de una molécula orgánica pequeña (**3**, Fig. 1) preparada por un nuevo método de síntesis, con el fin de determinar su utilidad para el desarrollo de dispositivos electrónicos. Los resultados obtenidos en este estudio son alentadores.

2. Metodología

2.1. Electrosíntesis de **3**

La síntesis de **3** se realizó mediante una electrólisis a potencial controlado (EPC) de isatina (**1**, Fig. 1) en presencia de yoduro de metilo (CH₃I). Se agregaron 128mg (0,9 mmoles) de **1** y 75 μ L (1,2 mmoles) de CH₃I en 85 mL de una solución de perclorato de sodio (NaClO₄) 0,05 M en N,N-dimetilformamida (DMF) seca contenida en el compartimento catódico de la celda de electrólisis de compartimientos separados por una placa de vidrio sinterizado. El solvente DMF se secó

con tamiz molecular 4Å. Como electrodo de trabajo se usó una malla de C-vítreo, como electrodo auxiliar una chapa de Platino, y como referencia Ag/Ag⁺ (ACN). El potencial aplicado fue de -1,35V (vs. Ag/Ag⁺). El avance de las EPC se realizó por cromatografía en capa fina (CCF) tomando alícuotas (ca. 100 µL) de la solución de electrólisis y por voltamperometría cíclica (VC) reemplazando el electrodo preparativo por uno analítico. Se registró la intensidad de corriente circulada (I) en función del tiempo de electrólisis (t_{elect}). Las electrólisis se dieron por finalizadas cuando $I_{\text{final}} = 1\% I_{\text{inicial}}$ (carga total circulada: 103,14 Culombios) y por VC y CCF no se observó respuesta del reactivo inicial. La solución catódica resultante se procesó, se eliminó el solvente por destilación a presión reducida (2 mm Hg y 50 °C). Al sólido residual contenido en el balón destilador se le agregaron 20 mL de diclorometano (DCM), y la suspensión se almacenó a 4°C por 24 h. El sólido depositado (NaClO₄) se separó por filtración. El solvente del extracto orgánico se eliminó a presión reducida en un rotaevaporador a temperatura ambiente (t.a.). El sólido residual resultante se secó hasta peso constante a presión reducida y t.a. y se pesó (140 mg). Su pureza se comprobó por CCF y por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS). El producto obtenido se identificó como **3** por difracción de rayos-x de un monocristal obtenido por evaporación lenta del solvente (ACN) de una solución diluida del sólido.

2.2. Cromatografía en Capa Fina (CCF)

Se utilizaron placas de sílica-gel F254 Merk, y como solvente de desarrollo tolueno/acetona (1:1 v/v).

2.3. FT-IR

Los espectros infrarrojos (IR) se registraron en un equipo FT-IR Nicolet 380, equipado con un detector MCT-A criogénico, refrigerado con nitrógeno líquido y purgado con aire seco. Las medidas se realizaron a frecuencias comprendidas entre 4000-400 cm⁻¹, las muestras fueron analizadas como pastillas con KBr.

2.4. CG-MS

Los análisis GC-MS se llevaron a cabo en un equipo Thermo Quest Trace modelo 2000, sobre una columna capilar ZB-5HT Inferno (5% bifenilo, 95% polidimetil siloxano), de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 micrones de espesor de fase estacionaria y se utilizó Helio como gas portador a 1 mL/min. El volumen de muestra inyectada fue de 1 µL de una solución de 8,1 mg del sólido residual (ver 2.1. *Electrosíntesis de 3*) en 5 mL ACN, con un divisor de flujo (Split) de 10 a 250 °C. El horno del GC se programó desde 100 hasta 240 °C en rampa de calentamiento de 10 °C/min. El detector de masas se encontraba con una fuente de ionización electrónica (EI) y en modo de adquisición SCAN a 70 eV.

2.5. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó por VC dentro de una caja con guantes, en atmósfera de N₂ seco, empleando un potencióstato Wenking POS 73

en una celda de medida de un cuerpo con tres electrodos: un electrodo de trabajo de C-vítreo, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgNO₃. Como electrolito soporte se usó NaClO₄ y como solvente DMF seca.

2.6. Espectroscopía UV-Vis

Los espectros UV-Vis se registraron en dos equipos diferentes: un equipo Shimadzu UV-1800 para las disoluciones y para las determinaciones por reflectancia difusa se usó un espectrofotómetro T90 + UV-Vis con una esfera integradora IS19-1. Se usó sulfato de bario como material de referencia.

2.7 Difracción de rayos X

Los datos de rayos X del monocristal se obtuvieron con un difractor KappaCCD, equipado con un monocromador de grafito, utilizando radiación MoKα (λ=0,71073 Å). La estructura cristalina se resolvió por métodos directos y de Fourier, empleando el programa SHELXL-97. [9] Los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados por anisotropía de la matriz completa de mínimos cuadrados sobre F₂ y la absorción fue corregida por el modelo SHELXS.

3. Resultados y Discusión

3.1 Electrosíntesis de 3

3 se sintetizó vía electroquímica. La carga total circulada en el proceso electrolítico equivale a 1 mol de electrones/mol de **1** electrolizada. La reacción fue cuantitativa (Rto. molar ca. 100%). El estudio VC de **1** (ver bajo subtítulo *Caracterización electroquímica*), y los resultados de este trabajo permiten postular el mecanismo de reacción mostrado en el esquema de la Fig. 1. En el primer paso electroquímico la especie electroactiva **1** se reduce y simultáneamente o en una etapa posterior pierde un hidrógeno generándose el anión nucleofílico **2** que reacciona con el CH₃I para dar el producto final **3**.

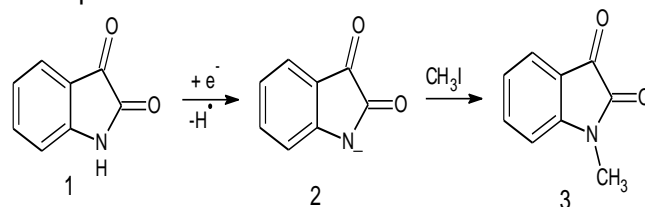


Fig. 1. Esquema de reacción correspondiente a la electrosíntesis de **3**.

La estructura de **3** se confirmó mediante las técnicas habituales de caracterización en síntesis orgánica.

El espectro FTIR de **3** muestra las bandas características del grupo C_{Ar}=C_{Ar} a 1612 cm⁻¹, C=O a 1731 y 1748 cm⁻¹, respectivamente.

La espectrometría de masas, se observa el ión molecular (m/z) = 161

3.2 Caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas de **1** y **3** en solución de DMF se estudiaron por VC, usando NaClO₄ como electrolito soporte, carbono vítreo como material del electrodo de trabajo y una chapa de Pt como

contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(\text{ACN})$ y los potenciales fueron referenciados al par Ferrocinio/Ferroceno (Fc^+/Fc).

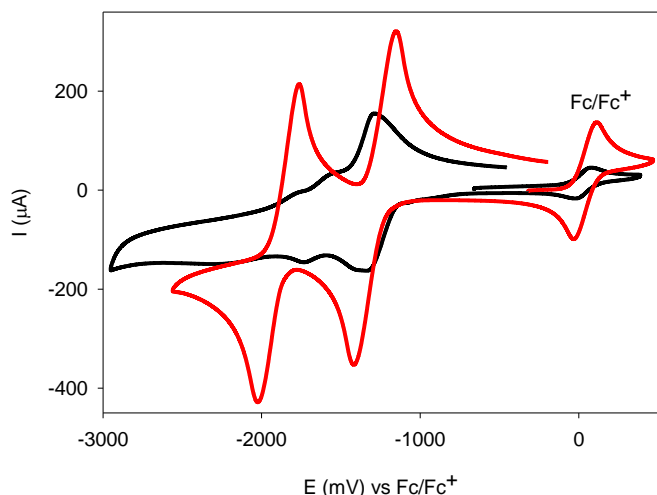


Figura 2. VC de **1** (10,6 mM) (—) y **3** (10,3 mM) (—). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO_4 (0,1M). $v_b=200$ mV/s. Barrido anódico.

En la Tabla 1 se muestran los datos electroquímicos para **1** y **3**.

Tabla 1. Potencial de onda media electroquímicos (V) frente a (Fc^+/Fc) para **1** y **3** en solución de DMF y energías del LUMO (eV) estimadas a partir de los datos de la voltamperometría cíclica (Ec. 1).

Muestra	$E^{1/2}_{\text{red1}}$ (V)	$E^{1/2}_{\text{red2}}$ (V)	E_{LUMO} (eV)
Isatina	-1,24	-1,62	-3,60
NMI	-1,30	-1,79	-3,54

Los VsCs medidos para **1** y **3** se muestran en la Fig. 2. **3** presenta dos ondas de reducción reversibles (dos cuplas redox) con $E^{1/2}_{\text{red}} = -1,30$ y $-1,79$ V (vs. Fc^+/Fc). Estos procesos de reducción ocurren a potenciales un poco más negativos que los correspondientes procesos de **1** ($E^{1/2}_{\text{red}} = -1,24$ y $-1,62$ V, vs. Fc^+/Fc). A partir de estos datos se pueden estimar los valores de energía del LUMO mediante la siguiente aproximación (Ec. 1). [10]

$$E_{\text{LUMO}} = -4,84 \text{ eV} - E^{1/2}_{\text{red1}} \text{ (V)} \quad (1)$$

donde $E^{1/2}_{\text{red1}}$ (V) es el valor del potencial de onda media (punto medio entre los potenciales de los dos picos de la cupla redox) para el primer proceso de reducción medido vs. el $E^{1/2}$ de la cupla Fc^+/Fc .

De acuerdo con los valores para los $E^{1/2}$ medidos desde los VsCs (Tabla 1) se estimó que la energía del LUMO de **1** es $-3,60$ eV y $-3,54$ eV para **3**.

La ligeramente mayor estabilidad del LUMO de **1** frente a **3** es consecuencia de la presencia de un sustituyente ($-\text{CH}_3$) donador de electrones en **3** que explica la diferencia observada entre los potenciales $E^{1/2}_{\text{red1}}$ para las cuplas redox (Fig. 1 y Tabla 1) de ambos compuestos comparados.

3.3 Espectroscopía UV-Vis

Se registraron los espectros de absorción UV-Vis de **3** en solución de ACN y del monocristal por reflectancia difusa. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 3a.

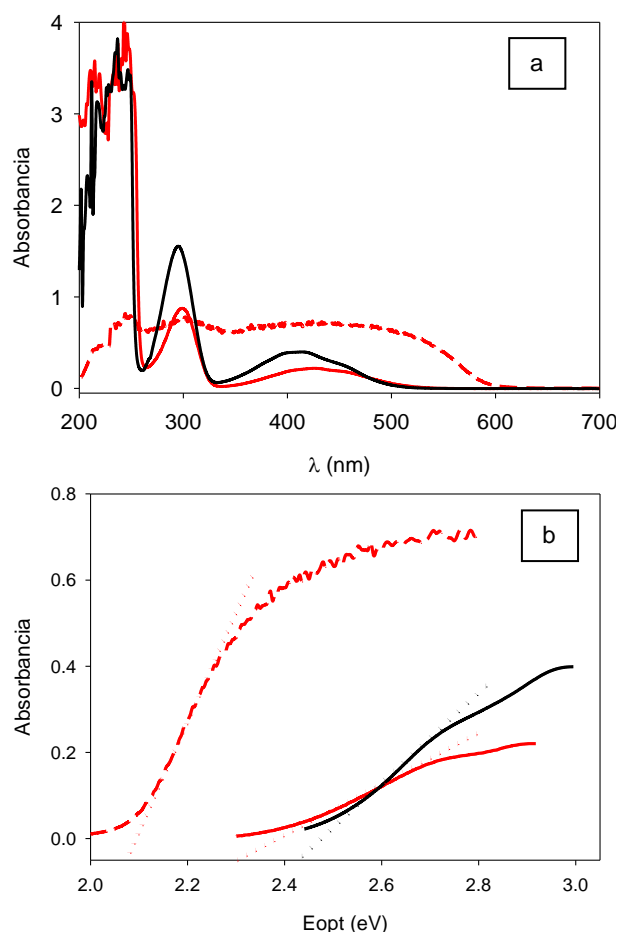


Figura 3. a. Espectros UV-Vis de **1** (0,074 mM) (—) y de **3** (0,047 mM) (—) en solución de ACN, y del monocristal de **3** por reflectancia difusa (---). b. Estimación del E_{opt} (eV) extrapolado a cero de la banda de menor energía del espectro UV-Vis de **1** y **3** (líneas punteadas).

El espectro UV-Vis de **3** presenta las mismas cuatro bandas características de **1**, pero ligeramente desplazadas a mayores longitudes de onda. El espectro del monocristal de **3** presenta un efecto batocrómico en comparación con el de **3** en solución. La banda de menor energía para el monocristal de **3** presenta un marcado carácter de transferencia de carga intramolecular.

El *band gap* óptico (E_{opt}), se determina desde las medidas espectrofotométricas. La extrapolación del tramo lineal de la falda de la banda de menor energía del espectro de absorción hasta el punto de corte con el eje de abscisas. Con ese valor de longitud de onda, el E_{opt} , se obtiene con la siguiente aproximación (Ec. 2). [11]

$$E_{\text{opt}} \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad (2)$$

La Ec. 2 procede de la sustitución de las constantes en la expresión $E = hc/\lambda$, donde h es la constante de

Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda.

En la Tabla 2 se tabulan los valores E_{opt} para **1** y **3** calculados a partir de los espectros UV-Vis.

Tabla 2 Longitudes de onda λ (nm) y *band gap* óptico (E_{opt}) (eV) de la banda de menor energía del espectro de absorción (Ec. 2)

	λ_{max} absorción (nm)		E_{opt} (eV)	
	Solución	Monocristal	Solución	Monocristal
isatina	414	—	2,42	—
NMI	424	442	2,30	2,06

A partir de la extrapolación de la banda de menor energía (**Fig. 3b**) se estimó el E_{opt} , resultando 2,42, 2,30 y 2,06 eV para **1** y **3** en solución y para el monocristal de **3**, respectivamente. Estos resultados muestran una reducción de la brecha energética entre los orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) de **3** con respecto a **1**.

3.4 Estructura cristalina

Se determinó la estructura cristalina del producto de la EPC por difracción de rayos X del monocristal.

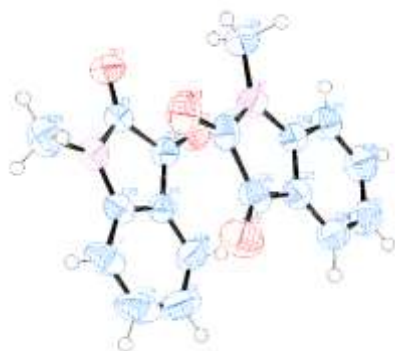


Figura 4. Gráfico de la estructura molecular de NMI obtenida mediante difracción de Rayos X mostrando el desplazamiento elipsoidal de los átomos diferentes de H al nivel de probabilidad del 40%.

En la Fig. 4 se muestra el gráfico de la molécula de **3**. Se observa que en el cristal la molécula de **3** adopta una configuración plana, y que en la red cristalina las moléculas se encuentran organizadas como dímeros, en forma paralela, con una rotación de 90° entre cada molécula del dímero. La distancia entre planos moleculares es de 3,4 Angstroms. Esta separación indica un solapamiento de las transiciones pi-pi intermoleculares.

4. Conclusiones

El compuesto **3** se sintetizó con rendimiento molar y eficiencia de corriente prácticamente cuantitativos por un nuevo método. Se investigó **3** para aplicaciones como dispositivo electrónico orgánico. Las mediciones de voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-Vis se realizaron para estimar sus niveles de energía del orbital molecular LUMO y el *band gap* óptico, respectivamente. **3** presentó características propias de

un semiconductor tipo n, que indican su capacidad para el transporte de electrones.

Agradecimientos

Agradecemos las medidas de difracción de rayos-x realizadas por el Dr. Oscar Enrique Piro del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata and IFLP (CONICET, UNLP), C. C. 67, 1900 La Plata, Argentina.

Referencias

- [1] M. Mas-Torrent, C. Rovira. *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008), 827-838.
- [2] A. Shafiee, M.M. Salleh, M. Yahaya. *Sains Malays.* **40(2)** (2011), 173-176.
- [3] Y. Wakayama, R. Hayakawa, H. -S. Seo. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014), 024202.
- [4] A. Facchetti, M. -H. Yoon, Ch. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003), 3900-3903.
- [5] D. Izuhara, T. Swager. *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009), 17724-17725.
- [6] L. Leonat, G. Sbarcea, I. V. Branzoi. *U.P.B. Sci. Bull. Series B* **75** (2013), 111-118.
- [7] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila, M. Gorgoi. *Chem. Phys.* **325** (2006), 99-112.
- [8] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson. *Org. Electron.* **10** (2009), 515-520.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [10] R. Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. Navarrete, J. A. Letizia, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.* **15** (2009), 5023-5039.
- [11] G. Li, B. Zhao, Ch. Kang, Z. Lu, C. Li, H. Dong, W. Hu, H. Wu, Z. Bo. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7(20)** (2015), 10710-10717.



Degradación de efluente textil mediante el uso de cenizas volcánicas como agente potenciador

P. B. Ramos

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería – CIFICEN (CONICET-UNCPBA). Av. Del Valle 5737 (B7400JWI). Buenos Aires. Argentina.

pamela.ramos@fio.unicen.edu.ar

Directora: A. I. Cañizo

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería – CIFICEN (CONICET-UNCPBA). Av. Del Valle 5737 (B7400JWI). Buenos Aires. Argentina.

Grupo Colaborador: P. Vitale, M. Dellestesse, G. N. Eyler

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería – CIFICEN (CONICET-UNCPBA). Av. Del Valle 5737 (B7400JWI). Buenos Aires. Argentina.

Tópico: Otros materiales.

Resumen

Los tratamientos conocidos como Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs) favorecen la transformación de contaminantes con estructuras complejas a sustancias menos tóxicas y más biodegradables. Los catalizadores heterogéneos más utilizados son TiO_2 , ZnO_2 y otros óxidos semiconductores. En este trabajo se estudió la degradación catalítica de un efluente textil proveniente de una empresa dedicada al teñido y acabado de prendas; ubicada en la provincia de Buenos Aires, que contiene colorantes, aprestos, detergentes, fijadores, blanqueadores y sólidos de desgaste entre otros.

Se realizó la caracterización del efluente mediante métodos normalizados (APHA 1998) y de los catalizadores propuestos (SEM/EDS). El tratamiento aplicado consiste en una oxidación de la materia orgánica por acción de H_2O_2 (oxidante verde) y dos tipos de materiales residuales como catalizadores heterogéneos: cenizas del Volcán Puyehue (erupción 2011) y cenizas del Volcán Calbuco (erupción 2015). Para el seguimiento de la degradación se midió la reducción de DQO y pH para un tiempo de reacción de 0, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos.

Los resultados muestran la existencia de una concentración límite de masa de potenciador para obtener un valor máximo de degradación, alcanzando valores aptos para su descarga al ambiente y demostrando que es posible reutilizar estos materiales de desecho en la descontaminación de aguas.

Palabras clave: ceniza volcánica, MEB, TOAs, degradación.

Keywords: volcanic ash, SEM, AOPs, degradation.

1. Introducción

El desarrollo de las sociedades de consumo conlleva a un aumento en la actividad industrial y por consiguiente un aumento en el uso de recursos y contaminación del agua [1].

Los efectos de la contaminación sobre la salud y los riesgos ecológicos incentivaron en las últimas décadas el desarrollo de nuevas tecnologías para la remediación y tratamiento de efluentes.

Los tratamientos conocidos como Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs) favorecen la transformación de contaminantes orgánicos con estructuras complejas a sustancias menos tóxicas y más biodegradables [2], [3].

Las TOAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes a través de la generación in situ de especies radicalarias muy reactivas y de alto poder oxidante (OH^\bullet), que pueden obtenerse por procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos [4]. Entre los fotocatalizadores heterogéneos más comúnmente utilizados se

encuentran TiO_2 , ferritas, óxidos de zinc y otros semiconductores. Como catalizadores homogéneos se han realizado estudios de procesos Fenton iniciados por Fe(II) y tipo Fenton iniciados por Fe(III) o por otros cationes con actividad similar como Cu(I) y Cu(II) [5].

La industria textil ha presentado notables problemas medioambientales vinculados principalmente al uso y la gestión del recurso hídrico; tiene un alto consumo de agua potable y subterránea en sus procesos y sus aguas residuales son una de las más contaminantes de todos los sectores industriales [6].

El empleo de las TOAs, como tratamiento único o como pre- o post-tratamiento biológico puede constituir una alternativa viable para la eliminación de la materia orgánica de un efluente textil [7].

El objetivo de este trabajo es analizar la degradación de un efluente proveniente de una industria textil dedicada al teñido y acabado de prendas mediante la aplicación de TOA (Ceniza Volcánica/ H_2O_2), a fin de encontrar las condiciones óptimas de operación.

El efluente textil proviene de una empresa dedicada al teñido y acabado de prendas; ubicada en la provincia

de Buenos Aires, que contiene diversos compuestos como colorantes, aprestos, detergentes, fijadores, blanqueadores ópticos y sólidos de desgaste entre otros.

Como material potenciador de la reacción se utilizaron cenizas del volcán Puyehue (erupción 2011) y del volcán Calbuco (erupción 2015).

2. Metodología

La caracterización del efluente fue realizada mediante métodos normalizados (APHA 1998): Sólidos Totales (2540 B), Sólidos Volátiles (2540 E), Conductividad (2510 B), Cloruros (4500-Cl⁻ B), Sulfatos (4500-SO₄²⁻ C), DQO (5220 D) y pH.

El efluente fue filtrado (banda negra) inicialmente para eliminar el sólido en suspensión (material de desgaste y pelusas). Se estudió la degradación del efluente textil por TOA utilizando como potenciador la fracción magnética de las cenizas de los volcanes Puyehue (2011) y Calbuco (2015) y H₂O₂ como oxidante verde. Las cenizas fueron tratadas mediante un morterizado para reducir el tamaño de partícula, y la fracción magnética fue separada con la ayuda de un imán. La porción separada fue lavada con agua destilada y secada en estufa y caracterizada mediante lupa estereoscópica y microscopio electrónico de barrido (SEM) con un sistema acoplado de espectroscopia dispersiva de energía (EDS).

Las experiencias se realizaron en un reactor batch de 50 mL termostatizado por un baño de agua a 15 ±2°C. Se ensayaron las muestras del efluente sin diluir.

En trabajos previos del grupo de investigación, se analizaron mediante tratamientos estadísticos las variables más influyentes en el proceso degradativo, siendo estas la concentración de H₂O₂, catalizador, temperatura y agitación del sistema.

Para el seguimiento de la degradación se midió la reducción de DQO y pH para un tiempo de reacción de 0, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos.

Tabla 1. Valores de las variables estudiadas

Variables	Valor
Temperatura (°C)	15
Masa de ceniza (g/L)	0 – 0,4
Concentración de H ₂ O ₂ (mol/L)	0,04

3. Resultados y Discusión

La eficiencia en la reducción de DQO fue evaluada de acuerdo al uso de diferentes potenciadores [8] y a las variables que afectan al proceso degradativo. En una primera etapa se caracterizó el efluente y las cenizas de ambos volcanes y posteriormente se estudió el efecto de la variación de masa de potenciador en el proceso de degradación.

3.1. Caracterización del efluente textil

En la Tabla 2 se muestran las características del efluente textil y se compara con los límites legales establecidos por la Resolución 336/2003 Anexo II (Provincia de Buenos Aires).

Tabla 2. Caracterización y límites legales

Parámetros	Efluente Textil	Límite legal (cloacal)
DQO (mg/L) ^a	Sin filtrar 900 – 1900	<700
	Filtrado 500 – 1100	
DBO ₅ /DQO ^b	0,05	--
Cloruros (mg/L)	0,001 – 0,009	--
Sólidos totales (g/L)	2,07 – 4,24	0,1
Sólidos volátiles (g/L)	0,16 – 2,02	--
pH	6,9 – 7,4	7 - 10
Conductividad(mS/cm)	0,20 – 3,13	--
SO ₄ ⁼ (mg/L)	0,4 – 0,6	<1000
Aspecto	Coloración azul	--

^aRango de variación en los valores obtenidos experimentalmente de DQO en muestras tomadas durante todo un año.

^bRelación de biodegradabilidad, un efluente es posible de biodegradar si la relación DBO₅/DQO da valores mayores a 0,6 [1]. DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno.

Como se observa en la Tabla 2 el efluente tiene una DQO mayor a la que admite la descarga a la red cloacal incluso luego de haber filtrado y eliminado los sólidos. La relación DBO₅/DQO tiene un valor muy bajo, lo que indica que el efluente no es biodegradable.

3.2. Caracterización de las cenizas

Como materiales potenciadores de la reacción de degradación del efluente textil se utilizó la fracción magnética de las cenizas recolectadas en la zona de Playa Bonita, San Carlos de Bariloche en la provincia de Río Negro del volcán Puyehue (erupción 2011) y en la Ciudad de Neuquén del volcán Calbuco (erupción 2015).

Estos potenciadores se seleccionaron debido a sus propiedades magnéticas, las cuales presentan mejores ventajas que otros catalizadores (TiO₂, CdS, etc) debido a que permiten la separación de forma fácil y económica mediante un electroimán.

La morfología de la fracción magnética de cenizas del volcán Puyehue se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 1 se muestra una micrografía en la que se puede apreciar gran diversidad de formas de partículas de estructuras altamente porosas hasta partículas de porosidad nula.

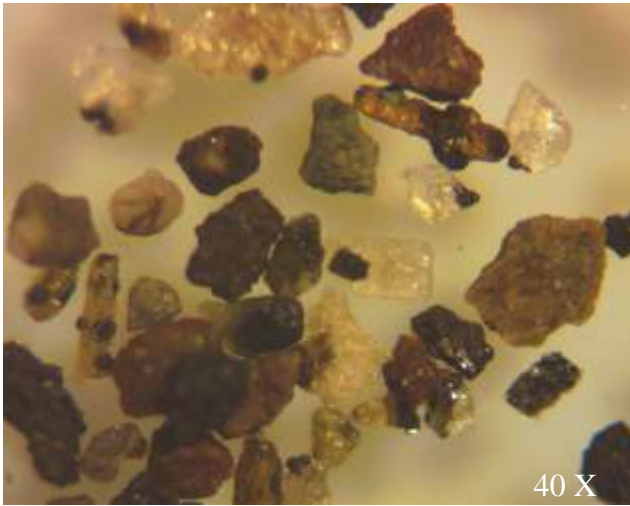


Figura 1. Fracción magnética de ceniza volcánica del volcán Puyehue.

En la Figura 2 se muestra la micrografía de la fracción magnética de las cenizas del Volcán Calbuco obtenida mediante Lupa estereoscópica ST60 series.

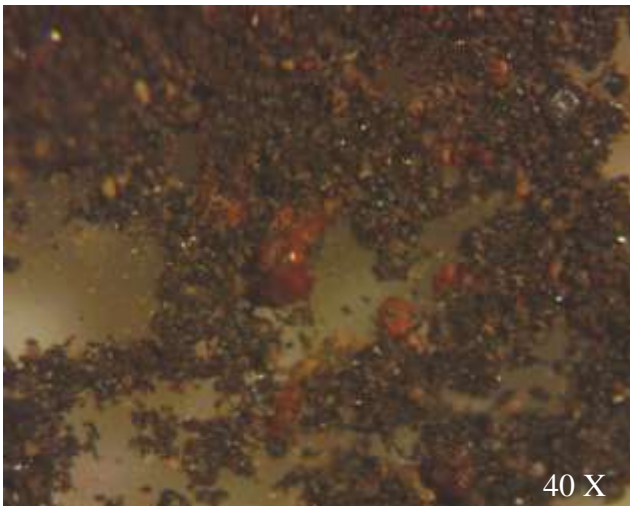


Figura 2. Fracción magnética de ceniza volcánica del volcán Calbuco.

Las fracciones magnéticas de las cenizas de los dos volcanes cuentan con morfologías muy diferentes, como así también se puede observar con claridad las diferencias en los tamaños de partículas.

Utilizando un detector EDS se determinó semicuantitativamente la composición (p/p) de la fracción magnética de las cenizas del volcán Puyehue: 40,76% de O, 18,52% de Si, 13,83% de Fe, 12,67% de C, 5,51% de Al, 2,13% de Na, 2% de Ti, 1,82% de Mg, y 1,9% de Ca.

La Figura 3 muestra la micrografía de la fracción magnética de las cenizas del Volcán Puyehue obtenida mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca Carl Zeiss SMT Ltd., modelo MA10.

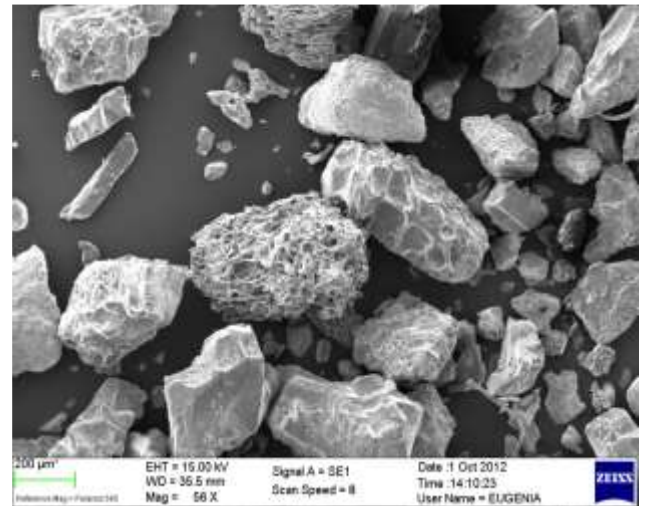


Figura 3. Micrografía de la fracción magnética de ceniza volcánica del volcán Puyehue.

Como se muestra en la Figura 4, los tamaños aproximados de las partículas de la fracción magnética de la ceniza volcánica de Puyehue se encuentran en el intervalo de 150 y 400 μm .

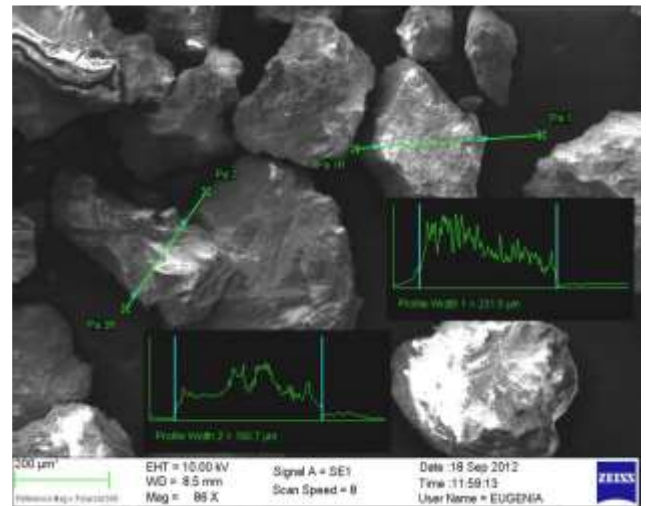


Figura 4. Medición de partículas de la fracción magnética de ceniza volcánica del volcán Puyehue.

3.3. Degradación del efluente textil

En trabajos anteriores del grupo de investigación se estudió la degradación de rodamina y fenol con la fracción magnética de cenizas. A continuación se evalúa la degradación de un efluente real por medio del agregado de cenizas como potenciador.

Los resultados obtenidos para la degradación del efluente con una variación de la masa de la fracción magnética de las cenizas del volcán Puyehue y del volcán Calbuco entre 0 y 0,4 g L^{-1} manteniendo fija la cantidad de H_2O_2 agregada en 0,04 mol L^{-1} y utilizando el efluente a su pH natural se muestran en la Figura 5.

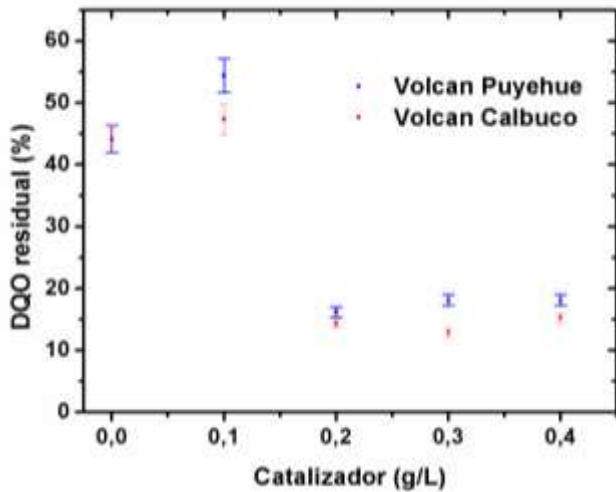


Figura 5. Efecto de la variación de masa de ceniza sobre la DQO final del efluente a 300 min para 15 °C.

Las mayores degradaciones (Figura 5) fueron obtenidas para concentraciones mayores a 0,2 g/L para ambas fracciones magnéticas de los diferentes volcanes. Con la fracción magnética de cenizas del Volcán Calbuco se obtuvo una degradación mayor que la obtenida con el volcán Puyehue, a medida que aumenta la concentración de ceniza.

En la figura 6 se muestra la variación de pH con respecto a la variación de los potenciadores (fracción magnética) utilizados en el proceso de degradación y sus respectivos errores.

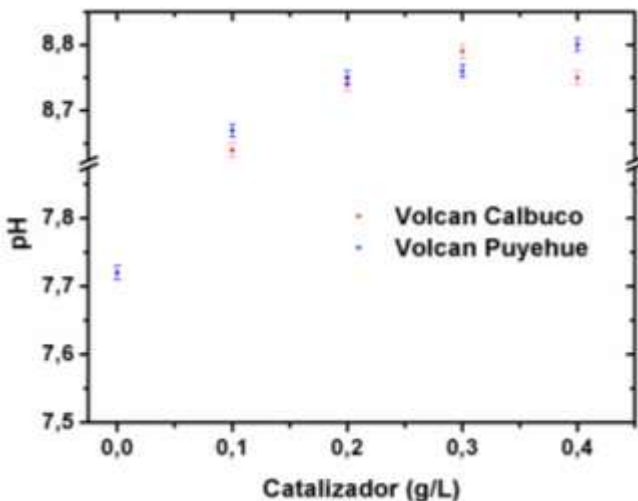


Figura 6. Efecto de la variación de masa de ceniza sobre el pH del efluente a 300 min para 15 °C.

El aumento de pH es mayor a medida que la masa de potenciador se incrementa. Sin embargo, a concentraciones de potenciador mayores a 0,1 g/L este cambio es despreciable. El pH inicial del efluente es cercano a la neutralidad (ca. 7,26), el aumento durante el tratamiento oscila entre 0,46 y 1,47 unidades de pH.

Se observa un comportamiento similar en cuanto a la degradación del efluente textil utilizando las cenizas del Puyehue y del Calbuco.

4. Conclusiones

El proceso aplicado utilizando como potenciador la fracción magnética de las cenizas del volcán Puyehue permite degradar el efluente textil hasta un 83% en 300 min, en cambio utilizando como potenciador la fracción magnética de las cenizas del volcán Calbuco permite degradar el efluente textil hasta un 87% en 300 min, tiempo de interés industrial.

Las mayores degradaciones se obtuvieron al trabajar a 15°C, 0,04 mol/L de H₂O₂, con un agregado entre 0,2 g/L de ceniza del volcán Puyehue y 0,3 g/L del volcán Calbuco, alcanzando valores de DQO finales menores a 180 mg/L, aptos para la descarga en una colectora cloacal.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subsidiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), el CONICET y la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología, SECAT de la UNCPBA.

La autora agradece especialmente a la Ing. Eugenia Borsa por la realización de las micrografías obtenidas mediante Lupa y SEM-EDS.

Referencias

- [1] J. Blanco Jurado. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona (2009).
- [2] I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez. *The Science of the Total Environment* **409** (2011), 41-66.
- [3] S. Noonpui, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, S. Netpradit. *Chemical Engineering Journal* **162** (2010), 503-508.
- [4] X. Domènech, W. F. Jardim, M. I. Litter (2001). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Cap 1. M. A. Blesa (Ed.), (CYTED, 3-25) (2001).
- [5] R. B. M. Bergamini, E. B. Azevedo, L. R. Raddi De Araujo. *Chem. Eng. J.* **149** (2009), 215-220.
- [6] B. Manu, S. Chaudhari. *Process Biochemistry* **38** (2003), 1213-1221.
- [7] J. García Montaña. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive dyes removal. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, (2007).
- [8] P. Vitale, A. Flores, G. N. Eyler, A. I. Cañizo. *Anales I Jornadas Nacionales de Ambiente*, (2012), 102.



Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas obtenidas en una plantilla de alúmina porosa

C. L. Londoño-Calderón

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, ITPN-CONICET, Av. Las Heras 2214, Capital Federal, Buenos Aires, Argentina.

clondono@fi.uba.ar

Codirectora: L. G. Pampillo

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, INTECIN-CONICET, Av. Paseo Colón 850, Capital Federal, Buenos Aires, Argentina.

Director: R. Martínez-García

Universidad Nacional de Formosa, Facultad de Recursos Naturales, CONICET, Av. Gutnisky 3200, Formosa, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

En este trabajo se reporta un método simple para la obtención *in situ* de nanopartículas (NPs) magnéticas dentro de una plantilla de Alúmina Anódica Nanoporosa (AAN). El método se basa en infiltrar un precursor acuoso de sales de hierro y cobalto en las cavidades de la plantilla AAN. La solución precursora dentro de los poros se trata térmicamente para la formación de la fase magnética. Las propiedades físicas de las muestras se estudian por Difracción de rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopía de rayos-X Dispersados y por Magnetometría SQUID. Los resultados confirman la presencia de nanopartículas magnéticas (ferrita de cobalto) con tamaños entre 10 y 30 nm en el interior de los poros de la plantilla AAN. Las curvas de histéresis, medidas con el campo aplicado en geometría paralela y perpendicular al eje del poro, revelan que la anisotropía magnetocristalina es mayor que la anisotropía de forma.

Palabras clave: ferrita de cobalto, nanopartículas, propiedades magnéticas.

Keywords: cobalt ferrite, nanoparticles, magnetic properties

1. Introducción

En la actualidad diversas nanoestructuras magnéticas despiertan un enorme interés científico y tecnológico en áreas como ferrofluidos, espintrónica y diagnóstico médico por imágenes [1-3]. Este interés se debe a las propiedades físicas únicas que presentan los materiales en esta escala, las cuales difieren de las que muestran los materiales masivos. Se han reportado diferentes métodos para obtener nanopartículas magnéticas [4]. Entre todos ellos, los métodos asistidos por plantillas han recibido una especial atención. Estos métodos pueden involucrar el uso de materiales porosos (por ejemplo alúmina) que se llenan por medio de procesos físicos o químicos. Los métodos más empleados para llenar los nanoporos de las plantillas son electrodeposición e infiltración [5-6].

Empleando estos métodos también se pueden obtener nanohilos y nanotubos. Kanamadi y colaboradores [7] han sugerido que la infiltración de soluciones acuosas (a lo largo del eje del poro) en poros de diámetros pequeños e inhomogéneos pueden producir nanohilos magnéticos discontinuos y en algunos casos la formación de nanopartículas (Nps) aisladas. Basado en esto último, en este trabajo describimos un método que permite obtener nanopartículas magnéticas *in situ*, embebidas dentro una plantilla de óxido de aluminio

anódico poroso. Estas Nps se caracterizan desde el punto de vista morfológico, estructural y magnético.

2. Metodología

2. 1. Preparación de la plantilla de alúmina porosa

Para fabricar la plantilla de alúmina nanoporosa se realiza un proceso de doble anodizado en una lámina de aluminio comercial. Previo al proceso de anodizado, la lámina es lavada, desengrasada, tratada térmicamente y electropulida. Todo esto con el fin de generar las condiciones superficiales apropiadas para obtener poros. Tanto el electropulido como el anodizado se realizan con una diferencia de potencial de 20 V entre el aluminio (ánodo) y un electrodo de una aleación de platino titanio (cátodo). Ambos procesos se realizan a bajas temperaturas (menores a 15 °C). Para ello se emplea un set experimental que consiste de un envase de poliestireno con hielo (baño frío) y un vaso de precipitado de vidrio que sirve como celda electroquímica. Todo el sistema está soportado sobre una placa calefactora que provee agitación magnética constante durante los procesos de electropulido y anodizado. La diferencia del proceso de electropulido y anodizado es el electrolito empleado; una mezcla de ácido perclórico y etanol para el primero y una solución acuosa de ácido sulfúrico para la segunda. Además, el tiempo de

duración de ambos procesos es diferente, un minuto para el electropulido, una hora para el primer anodizado y dos horas para el segundo. Entre los dos procesos de anodizado se realiza un ataque químico superficial para remover la capa porosa previamente fabricada y dejar una pre-textura con cavidades que sirve para la obtención de una nanoestructura porosa más ordenada.

2. 2. Preparación de las nanopartículas magnéticas

Los nanoporos de óxido de aluminio se llenan con una solución acuosa de sales de hierro y cobalto. Tal solución se forma al diluir 10 g de nitrato de hierro noahidratado en 4 ml de agua. Para determinar la concentración exacta de iones hierro 3+, 2.71 moles/litro, se realiza una valoración complexométrica con EDTA. Posteriormente, se añaden 0.68 g de cloruro de cobalto hexahidratado a la solución de hierro. Antes de mezclar, la sal de cobalto se calentó a 100 °C con el fin de deshidratar. Para acercarse al punto de saturación, la solución acuosa con las sales de hierro y cobalto se calentó a 80 °C. Esta solución se introduce dentro de los poros por medio de impregnación al vacío. El procedimiento consiste en realizar un vacío mecánico (10^{-2} Torr) durante 15 minutos con el fin de evacuar el aire de las nanocavidades y que la solución pueda entrar en los poros. La plantilla porosa de óxido de aluminio se deja inmersa en la solución con el fin de favorecer el llenado. Por último, la plantilla impregnada en el líquido se trata en dos procesos isotérmicos, primero a 80°C por 12 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y el segundo, a 600 °C durante 10 h con una rampa de 1 °C/min.

2. 3. Caracterización morfológica, estructural y magnética de las nanopartículas

La morfología de los sustratos porosos vacíos y con nanopartículas magnéticas en sus poros (o cavidades) se realiza con un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (FE-SEM, Zeiss Supra 40). Usando el procesador de imágenes "ImageJ" se realiza un procesamiento de imágenes en la escala de grises para determinar las principales características morfológicas de las plantillas [8]. Empleando Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX) se analiza la composición elemental de las muestras de trabajo.

La estructura cristalina de la fase obtenida, se determina por medio de difracción de rayos-X (XRD) en el rango 2θ entre 20 y 75° con radiación del tipo Cu-K α usando un difractor Rigaku. Las propiedades magnéticas se miden usando un magnetómetro SQUID (7 Teslas Quantum Design SQUID Magnetometer). Para estudiar las nanopartículas aisladas, la plantilla porosa con las partículas embebidas se disuelve en una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 M. La solución se lava, filtra y centrifuga tantas veces como es necesario. Estas nanopartículas se analizan en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, marca JEOL JEM-1010).

3. Resultados y Discusión

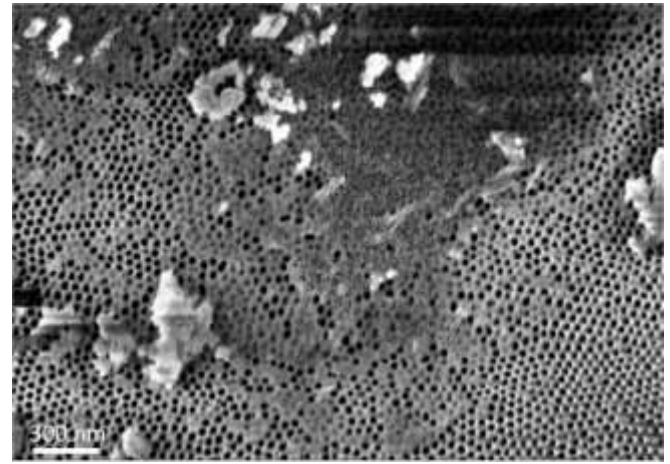


Figura 1. Imagen FE-SEM que muestra la estructura porosa que es usada como plantilla y el material depositado mediante el proceso de impregnación por vacío.

La Fig. 1 muestra una micrografía FE-SEM superficial de los nanoporos de la plantilla que se impregna al vacío con las sales precursoras. A partir del análisis, se determina que el diámetro promedio de poros es de (18 ± 4) nm y el rango de los diámetros de poro oscila entre 7 y 30 nm. Los resultados FE-SEM de las muestras obtenidas revela la presencia de partículas en la parte superior de la superficie y dentro de los poros. La distribución de las partículas en el volumen es inhomogénea. Adicionalmente, se observa que no todas las nanocavidades están llenas.

Tabla 1. Composición química de la superficie de la plantilla AAN vacía y con nanopartículas en su interior (EDX).

Muestra	Elemento químico	Contenido atómico (% at)
AAN	O	72.35
	Al	25.15
	S	2.50
AAN/Nps	O	62.30
	Al	25.67
	S	2.85
	C	7.28
	Fe	1.53
	Co	0.37

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos a partir de EDX sobre una plantilla AAN sin tratamiento posterior y otra impregnada al vacío y tratada térmicamente (muestra AAN/Nps). Los resultados sugieren que la relación aluminio/oxígeno es consistente con el crecimiento de una capa de alúmina amorfa en la superficie de la lámina de aluminio que fue anodizada. El azufre detectado puede aparecer como contaminación aportada por el electrolito a base de ácido sulfúrico [9]. En contraste, la muestra AAN/Nps revela la presencia de Fe y Co de los químicos acuosos sin la presencia de grupos nitrato y

cloruro. Se realizaron varios escaneos sobre diferentes regiones obteniéndose los mismos resultados. Este resultado sugiere que la combustión de los grupos nitratos fue completa, formándose el óxido buscado.

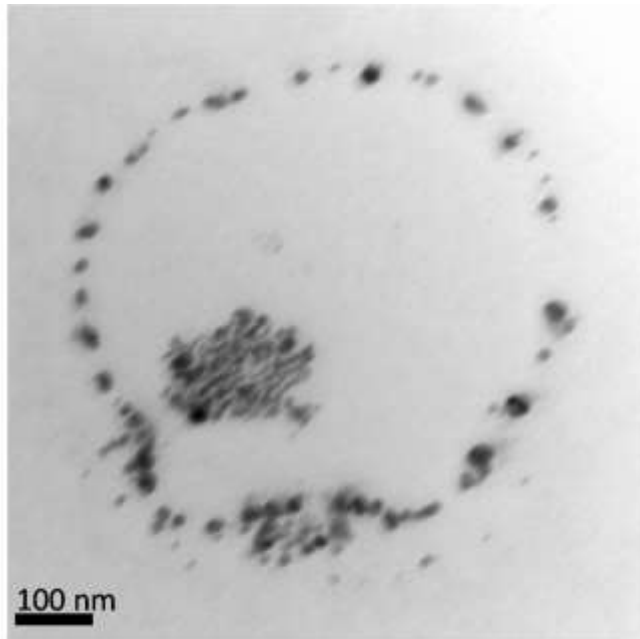


Figura 2. Imagen TEM donde se observan las nanopartículas crecidas dentro de los nanoporos de alúmina después de ser liberados.

Con el fin de visualizar las nanopartículas formadas en el interior de la matriz porosa de alúmina, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión después de ser disuelta la alúmina. La Fig. 2 muestra las imágenes TEM de las nanopartículas formadas en el interior de los poros del sustrato AAN. La mayoría de las nanopartículas poseen una forma aproximadamente elipsoidal. El tamaño promedio de los diámetros de eje mayor y menor de las partículas, obtenido a partir del procesamiento de 400 de ellas es de 24 y 15 nm, respectivamente. Estas medidas son consistentes con los resultados obtenidos para el diámetro de los poros de las plantillas.

La Fig. 3 muestra un patrón de difracción de rayos-X de la plantilla AAN conteniendo las nanopartículas. Se pueden apreciar los picos principales correspondientes a la red cúbica tipo espínela de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y al óxido de cobalto (Co_3O_4) (tarjetas JCPDS número 22-1086 y 80-1545, respectivamente). La intensidad de los picos son bajas comparadas con la correspondiente a los picos del sustrato. El tamaño de cristalita calculado por la ecuación de Scherrer, asumiendo un perfil Lorentziano de los picos de difracción y que la muestra está libre de tensiones, indica que el tamaño de cristalita oscila entre 11 y 24 nm para la ferrita de cobalto, mientras que para el óxido de cobalto está entre 8 y 11 nm. Ambos resultados están en concordancia con lo determinados por FE-SEM y TEM.

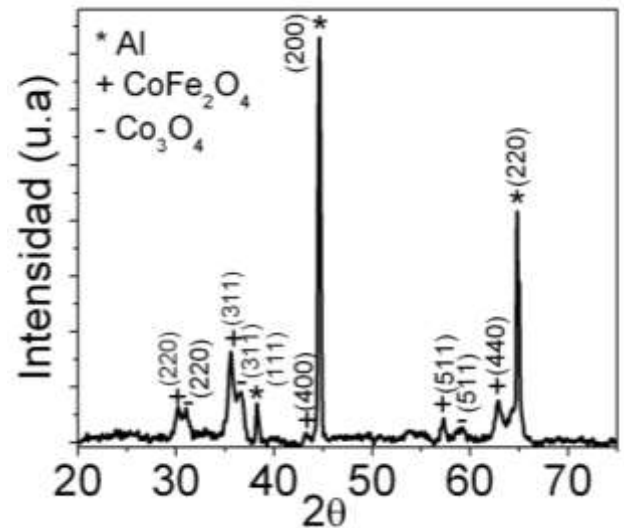


Figura 3. Patrón de Difracción de rayos-X correspondiente a los sustratos AAN conteniendo a las nanopartículas (en su interior y en superficie).

Se registraron curvas de histéresis a 300 K y 5 K para los sustratos AAN conteniendo las nanopartículas. Las medidas se realizaron con el campo externo aplicado paralelo y perpendicular al eje de las cavidades del sustrato. Las curvas presentan un comportamiento típico de un material magnético. Los valores característicos de la curva (coercitividad y magnetización específica) de cada uno de los ciclos se presentan en la Tabla 2. Dado que el óxido de cobalto es antiferromagnético por debajo de 40 K, toda la respuesta magnética obtenida de las Nps debe estar asociada a la ferrita de cobalto. A 5 K el campo coercitivo (H_c) de la muestra es mucho mayor que el valor medido a temperatura ambiente. Esta reducción significativa en la coercitividad en función de la temperatura de medición, se puede explicar por la vecindad con el límite superparamagnético. El tamaño crítico para la formación de monodominios magnéticos en la ferrita de cobalto se estima en 40 nm [10]. A partir de las medidas en geometrías paralela y perpendicular (entre el eje de poro y el campo aplicado) se puede interpretar que no hay una dependencia significativa entre la coercitividad y la remanencia reducida (M_R/M_{max}) con la dirección en la cual se aplica el campo magnético. M_R/M_{max} es una magnitud adimensional que varía entre 0 y 1, y se obtiene al normalizar el ciclo de histéresis por el valor máximo de magnetización (M_{max}). La remanencia reducida permite determinar si un material magnético es duro ($M_R/M_{max} \sim 1$) o blando ($M_R/M_{max} \sim 0$). Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos para sistemas unidimensionales policristalinos de ferrita de cobalto, donde la anisotropía magnetocristalina es mucho más grande que la de forma [11]. El recuadro de la Fig. 4 muestra la curva de magnetización en función de la temperatura en modo enfriando sin campo magnético aplicado (ZFC por su nombre en inglés) y enfriando con campo aplicado.

Tabla 2. Valores característicos de las curvas de histéresis (M vs H) de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en una matriz porosa.

Temperatura (K)	Dirección del campo aplicado	Hc (Oe)	M _R /M _{max}
5	Paralelo	(9200±1507)	(0.32±0.08)
	Perpendicular	(9627±1500)	(0.35±0.09)
300	Paralelo	(515±515)	(0.2±0.2)
	Perpendicular	(525±525)	(0.3±0.3)

(FC), correspondientes a las nanopartículas crecidas en el interior del sustrato AAN. Ambas medidas ZFC y FC, se realizaron con un campo magnético de 10.000 Oe aplicado en la dirección paralela al eje del poro. La curva obtenida es típica de un comportamiento superparamagnético. Para determinar la temperatura de bloqueo (T_B) se utiliza el criterio adoptado por Zhang y colaboradores [12], es decir, a partir de la diferencia entre la magnetización FC y ZFC (M_{FC} - M_{ZFC}). Experimentalmente se dice que cuando el valor de M_{FC} - M_{ZFC} es menor o igual al 1 % del valor de la magnetización FC ($\frac{M_{FC}-M_{ZFC}}{M_{FC}}$) el sistema se encuentra en el régimen superparamagnético. De otro modo el sistema se encuentra en el régimen bloqueado. La temperatura exacta para la cual la relación $\frac{M_{FC}-M_{ZFC}}{M_{FC}}=0.01$, se considera como el valor de la temperatura de bloqueo (213 K en este caso).

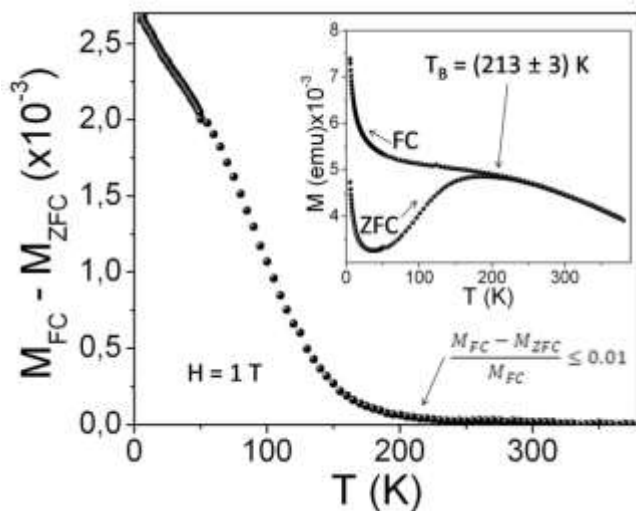


Figura 4. Diferencia entre la magnetización en modo FC y ZFC para nanopartículas magnéticas embebidas en una plantilla AAN.

4. Conclusiones

Nanopartículas magnéticas pueden ser obtenidas por un método fácil, dentro de una plantilla de Alúmina Anódica Nanoporosa. Las nanopartículas poseen forma elipsoidal y un tamaño promedio de los diámetros de eje mayor y menor que oscila entre los 10 - 30 nm. La fase magnética mayoritaria obtenida corresponde a ferrita de cobalto, y los tamaños de partícula están en el rango de partículas monodominio. La fuerte anisotropía magnetocristalina

es la responsable de que las principales características magnéticas sean independientes de la dirección de aplicación del campo magnético externo. Además, el sistema presenta un comportamiento del tipo superparamagnético que se evidencia por las medidas ZFC-FC.

Agradecimientos

Al laboratorio de biomateriales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República (Uruguay) por las medidas TEM y al CONICET por su financiamiento.

Referencias

- [1] S. Odenbach. *MRS Bull.* **3** (2013), 921-924.
- [2] S. Tehrani, J. M. Slaughter, M. Deherrera, B. N. Engel, N. D. Rizzo, J. Salter, M. Durlam, R. W. Dave, J. Janesky, B. Butcher, K. Smith, G. Grynkewich. *P. IEEE* **91** (2003), 703-714.
- [3] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun. *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009), 2532-2542.
- [4] A. -H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007), 1222-1244.
- [5] W. J. Stepniowski, M. Salerno. *Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition.* In: *Manufacturing nanostructures*, Editors: W. Ahmed and N. Ali. One Central Press (OCP) (ed) (2014).
- [6] J. Martín, J. Maiz, J. Sacristan, C. Mijangos. *Polymer* **53** (2012), 1149-1166.
- [7] C. M. Kanamadi, B. K. Das, C. W. Kim, H. G. Cha, E. S. Ji, D. In Kag, A. P. Jadhav, J. K. Heo, D. Kim, Y. S. Kang. *J. Nanosci. Nanotechno.* **9** (2009), 4942-4947.
- [8] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri. *Nat. Methods* **9** (2012), 671-675.
- [9] G.D. Sulka. *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing.* In: *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Editors: A. Eftekhari. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (2008).
- [10] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D. J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. Justin Joseyphus, A. Narayanasamy. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), 2862-2864.
- [11] D. Carlierz and J. -P. Ansermet. *Journal of The Electrochemical Society* **153** (2006), C277-C281.
- [12] P. Zhang, F. Zuo, F. K. Urban III, A. Khabari, P. Griffiths, A. Hosseini-Tehrani. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225** (2001), 337-345.



Inhibidor anticorrosivo eco-amigable para pinturas acuosas protectoras del acero: yerba mate

S. Roselli

CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas), La Plata, Argentina

estelectro3@cidepint.gov.ar

Director: R. Romagnoli.

CIDEPINT, Profesor de la UNLP Facultad de Cs. Exactas, La Plata, Argentina.

Co-Directora: M. C. Deyá.

CIDEPINT, Profesor de la UNLP Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: S. Bogdan.

CIDEPINT, La Plata, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

La corrosión es un proceso de deterioro de materiales que ocasiona, no solamente pérdidas económicas, sino también riesgos para las personas que circundan las estructuras dañadas. En la actualidad, hay un gran interés por encontrar inhibidores de la corrosión, ecoamigables, para reducir riesgos medioambientales y en la salud.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad anticorrosiva de extractos de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*) sobre el acero SAE 1010, a fin de ser incorporado en una pintura anticorrosiva.

El extracto acuoso se obtuvo a partir de la mezcla de hojas y palos de yerba mate. Se eligieron dos marcas comerciales procedentes de la provincia de Misiones.

Los ensayos preliminares se realizaron mediante técnicas electroquímicas, a fin de evaluar la capacidad inhibidora de la corrosión del acero inmerso en soluciones de yerba mate, a distintas concentraciones de extracto. La superficie del metal inmerso durante 24h, fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición de la película formada determinada usando una sonda EDX (análisis de energía dispersiva de rayos X).

Los resultados demostraron que los extractos de la yerba mate, en una solución salina, reducen la velocidad de corrosión del acero.

En base a los resultados de los ensayos preliminares, se formuló una pintura epoxídica de base acuosa con extracto de yerba mate como agente anticorrosivo.

La capacidad protectora del recubrimiento fue evaluada mediante ensayos de envejecimiento acelerado (cámara de humedad), evaluándose los grados de corrosión y ampollado, y mediante técnicas electroquímicas (potencial de corrosión y resistencia iónica).

Palabras clave: extractos naturales, inhibidores, electroquímica, corrosión, pinturas.

Keywords: natural extracts, inhibitors, electrochemistry, corrosion, paints.

1. Introducción

En la actualidad, hay un gran interés por encontrar inhibidores de la corrosión que sean capaces de reemplazar a los tradicionales (cromatos y fosfatos) para reducir riesgos medioambientales y en la salud. En este sentido, los extractos derivados de plantas son una alternativa muy interesante, dado que son un recurso económico, renovable y seguro para el medioambiente [1,2].

La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) es una planta arbórea ampliamente cultivada en las zonas subtropicales y templadas de nuestro país, especialmente en la provincia de Misiones. Se han reportado gran cantidad de compuestos presentes en el extracto acuoso como alcaloides, flavonoides, vitaminas, taninos, ácidos caféicos, entre otros [3]. Muchos de estos compuestos pueden actuar como inhibidores orgánicos de la corrosión [1].

2. Metodología

2.1. Obtención de los extractos de yerba mate

Para obtener los extractos se utilizaron dos marcas comerciales de yerba mate procedentes de la provincia de Misiones.

En primer lugar, se colocaron 25 g de yerba mate en un recipiente con agua destilada a temperatura ambiente (25 °C), y se dejaron macerar durante 10 minutos [4]. Luego, por medio de una bomba de succión, se realizó vacío a efecto de simular la 'mateada' y pasar la solución a un kitasato. Este procedimiento se repitió con distintos volúmenes sucesivos de agua destilada: 40 ml, 60 ml y 80 ml. Finalmente se centrifugó la solución obtenida, descartando el sólido y guardando el extracto a 4°C hasta su posterior utilización.

Para realizar los ensayos de capacidad de inhibición, se prepararon distintas soluciones incorporando

distintos volúmenes de la solución del extracto anterior obtenido a una solución de NaCl 0,05 M. Las concentraciones de las soluciones de extractos fueron: 3,3, 6,6 y 10 % v/v.

2. 2. Estudio de la capacidad inhibidora de los extractos

El comportamiento protector de los extractos obtenidos fue evaluado mediante técnicas electroquímicas. La velocidad de corrosión (i_c) del acero inmerso en el electrolito (NaCl 0,05 M), sin y con distintas concentraciones de solución de extracto (3,3, 6,6 y 10 % v/v), fue obtenida de curvas de polarización (con compensación de caída óhmica). Un electrodo de calomel saturado (ECS) y un electrodo de platino fueron usados como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. La amplitud del barrido fue $\pm 0,020$ V del potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de 0,417 mV/s. El área expuesta fue de 0,28 cm². Las medidas fueron realizadas luego de 2 y 24 h de inmersión con un potencióstato/galvanostato PAR modelo 273A. El potencial de corrosión fue medido en función del tiempo respecto al ECS con un potencióstato/galvanostato Gamry Interface 1000. El electrolito soporte utilizado fue NaCl 0,05 M. Las medidas fueron realizadas durante 4 h y luego de 24 horas en solución 6,6 %v/v debido a que arrojó los mejores resultados en el ensayo anterior. Los resultados obtenidos en estos ensayos se compararon a los de un blanco: sustrato de acero inmerso en solución de NaCl 0,05 M. Luego de 24 h de inmersión en el electrolito, los paneles ensayados fueron observados mediante microscopía de barrido electrónico (MEB) y la composición del film protector formado determinada mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).

2. 3. Formulación, preparación y aplicación de las pinturas

Las pinturas anticorrosivas fueron preparadas en dispersora de alta velocidad. Se formularon con una resina epoxídica de dos componentes: una emulsión basada en una mezcla de bisfenol A y F con 100 %p/p contenido de sólidos y el agente de curado, una poliamidoamina modificada en agua con un contenido de sólidos del 50 %p/p. En la Tabla 1 se presenta la formulación de la pintura blanco y con extracto de yerba mate como agente anticorrosivo con dos solventes de dilución distintos: agua destilada, y una mezcla xileno/etanol, pintura 1 y 2 respectivamente. En primer lugar, se preparó el componente A de la pintura. Para ello se agregó antiespumante al agente de curado, para luego añadir el extracto de yerba mate y completar la formulación pigmentaria con barita, dióxido de titanio, talco y mica. Por otro lado, se preparó el componente B, consistiendo en una dispersión de resina, extracto y agente antiespumante. Las pautas para la formulación de las pinturas anticorrosivas figuran en la literatura especializada sobre el tema [5,6]. Previo a la aplicación de las pinturas sobre el sustrato, se unificaron los componentes A y B preparados, en una relación

A/B=2,5. Se probaron dos solventes de dilución distintos: agua destilada (pintura 1) y una mezcla de xileno/ etanol en relación 1:1 (pintura 2), hasta ajustar la viscosidad a un valor aproximado 80-100UK. El blanco fue preparado utilizando como solvente agua destilada en los componentes, A y B.

Las pinturas formuladas se aplicaron con pincel sobre paneles de acero SAE 1010 (15,0 x 7,5 x 0,2 cm), arenado, hasta un grado Sa 2 ½ (norma SIS 05 59 00, rugosidad superficial de 20 ± 2 μ m), y desengrasados con tolueno. El espesor final de película seca fue de 80 ± 10 μ m. Los paneles pintados fueron mantenidos durante 7 días en ambiente de laboratorio (20 ± 2 °C y 65 % de humedad relativa) antes de ser ensayados.

Tabla 1. Composición del componente A y B (% en peso) de las pinturas y del solvente de dilución respecto al peso de pintura total.

Componente A	Blanco	1	2
Agente de curado	38,7	38,7	38,7
Antiespuma	0,3	0,3	0,3
Extracto yerba mate	---	15,5	15,5
Solvente	15,5	---	---
Regulador de pH	1,3	1,3	1,3
Sulfato de bario	10,6	10,6	10,6
Dióxido de titanio	14,8	14,8	14,8
Talco	9,6	9,6	9,6
Mica	9,2	9,2	9,2
Componente B	Blanco	1	2
Resina (1:1)	81,2	81,2	81,2
Extracto yerba mate	---	18,2	18,2
Solvente	18,2	---	---
Antiespuma	0,6	0,6	0,6
Solvente de dilución	---	3,4	1,4

2. 4. Evaluación de los recubrimientos: ensayos electroquímicos y de envejecimiento acelerado

La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue medida con un conductímetro ATI Orion usando como electrolito soporte NaCl 0,5M). Modelo 170, con una frecuencia de 1000 Hz. El potencial de corrosión fue monitoreado contra un ECS con un voltímetro de alta impedancia de entrada.

Paneles pintados se colocaron en la cámara de niebla salina (ASTM B 117) a fin de evaluar el grado de oxidación (ASTM D 610) y de avance de la corrosión en presencia de una falla (ASTM D 1654).

Otro set de paneles pintados fue colocado en la cámara de humedad (ASTM D 2247) de modo de evaluar el grado de ampollado (ASTM D 714).

3. Resultados

3.1. Capacidad inhibidora de los extractos

En la Tabla 2 se observa que la velocidad de corrosión disminuyó a las 2 h de iniciados los ensayos y, para una misma concentración, se observaron leves disminuciones a las 24 h de ensayo. El incremento de

la concentración de extracto no introdujo variaciones significativas en la I_c como así tampoco el cambio de extracto. Los valores más bajos de velocidad de corrosión se registraron para el extracto 1 en una concentración de 6,6 %v/v, reduciendo la I_c en dos órdenes de magnitud respecto al blanco a las 24 h de inmersión. Los pH medidos en ambas soluciones fueron similares: 5,37, mientras que en el blanco fue de 6,8.

Tabla 2. Velocidad de corrosión de muestras inmersas en soluciones de distinta concentración de solución de extracto de yerba mate en NaCl 0,05 M.

EXTRACTO YERBA MATE 1								
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	Blanco		3,3 %v/v		6,6 %v/v		10,0 %v/v	
	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h
	45,1	89	11,6	5,5	7,7	0,8	16,9	5,9

EXTRACTO YERBA MATE 2								
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	Blanco		3,3 %v/v		6,6 %v/v		10%v/v	
	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h
	45,1	89	12,6	5,4	6,8	4,8	7,3	4,6

La Figura 1 muestra que, en ambos casos, el potencial de corrosión (E_c) fue desplazado hacia valores más negativos, partiendo de -0,35 V y -0,45 V para el extracto 1 y 2, respectivamente. Las curvas de potencial que se obtuvieron en ambos casos son muy similares. A las 24 h el E_c medido en los sustratos inmersos en las suspensiones con extractos fueron iguales: -0,728 V, mientras que para el blanco se registró el valor de -0,642 V. Aunque los valores registrados del E_c indicarían que el sustrato se está corroyendo en todos los casos en este intervalo de tiempo, ocurre a velocidades más bajas si la suspensión en que se encuentra inmerso contiene extracto de yerba mate.

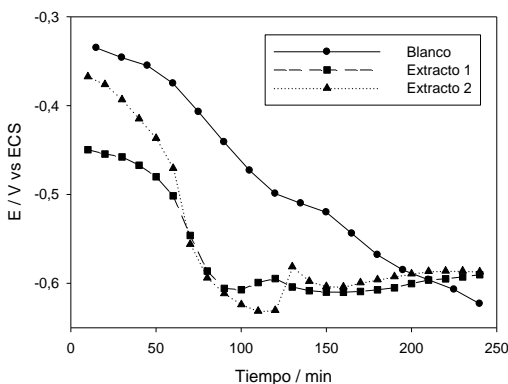


Figura 1. Potencial de corrosión a circuito abierto sobre acero SAE 1010.

3.2. Microscopía de barrido electrónico

En la Figura 2 se observan las micrografías electrónicas de barrido de paneles de acero luego de 24 h de inmersión en la solución sin inhibidor y en soluciones que contienen los extractos. La superficie del sustrato sumergido en una solución sin inhibidor, estaba recubierta con una película porosa. Sin embargo, al incorporar extracto de yerba mate a la

suspensión, puede observarse la formación de una película base homogénea de bajo espesor dado que se visualizaron las rayas del pulido y la aparición de algunos pits. El análisis EDX sobre toda la superficie del panel de acero reveló un contenido de hierro y de oxígeno.

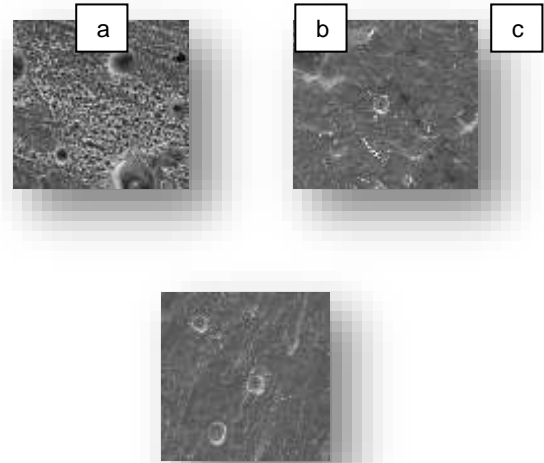


Figura 2. Micrografía electrónica de barrido sobre un panel de acero inmerso 24 h en: a) 0,05 M de NaCl, b) 0,05 M de NaCl y extracto de yerba mate 1 al 6,6 %v/v, c) 0,05 M de NaCl y extracto de yerba mate 2 al 6,6 %v/v.

3.3. Evaluación de los recubrimientos

3.3.1. Ensayos electroquímicos

Tanto la pintura 1 como la 2, presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición, $R_i > 2 M\Omega$ (Fig. 3); se considera que el efecto barrera total es alcanzado cuando $R_i > 100 M\Omega$ [8]. Este último caso no se observó en ninguna de las pinturas. Las dos pinturas que contenían extracto de yerba mate presentaron un mayor efecto barrera con respecto al blanco, siendo mayor el de la pintura 2, con valores de R_i cercanos a los 5 $M\Omega$, durante todo el ensayo, presentó mejores resultados respecto a la pintura 1.

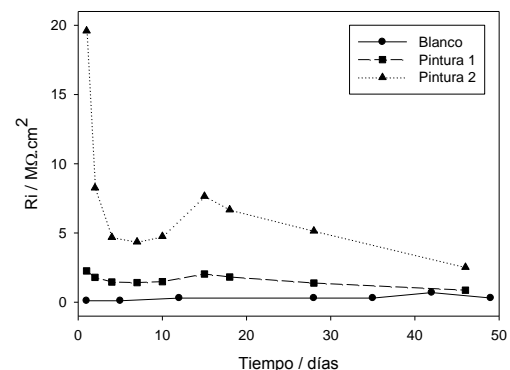


Figura 3. Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5 M.

El potencial de corrosión (Fig. 4) de ambas pinturas fue superior al del acero desnudo (-0,6 V) para todo el

período de evaluación, siendo el comportamiento de las pinturas con extracto, muy similar.

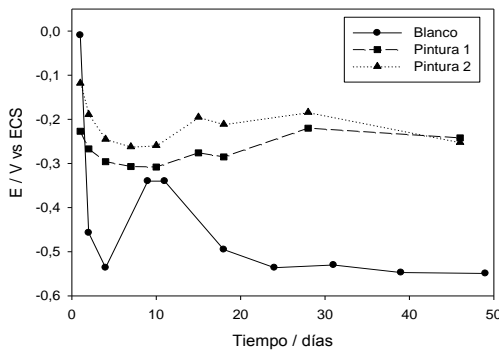


Figura 4. Potencial de corrosión de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.

3.3.2. Ensayos acelerados

Ninguna de las pinturas presentó corrosión durante el ensayo en cámara de niebla salina. El grado de avance de la corrosión en la zona de falla fue superior en el caso de las pinturas con extracto que en el caso del blanco (Tabla 3).

En la cámara de humedad, la pintura 1 presentó mejor comportamiento que la pintura 2. Aunque el tamaño de las ampollas de la pintura 2 fue superior al de la 1, la densidad de ampollado fue menor. No se percibieron grandes discrepancias entre el comportamiento observado de la pintura 1 y el blanco.

Tabla 3. ^a Grado de avance de corrosión en una falla (ASTM D 1654) en paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina (ASTM B 117) y ^bgrado de ampollado (ASTM D 714) en paneles expuestos en cámara de humedad (ASTM D 2247).

Pinturas	Niebla Salina			Humedad		
	96	168	744	96	168	744
	G ^a	G ^a	G ^a	B ^b	B ^b	B ^b
Blanco	10	10	10	8MD	8MD	8F
1	10	9	8	8MD	8D	4MD
2	10	9	9	8F	8MD	6MD

^a Avance de corrosión en una falla (mm)	0	0-0,5	0,5-1
Nro. asignado	10	9	8

Frecuencia	^b Grado de ampollado			
	Denso (D)	Medio Denso (MD)	Medio (M)	Escaso (F)
Tamaño	10	8	6, 4	2
Comentarios	s/ampollas	Pequeñas ampollas fácilmente visualizadas	Tamaños progresivamente mayores	

4. Conclusiones

Los extractos acuosos de yerba mate reducen la velocidad de corrosión del acero SAE 1010, inmerso en solución salina 0,05M, en dos órdenes de magnitud con respecto al blanco.

La película protectora formada sobre el acero inmerso en las soluciones con los extractos fue de aspecto homogéneo con algunos pits que no presentaron óxido.

La pintura 2 tuvo mejor comportamiento anticorrosivo que la 1.

Existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de evaluación empleadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas); CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia de Buenos Aires); y UNLP (Universidad Nacional de La Plata) por el financiamiento de esta investigación.

Referencias

[1] D. Kesavan, M. Gopiraman, N. Sulochana. *Chem Sci. Rev. Lett.* **1(1)** (2012), 1-8.
 [2] M. Abdullah Dar. *Industrial Lubrication and Tribology* **63(4)** (2011), 227-233.
 [3] N. Bracesco, A. G. Sanchez, V. Contreras, T. Menini, A. Gugliucci. *Journal of Ethnopharmacology* **136** (2011), 378- 384.
 [4] A. M. Derna, L. M.Gassa, A. E. Ares. *SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA* (2014).
 [5] A. Gerhard, A. Bittner. *J. of Coatings Technology* **58 (740)** (1986), 59-65.
 [6] A. Bittner. *J. of Coatings Technology* **61 (777)** (1989), 14-118.



Fabricación de recubrimientos nanotubulares de dióxido de titanio

E. Henrikson

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Misiones, Argentina.

henriksonedgard@gmail.com

Directora: M. L. Vera

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Misiones, Argentina.

Grupo Colaborador: H. Traid¹, A. Ares¹, M. Litter^{2,3}

¹Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Misiones, Argentina.

²Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

³Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Otros materiales

Resumen

El TiO₂ es un semiconductor ampliamente utilizado en el proceso de fotocatalisis heterogénea para la descontaminación de aguas. Diversos estudios indican que las estructuras ordenadas de nanotubos mejoran las propiedades fotocatalíticas del material con respecto a otras morfologías de TiO₂.

El presente trabajo se centra en la fabricación de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ mediante la técnica de oxidación anódica. Se evaluaron las propiedades superficiales de los recubrimientos en función de los voltajes de oxidación utilizados.

En la síntesis se empleó como electrolito una solución de 0,6% p/p de fluoruro de amonio y 3,5% p/p de agua en etilenglicol, en la cual se sumergieron el titanio como ánodo y platino como cátodo. Se hizo circular corriente continua a voltajes constantes de 20 V a 60 V durante 2 horas. En todas las oxidaciones se registró la densidad de corriente en función del tiempo de oxidación. Luego, se realizaron tratamientos térmicos de 2 h a 450 °C.

La morfología de los recubrimientos se observó mediante microscopía electrónica de barrido y las fases cristalinas se determinaron por difracción de rayos X con incidencia rasante de 1°.

Se obtuvieron recubrimientos nanotubulares de TiO₂ de 18 µm de longitud. Tanto el diámetro de los nanotubos como el espesor promedio de la pared aumentaron con el voltaje de oxidación. El diámetro interior aumentó desde 40 nm a 98 nm, mientras que el espesor de pared aumentó de 14 nm a 21 nm, en ambos casos siguiendo una relación lineal con el voltaje empleado en la oxidación. En cuanto a la estructura cristalina, los recubrimientos resultaron amorfos previamente al tratamiento térmico, y cristalinos en fase anatasa, luego del mismo.

Estos materiales, debido a su elevada relación superficie/volumen y a la presencia de la fase anatasa, resultan muy atractivos para su aplicación como fotocatalizadores en la descontaminación de aguas.

Palabras clave: oxidación anódica, dióxido de titanio, nanotubos

Keywords: anodic oxidation, titanium dioxide, nanotubes

1. Introducción

Los recubrimientos nanoestructurados de dióxido de titanio (TiO₂) están siendo ampliamente estudiados debido a las variadas propiedades y posibles aplicaciones de este material. Particularmente, los arreglos ordenados de nanotubos de TiO₂ despiertan gran interés por sus propiedades eléctricas, ópticas y físico-químicas y por su elevada área superficial [1,2]. Una de las principales propiedades del TiO₂ es su actividad fotocatalítica para la descontaminación del agua o el aire [3,4]. En este sentido, uno de los grandes desafíos tecnológicos es la obtención de recubrimientos de TiO₂ de elevada área superficial y actividad fotocatalítica, que se combine con buena resistencia mecánica que permita su reutilización en los procesos de descontaminación [5].

Una de las técnicas más simples y económicas de obtención de recubrimientos de TiO₂ sobre aleaciones de titanio es la oxidación anódica [6]. Esta técnica permite obtener gran variedad de morfologías de

óxidos dependiendo de las condiciones de oxidación [7]. Cuando la oxidación anódica se realiza con electrolitos conteniendo el ion fluoruro (F⁻), se obtienen estructuras nanotubulares debido a reacciones competitivas de formación y disolución del óxido [8-10]. Gong y col. [11] fueron pioneros en la síntesis de nanotubos de TiO₂ empleando soluciones acuosas de HF como electrolito. Esta primera generación de nanotubos podía crecer hasta 500 nm de longitud. Posteriormente, Cai y col. [12] incorporaron sales al electrolito acuoso, tales como KF, NaF₂ y NH₄F, para reducir la velocidad de disolución del óxido, aumentando la longitud de los nanotubos hasta los 6 µm. Actualmente, la incorporación de compuestos orgánicos permite obtener recubrimientos anódicos nanotubulares de varias decenas de micrones de longitud [9], en lo que constituye la tercera generación de nanotubos. En este trabajo se presentan nanotubos de TiO₂ de 18 µm de longitud, obtenidos en un

electrolito con base orgánica de etilenglicol conteniendo NH_4F y H_2O .

Como las propiedades de los recubrimientos dependen fuertemente de los parámetros de fabricación, en este trabajo se estudia la influencia del voltaje sobre las principales características morfológicas y estructurales de los nanotubos. El objetivo es obtener recubrimientos de dióxido de titanio de elevada área superficial para utilizarlos como fotocatalizadores en la descontaminación de agua y/o aire.

2. Metodología

2.1. Preparación del sustrato

El material del sustrato para realizar las oxidaciones es titanio de pureza comercial, conocido como titanio grado 2 (según norma ASTM B367). Se prepararon probetas de $(3 \times 2) \text{ cm}^2$ y 0,2 cm de espesor. Las mismas fueron desbastadas en una máquina pulidora (250 rpm) con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente desde #220 a #1500 y pulidas durante 1 h con pasta de diamante (Praxis) de $1 \mu\text{m}$ lubricada con etilenglicol (Cicarelli) hasta obtener una superficie libre de empaste. Posteriormente, las probetas se limpiaron con agua y detergente, se rociaron con alcohol y se secaron con aire caliente. Para controlar el área de oxidación y proteger las conexiones del circuito, se enmascaró la parte superior de las probetas con una barrera de acrílico.

2.2. Oxidación anódica

Como electrolito se utilizó una solución de 0,6% p/p de fluoruro de amonio (Biopack) y 3,5% p/p de agua desmineralizada en etilenglicol (Biopack) [13].

Las oxidaciones se realizaron a temperatura ambiente, haciendo circular corriente continua entre el ánodo de Ti y dos cátodos de Pt, distanciados 5 cm del ánodo, y sumergidos en un recipiente conteniendo el electrolito. El proceso de oxidación se llevó a cabo a voltajes constantes de 20 V, 30 V, 40 V, 50 V y 60 V durante 2 horas. Se registró la variación de la densidad de corriente durante el tiempo de oxidación. En cada caso, inmediatamente después de la oxidación, las probetas se enjuagaron con agua desmineralizada y se secaron con aire caliente.

Las probetas se denominaron indicando el valor del voltaje de oxidación, por ejemplo: V50.

2.3. Tratamiento térmico

A las probetas oxidadas se les realizaron tratamientos térmicos de 2 horas a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en un horno SIMCIC. El enfriamiento fue lento, dentro del horno. Las probetas con tratamientos térmicos se denominaron TT, por ejemplo: V50-TT.

Una probeta anodizada a 60 V no fue sometida a tratamiento térmico, con el objetivo de evaluar la influencia del mismo sobre el recubrimiento.

2.4. Caracterización de los recubrimientos

La observación superficial de los recubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, Carl Zeiss Supra 40). Para el análisis de las

imágenes se utilizó el programa Image J [14]. En las micrografías MEB de cada probeta, se midió el diámetro interno de los nanotubos (D_i) en direcciones horizontal ($D_i H$) y vertical ($D_i V$) y el espesor de las paredes (e). Se realizaron las mediciones de cada parámetro seleccionando aleatoriamente los nanotubos en cada micrografía. En la Tabla 1 se indican el valor promedio y la dispersión de los valores (mediante el valor mínimo y el valor máximo entre las mediciones).

Las fases cristalinas de los recubrimientos se determinaron mediante difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1° con un difractómetro Panalytical, Modelo Empyrean con detector PIXCEL3D.

3. Resultados y Discusión

En la oxidación anódica con electrolitos conteniendo fluoruro, la circulación de corriente continua a determinado voltaje regula la velocidad de crecimiento y disolución del óxido, permitiendo la formación de los nanotubos.

En la Fig. 1 se presentan las curvas de variación de la densidad de corriente (J) con el tiempo de oxidación potencioestática. En el detalle de la Fig. 1 puede observarse el comportamiento de la densidad de corriente durante los primeros 5 min de oxidación. En todas las curvas se observa un comportamiento cuasi-constante seguido de una caída abrupta que termina en un *plateau*, que finalmente desciende lentamente. Durante el primer período de elevada corriente, domina la transferencia de carga por conducción de electrones hasta la formación de una capa barrera de óxido que provoca la caída abrupta de corriente debido a que la transferencia pasa a ser por conducción iónica a través de la capa de TiO_2 formada [15].

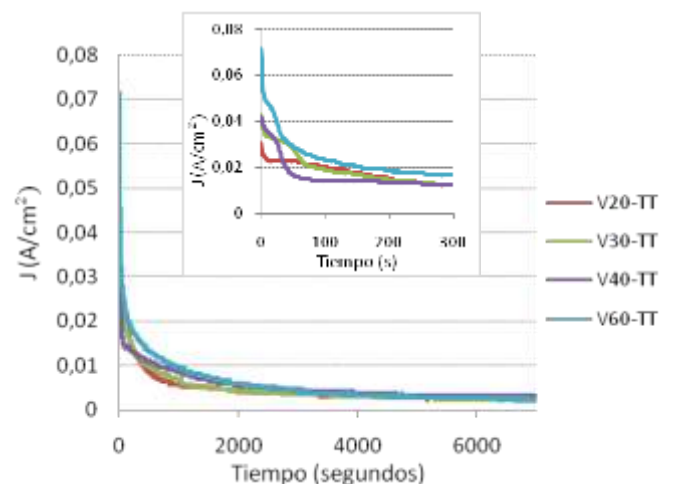


Figura 1. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo de oxidación.

En la Fig. 2 se presentan micrografías MEB de los nanotubos obtenidos, vistos desde diferentes ángulos. En la Fig. 2 (a) de la probeta V20-TT, se observa la parte superior abierta de los nanotubos. En la micrografía de la Fig. 2 (b) correspondiente a la probeta V60-TT, se pueden observar los nanotubos

desde la parte superior, pero con una pequeña inclinación que permite verlos en perspectiva. Es preciso mencionar que a partir de las anodizaciones realizadas a 50 V se comenzó a observar desprendimiento del recubrimiento de nanotubos, lo que permitió verlos longitudinalmente y medir su longitud. En la Fig. 2 (c), se muestran los nanotubos de 60V-TT de 18 μm de longitud. En la Fig. 2 (d), se observan los nanotubos desde su parte inferior, donde se encuentran cerrados con una forma semiesférica.

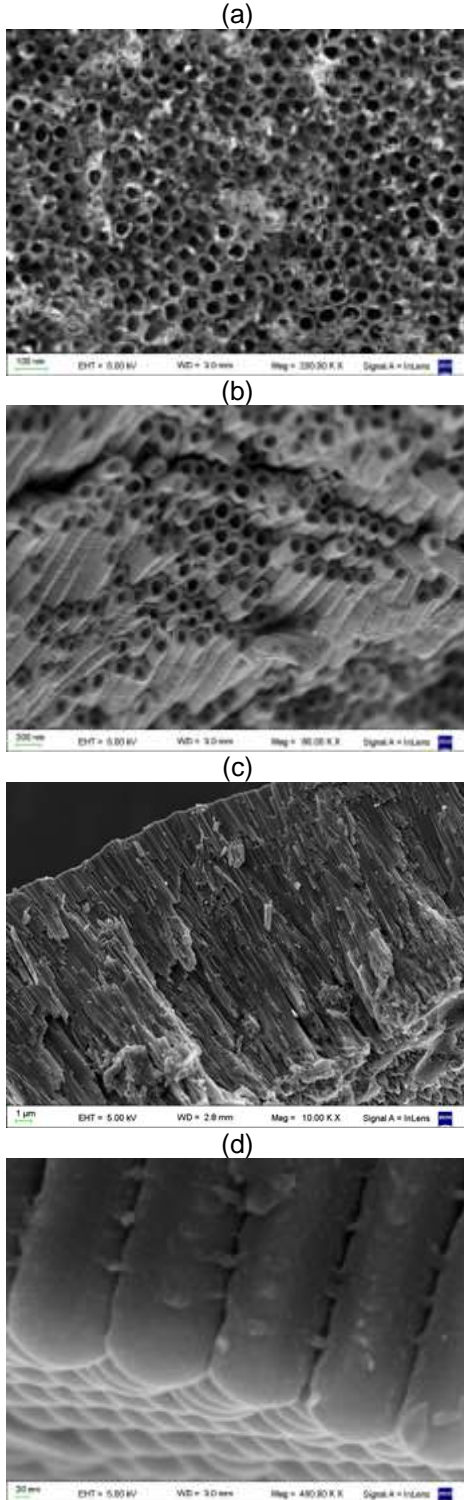


Figura 2. Micrografías MEB de los nanotubos vistos desde diferentes ángulos: (a) V20-TT; (b) V60-TT, (c) V60-TT y (d) V60.

Tabla 1. Dimensiones de los nanotubos.

Probetas	Di H (nm)	Di V (nm)	e (nm)
V20-TT	40 (31-49)	39 (23-55)	14 (10-18)
V30-TT	61 (47-82)	59 (49-75)	15 (12-19)
V40-TT	84 (64-106)	79 (67-91)	15 (9-25)
V50-TT	98 (84-105)	88 (77-101)	20 (19-21)
V60-TT	135 (124-146)	128 (102-149)	21 (16-27)
V60	95 (65-118)	99 (78-134)	13 (10-18)

En la Tabla 1 se presentan las dimensiones de los nanotubos medidas a partir de las micrografías MEB. Se puede observar que el diámetro y el espesor promedio de los nanotubos se incrementan al aumentar el voltaje utilizado en la oxidación [15]. Estas tendencias se ilustran en la Fig. 3. La longitud de nanotubos de 18 μm medidos en la probeta 60V-TT permitió estimar un área superficial de óxido de 875 cm^2/cm^2 de probeta.

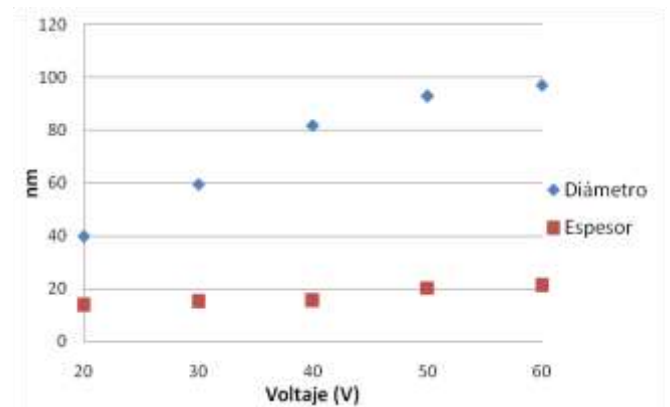


Figura 3. Variación del diámetro y el espesor de los nanotubos en función del voltaje aplicado.

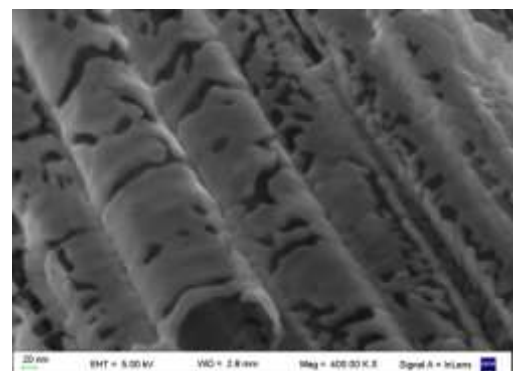


Figura 4. Micrografía MEB de V60-TT.

En lo que respecta al tratamiento térmico se observó que la probeta V60, referida a su análoga V60-TT, presentó valores de diámetro superiores y menor espesor de pared (Tabla 1). Esto se corresponde con lo que se observa en la Fig. 4, donde la micrografía de la probeta V60-TT muestra un depósito adicional de óxido sobre la superficie de las paredes de los nanotubos post tratamiento térmico.

Sobre la parte superior de los nanotubos, se observó la formación de “nanocables” (Fig. 5) asociada con el doblamiento y colapso de los nanotubos por disolución parcial de sus paredes en soluciones orgánicas [15]. Diversos autores sostienen que estas estructuras pueden eliminarse mediante lavados en ultrasonido [13].

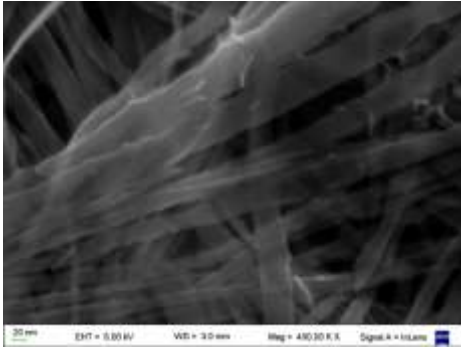


Figura 5. Micrografía MEB de V60-TT.

En la Fig. 6 se presentan los resultados de DRX. El difractograma correspondiente a la muestra V60, sin tratamiento térmico, presenta solamente los picos correspondientes al sustrato de Ti, indicando que previamente al tratamiento térmico los recubrimientos son amorfos. Por otro lado, los difractogramas de las demás probetas sometidas a tratamiento térmico, presentan picos de la fase anatasa del TiO_2 .

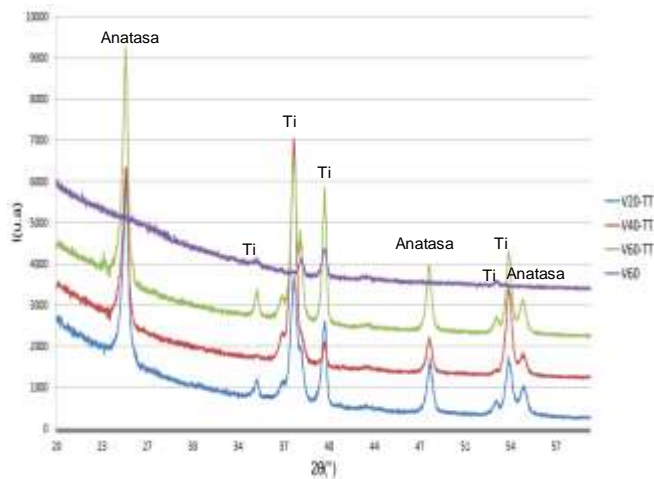


Figura 6. Difractogramas de rayos X.

4. Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos nanotubulares de TiO_2 mediante oxidación anódica de titanio en un electrolito conteniendo etilenglicol, NH_4F y agua.

Se observó un aumento del diámetro y espesor de los nanotubos con el voltaje de oxidación. Los recubrimientos fueron estables hasta 50 V, voltaje a partir del cual los nanotubos comenzaron a desprenderse del sustrato, por lo que debería trabajarse por debajo de este voltaje para garantizar la adherencia del óxido al sustrato.

La elevada área superficial de los nanotubos de TiO_2 , sumada a su estructura cristalina en la fotoactiva fase anatasa, alientan su aplicación como fotocatalizador heterogéneo para la descontaminación de aguas o aire.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Daniel Vega, del laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GAIyANN-CAC-CNEA, por los difractogramas; y a la ANPCyT y al CONICET por el financiamiento. Edgard Henrikson agradece al Consejo Interuniversitario Nacional por la beca Estímulo a las Vocaciones Científicas. Hernán Traid y María Laura Vera agradecen al CONICET por becas de doctorado y post-doctorado, respectivamente.

Referencias

- [1] T. Dikici, M. Erol, M. Toparli, E. Celik. *Ceram. Int.* **40** (2014), 1587.
- [2] X. Chen, S. S. Mao. *Chem. Rev.* **107** (2007), 2891.
- [3] M. I. Litter. *Appl. Catal. B* **23** (1999), 89.
- [4] S. -Y. Lee, S. -J. Park. *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013), 1761.
- [5] K. Nakata, A. Fujishima. *J. Photoch. Photobio. C* **13** (2012) 169.
- [6] A. Aladjem. *J. Mater. Sci.* **8** (1973), 688.
- [7] M. V. Diamanti, M. P. Pedferri. *Corros. Sci.* **49** (2007), 939.
- [8] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki. *Small* (2012) 1-31.
- [9] H. -J. Oh, I. -K. Kim, K. -W. Jang, J. -H. Lee, S. Lee, C. -S. Chi. *Met. Mater. Int.* **18** (2012), 673.
- [10] Y. Wang, Y. Wu, Y. Qin, G. Xu, X. Hu, J. Cui, H. Zheng, Y. Hong, X. Zhang. *J. Alloy. Compd.* **509** (2011), L157.
- [11] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey. *J. Mater. Res.* **16** (2001), 3331-3334.
- [12] Q. Y. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes. *J. Mater. Res.* **20** (2005), 230-236.
- [13] M. Paulose, H. Prakasam, O. Varghese, L. Peng, K. Popat, G. Mor, T. Desai, C. Grimes. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), 14992-14997.
- [14] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri. *Nat. Meth.* **9** (2012), 671-675.
- [15] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworuluck, R. Stevens. *Mater. Sci. Eng. R* **74** (2013), 377.



Uso de talco como clarificante de efluentes líquidos

J. Zaupa

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.

zaujessy@hotmail.com

Directora: S. Barbosa

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

Grupo Colaborador: A. Grafia, L. Castillo

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

Un problema grave de contaminación en aguas residuales es la presencia de colorantes de difícil remoción, que aún en pequeñas concentraciones, pueden afectar a grandes volúmenes de agua. En tal contexto, dentro de los tratamientos convencionales de efluentes se destaca la eliminación de colorantes utilizando técnicas de adsorción con partículas, principalmente debido a la alta eficiencia decolorante y ventajas técnicas, como lo son la fácil operación y el relativo bajo costo. Aunque el carbón activado es el material más empleado para la adsorción de colorantes, los minerales arcillosos también presentan estructuras con grandes áreas específicas y además son más económicos, razones por las que su uso tiene cada vez mayor importancia. Particularmente, dentro de estos minerales, el talco ha demostrado ser un material capaz de clarificar efluentes líquidos coloreados.

El objetivo de este trabajo es analizar comparativamente la adsorción de cristal violeta utilizando dos muestras de talco de distinta procedencia (Argentina y Australia) y, por ende, distinta geomorfología y cristalinidad. En tal sentido, se realizaron experimentos de adsorción, preparando suspensiones de talco en soluciones de cristal violeta. Para todas las experiencias, se empleó la misma relación talco/solución colorante. Las suspensiones se dejaron reposar el tiempo necesario para llegar al equilibrio. Posteriormente, se separó el sobrenadante por centrifugación y los minerales se secaron. La cantidad adsorbida de colorante se determinó empleando los sobrenadantes por Espectroscopía UV y directamente sobre los talcos, utilizando análisis termogravimétrico. Además se corroboró la presencia del colorante en el talco analizando los espectros obtenidos mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier. Los resultados obtenidos demostraron un buen desempeño de ambos talcos para la remoción de cristal violeta en soluciones acuosas, siendo el talco argentino el que presentó una mayor capacidad de adsorción de este colorante.

Palabras clave: remoción de colorantes, adsorción, talco, cristal violeta.

Keywords: dyes removal, adsorption, talc, violet crystal.

1. Introducción

Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos altamente solubles en agua y se utilizan en el teñido de textiles, alimentos, flores, medicamentos, impresión, entre otros. En estos procesos se consumen grandes cantidades de agua, generando importantes volúmenes de efluentes que contienen estos colorantes. Particularmente, durante el proceso de teñido, entre un 15-50% del pigmento utilizado se vierte como agua residual, constituyendo uno de los mayores problemas de contaminación ya que interfiere en los procesos de la vida acuática al impedir el paso de la luz y ocasionar deterioro estético de los cuerpos acuáticos. Además, cabe resaltar que aún en concentraciones extremadamente bajas (menos 1 ppm), la presencia de los colorantes en los efluentes es fácilmente detectable y, a la vez, indeseable [1,2]. Para el tratamiento de efluentes coloreados se han utilizado diversos métodos tales como floculación, oxidación química, fotoquímica, ozonización, filtración, intercambio iónico e irradiación, entre otros [3-4]. Sin embargo, la mayoría de estos métodos presentan desventajas como elevado costo, eliminación

incompleta del contaminante y generación de lodos y/o de especies carcinogénicas y tóxicas [5-8]. Los métodos biológicos también han sido evaluados para la decoloración de efluentes, aunque el escalado de este proceso presenta aún grandes desafíos para su aplicación [9].

Entre las técnicas físico-químicas para eliminar colorantes de efluentes contaminados, la adsorción es una alternativa interesante dado que un amplio espectro de materiales puede ser empleado como adsorbente, desde carbón activado, partículas minerales, hasta residuos agroindustriales. En este contexto, se han reportado altas capacidades de remoción de colorantes de interés industrial, lo que se suma a la facilidad de operación y el bajo costo relativo a la aplicación en el proceso de decoloración. En tal sentido, diferentes partículas minerales se han utilizado en el proceso de decoloración de efluentes. Particularmente, el uso de sepiolitas ha sido impulsado debido a sus propiedades adsorbentes. Sin embargo, el empleo de estos minerales para la adsorción de colorantes se encuentra restringido como consecuencia directa de su precio elevado debido a

los escasos depósitos en el mundo. En este sentido, tanto el sector académico como industrial han destinado esfuerzos para encontrar alternativas de minerales adsorbentes que puedan sustituir tanto al carbón activado como a las sepiolitas. Entre los minerales de aplicación industrial, el talco es una de las opciones menos estudiadas como material adsorbente. Particularmente, en Argentina existen depósitos de talcos que, debido a su alto contenido de impurezas, no son empleados en el sector industrial, por lo que se importan talcos desde Australia, Francia, Italia, China y Estados Unidos.

El objetivo de este trabajo es analizar comparativamente la adsorción de cristal violeta utilizando dos muestras de talco de distinta procedencia (Argentina y Australia) y, por ende, distinta geomorfología y cristalinidad. En tal sentido, se realizaron experimentos de adsorción, analizando tanto las soluciones sobrenadantes como los talcos, a través de Espectroscopía UV y análisis termogravimétrico, respectivamente.

2. Metodología

2.1. Materiales

Para las experiencias de adsorción del colorante, se estudiaron dos muestras de talco con características geomorfológicas diferenciales, provistas por la empresa Dolomita S.A. En tal sentido, se emplearon un talco australiano (Aus) de elevada pureza (98%) y morfología microcristalina y una muestra macrocristalina nacional proveniente de la provincia de San Juan (SJ) con 16% de impurezas. Como colorante modelo se utilizó cristal violeta (Biopack, grado microscópico).

2.2. Proceso de adsorción

Se prepararon suspensiones de talco en soluciones de cristal violeta (CV) con diferentes concentraciones del pigmento (55, 140 y 600 mg/L), empleando la misma relación talco/solución colorante (0.2 g/200 mL). Las suspensiones se dejaron reposar a temperatura ambiente y protegidas de la luz hasta alcanzar la condición de equilibrio para la adsorción del colorante en las partículas minerales. Los ensayos de adsorción se realizaron por duplicado. Posteriormente, para cada suspensión se separó el sobrenadante por centrifugación durante 15 minutos a 5000 rpm. Por otra parte, el talco obtenido por sedimentación se lavó repetidas veces con agua destilada y luego se secó en una estufa, bajo vacío, a 80°C hasta alcanzar peso constante.

La concentración de cristal violeta en las soluciones sobrenadantes se determinó mediante un método colorimétrico empleando un espectrofotómetro T60 (PG Instruments). Las medidas de absorbancia fueron determinadas a una longitud de onda de 590 nm, que corresponde a la posición del pico de máximo de absorción del cristal violeta. Se realizó una curva de calibración de la concentración del colorante en la solución en función de la absorbancia registrada. La capacidad de decoloración (q_e) de ambas muestras de talcos se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100$$

Donde C_o y C_e son la concentración inicial y de equilibrio del colorante en el sobrenadante, respectivamente. Por otra parte, se estudió la adsorción de cristal violeta a través de la detección de grupos funcionales del colorante en las muestras de talco mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Nicolet 520. Las muestras de talco se mezclaron con KBr y luego fueron prensadas para obtener pastillas. Se realizaron 100 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en una balanza Discovery TGA (TA Instruments). Se registró la pérdida de peso de las muestras de talco desde 30 a 800 °C a 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se grafica la cantidad de cristal violeta absorbida por los dos talcos estudiados en función de la concentración de la solución inicial. En la Tabla 1 se reportan los valores de capacidad y porcentaje de decoloración correspondientes.

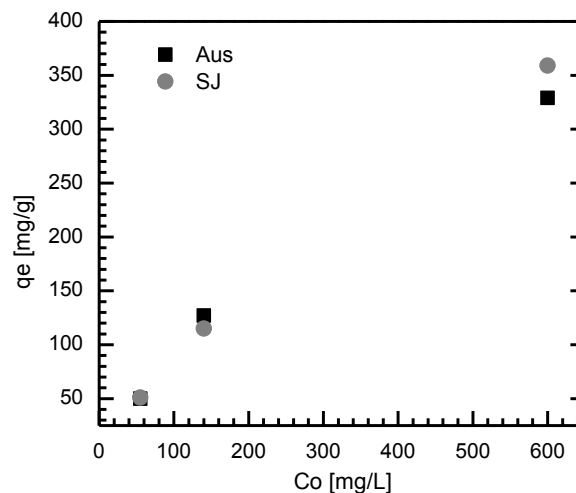


Figura 1. Capacidad de decoloración en función de la concentración inicial de cristal violeta.

Tabla 1. Valores de q_e y porcentaje de decoloración de ambos talcos a las distintas concentraciones.

Talco	C_o [mg/L]	q_e [mg/g]	Porcentaje de decoloración [%]
Aus	55	51	92
	140	127	91
	600	329	55
SJ	55	51	93
	140	115	83
	600	359	60

Ambos talcos adsorben CV en cantidades similares y presentan la misma tendencia con respecto a la concentración del colorante en la solución inicial. La cantidad adsorbida se mantiene en aumento aún para la máxima concentración de CV analizada, lo que

indica que no se ha alcanzado la saturación de adsorción.

Los valores máximos de la cantidad de colorante adsorbido correspondientes a la concentración de 600 mg/L superan los 300 mg/g para ambos talcos analizados. Además, se alcanzan porcentajes de decoloración superiores al 90% para concentraciones iniciales de CV de 55mg/L. Estos valores son comparables o incluso superiores a los correspondientes para materiales propuestos como absorbentes de CV. Por lo tanto, estos resultados son muy promisorios respecto al desempeño de los talcos como decolorantes. En tal sentido, los valores máximos de absorción de CV reportados en bentonitas es de 220 mg/g; 117 mg/g para algas; en paligorskita menos de 100 mg/g y 85,84 mg/g en el caso del carbón activado [10-13]. Cabe destacar que todos estos valores de capacidad de absorción son menores a los determinados en este trabajo para las dos muestras de talco. Se encontraron muy pocos trabajos en donde se informen capacidades de absorción de CV superiores a 300 mg/g, uno de ellos emplea zeolitas modificadas, alcanzando valores cercanos a 500 mg/g [14].

Cabe destacar que las diferentes características geomorfológicas de los talcos estudiados no parecen ser determinantes en el desempeño como material decolorante. En tal sentido, el talco de origen nacional presenta resultados tan promisorios como el de origen australiano.

Con el fin de corroborar la presencia de cristal violeta en el mineral, se analizaron los grupos químicos presentes y la pérdida de masa con la temperatura para ambos talcos.

En la Fig. 2 se muestran los espectros FTIR de los talcos puros y de los talcos con cristal violeta adsorbido para las tres concentraciones estudiadas. Luego del proceso de adsorción del colorante, todas las muestras exhiben la aparición de nuevas bandas respecto a sus pares puros. En los espectros se identifican dos bandas de absorción principales que se atribuyen al CV: 1587 cm^{-1} , asignada a las vibraciones C=C en el anillo aromático y la banda a 1365 cm^{-1} , atribuida a vibraciones de deformación del grupo C-H de los metilos [15]. La intensidad de estas bandas aumenta notablemente con la concentración de CV en la solución inicial.

En la Fig. 3 se presentan las curvas de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (DTG) para el cristal violeta y los talcos Aus-600 y SJ-600. En el rango analizado, las curvas DTG de los talcos puros no presentan ningún mínimo, por lo que todos los picos observados se atribuyen al CV adsorbido o a nuevas especies formadas por una posible asociación con los grupos superficiales de los minerales.

Particularmente, el pico detectado en 93°C es atribuido a la presencia de agua retenida en el cristal violeta [16]. Las curvas de los talcos luego de la absorción presentan señales a temperaturas cercanas a las correspondientes al CV, siendo más pronunciadas en SJ-600 que en Aus-600.

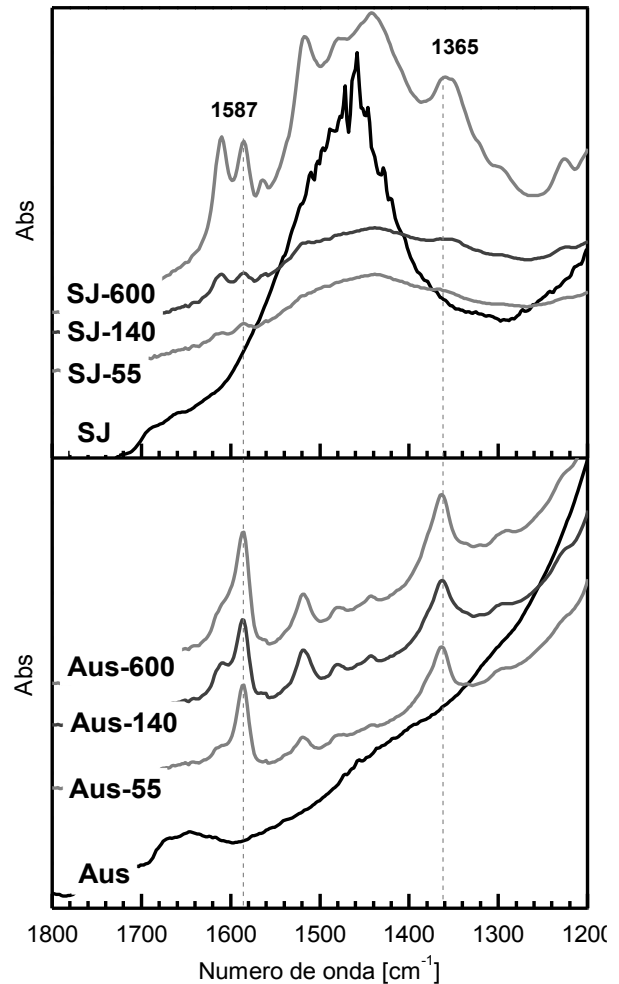


Figura 2. Espectros FTIR de los talcos puros y con cristal violeta adsorbido a las tres concentraciones estudiadas.

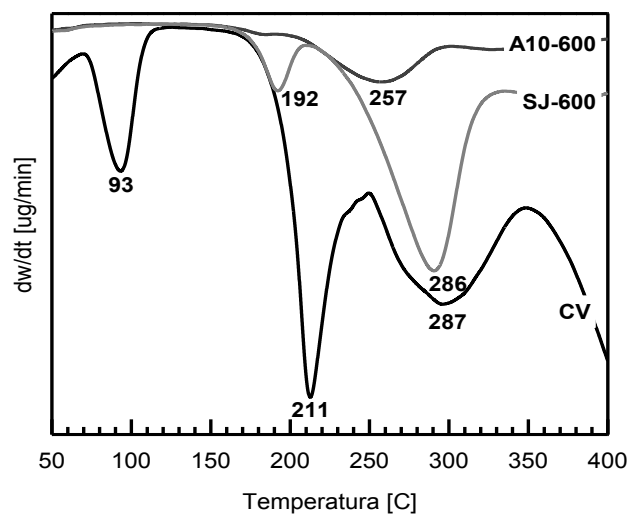


Figura 3. Curvas DTG para cristal violeta, Aus-600 y SJ-600.

4. Conclusiones

Los talcos analizados han demostrado ser excelentes materiales absorbentes de cristal violeta. Los

resultados obtenidos son muy promisorios respecto de la cantidad adsorbida, pudiendo el talco competir con los materiales que se proponen actualmente para tal fin. Esta característica los convierte en adsorbentes muy aptos para su utilización en procesos de decoloración de aguas residuales.

La presencia de cristal violeta en los talcos luego del proceso de absorción se corroboró tanto por el análisis de los grupos funcionales y a través de la pérdida de masa con la temperatura.

Cabe destacar el buen desempeño del talco de origen nacional como decolorante, siendo esta muestra mineral más económica que la australiana.

Referencias

- [1] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. *J. Hazard. Mater.* **177** (2010), 70-80.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros. *Environ. Int.* **30** (2004), 953-971.
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. *Bioresource Technol.* **77** (2001), 247-255.
- [4] A. Srinivasan, T. Viraraghavan. *J. Environ. Manage.* **91** (2010), 1915-1929.
- [5] V. K. Gupta, P. Suhas. *J. Environ. Manage.* **90** (2009), 2313-2342.
- [6] H. Deng, J. Lua, G. Lib, G. Zhanga, X. Wanga. *Chem. Eng. J.* **172** (2011), 326-334.
- [7] Z. Aksu. *Process Biochem.* **40** (2005), 997-1026.
- [8] M. E. Carmona, M. Pereira da Silva, S. Ferreira Leiteb. *Process Biochem.* **40** (2005), 779-788.
- [9] P. Nigam, G. Armoura, I. M. Banata, D. Singhb, R. Marchant. *Bioresources* **72** (2000), 219-226.
- [10] E. Eren, B. Afsin. *Dyes Pigments* **76(1)** (2008), 220-225.
- [11] U. K. Kumar. *Global Journal of Researches In Engineering* **14(4)** (2014), 51-60.
- [12] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, R. Al-Hanai, *Desalination* **214(1)** (2007), 327-342.
- [13] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, C. Subburaam, *J. Hazard Mater.* **136(3)** (2006), 800-808.
- [14] S. Wang, H. Li, L. Xu. *J. Colloid Interf. Sci.* **295(1)** (2006), 71-78.
- [15] H. Kato, S. Takemura, Y. Watanabe, T. Nara, T. Hayashi, T. Sugiyama, M. Taniguchi. *J. Vac. Sci. Technol. A* **25(6)** (2007), 1547-1551.
- [16] Ş. Sariođlan, S. Gürbüz, T. İpeksaç, M. G. Seden, M. Erol. *Appl. Clay Sci.* **87** (2014), 235-244.



Implantes intracorpóreos permanentes de acero inoxidable: protección y funcionalización

S. Omar

INTEMA (Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales) - Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET
Juan. B. Justo 4302, (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

somar@fi.mdp.edu.ar

Directora: S. M. Ceré

INTEMA (Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales) - Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET
Juan. B. Justo 4302, (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

Grupo Colaborador: J. Ballarre, S. Pellice

INTEMA (Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales) - Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET
Juan. B. Justo 4302, (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

Los implantes intracorpóreos permanentes no cementados tienen como objetivo lograr fijación a corto plazo por medio de una rápida regeneración ósea. La modificación superficial de los implantes quirúrgicos se puede utilizar como una herramienta para generar una barrera protectora y a la vez funcionalizarla de manera de proveer integración de la prótesis con el cuerpo humano. Dicha integración ósea puede ser favorecida creando una superficie bioactiva, capaz de producir un enlace natural entre el metal y el hueso existente. La aplicación de un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico aparece como una alternativa viable para modificar la superficie del material y a su vez, mejorar su desempeño. Se ha comprobado que los recubrimientos de base SiO_2 mejoran notablemente la conducta frente a la corrosión del acero inoxidable AISI 316L expuesto en ambientes biológicos. Sin embargo, las capas híbridas obtenidas a partir de los silanos no resultan en sí mismas bioactivas, teniendo que ser funcionalizadas con partículas capaces de inducir bioactividad entre las que se destacan las pertenecientes al sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Este trabajo presenta la síntesis y deposición de recubrimientos por sol-gel sobre AISI 316L, empleando como precursores metiltrietoxisilano (MTES), tetraetoxisilano (TEOS) y sílice coloidal. La técnica elegida para generar una primera capa protectora para el acero inoxidable fue la de inmersión-extracción, seguida de un tratamiento térmico de consolidación a 450°C por 30 minutos. Posteriormente, se aplicó por pulverización una distribución de partículas potencialmente bioactivas sobre el nuevo sustrato. El vidrio elegido para generar estos puntos bioactivos fue el 58S, realizado también por sol-gel y estabilizado térmicamente mediante un tratamiento en horno durante 3 horas a 450°C .

Los recubrimientos fueron caracterizados por perfilometría y microscopía electrónica. La integridad superficial y resistencia a la corrosión de los recubrimientos pre y post inmersión en solución fisiológica simulada fue analizada mediante ensayos electroquímicos.

Palabras clave: prótesis, acero inoxidable, electroquímica.

Keywords: prosthesis, stainless steel, electrochemistry.

1. Introducción

El ambiente fisiológico se caracteriza por su agresividad sobre aquellos materiales con los cuales entra en contacto, resultando muy importante poner especial énfasis en su protección a la corrosión en el proceso de selección de un material para implante permanente intracorpóreo. Un material ampliamente utilizado en América Latina para implantación es el acero inoxidable 316L, a pesar de sufrir corrosión localizada y no poseer buena óseo-integración. En este punto es donde la modificación superficial se enmarca como una estrategia llamativa a implementar y, más específicamente, donde los recubrimientos destacan al generar una nueva superficie que interaccionará con el medio y actuará como una barrera para la migración de iones.

En materia de recubrimientos, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos han llamado la atención debido a la inusual combinación de propiedades físicas y químicas que son capaces de exhibir [1, 2].

Los recubrimientos puramente inorgánicos presentan limitaciones tales como micro fisuras, porosidad residual y bajo espesor de película. Algunas de estas limitaciones se han reducido con la incorporación de grupos no hidrolizables [3-5]. El material híbrido final consiste en una red de Si-O-Si modificada con algunos grupos orgánicos. La técnica tradicional para aplicar este tipo de recubrimiento híbrido es la de inmersión-extracción, dando como resultado películas homogéneas y libres de fisuras, con excelentes propiedades a la corrosión.

No obstante, la aplicación de un recubrimiento protector mejora sólo un aspecto a considerar en el

uso de AISI 316L como material de implantación. La óseo-integración no tiene lugar en materiales que no muestran signos de bioactividad y en este punto resulta necesario seleccionar otra estrategia. Una alternativa viable para promover bioactividad son los vidrios bioactivos, ya que poseen la capacidad de enlazarse con los tejidos vivos formando una capa de apatita. Si dichos vidrios son sintetizados por la técnica de sol-gel, presentan la ventaja de tener un alto grado de pureza y homogeneidad [6].

La ruta sol-gel comienza con la preparación de un sol mediante la mezcla en medio acuoso de diferentes precursores (en catálisis ácida o básica), tales como tetraetoxisilano (TEOS), trietilfosfato (TEP) y nitrato de calcio tetrahidratado como fuentes de SiO_2 , P_2O_5 y CaO , respectivamente. Superada la hidrólisis y policondensación que tienen lugar a temperatura ambiente, se obtiene un gel que puede ser envejecido, secado y estabilizado en diferentes condiciones [7].

En este trabajo proponemos la protección del acero inoxidable AISI 316L mediante una película protectora usando como precursores TEOS y MTES y sílica coloidal como refuerzo, por la técnica de inmersión-extracción y su funcionalización con un vidrio sol-gel del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ depositado por pulverización. El objetivo de esta funcionalización es el de generar puntos bioactivos al azar sobre la superficie.

2. Metodología

2.1. Sustratos

Se utilizó como sustrato acero inoxidable AISI 316L (SS, Roberto Cordes, Argentina). El SS se pulió con paño hasta lograr acabado "brillante", luego se limpió y desengrasó con alcohol isopropílico en ultrasonido y finalmente se recubrió con una película híbrida orgánica-inorgánica.

El sol híbrido orgánico-inorgánico (TMS) se preparó con tetraetoxisilano (TEOS, 99% Sigma Aldrich), metiltrietoxisilano (MTES, 98% Sigma Aldrich) y sílice coloidal suspendida en agua (SiO_2 , LUDOX 40 pp%, Dow). La relación molar de alcóxidos se mantuvo constante ($\text{TEOS}/\text{MTES} = 40/60$) y la adición de sílice coloidal fue de 10% en moles respecto del total de SiO_2 . La concentración final de sílice fue de 200 g/L y el contenido de agua estequiométrico. La síntesis se llevó a cabo en catálisis ácida. Los recubrimientos con el TMS se realizaron por inmersión-extracción con una velocidad de extracción de 20 cm/min. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 450°C durante 30 minutos para consolidar el sistema recubierto, SS_TMS.

2.2. Vidrio bioactivo

El vidrio 58S (60 mol% SiO_2 , 36 mol% CaO , 4 mol% P_2O_5) se obtuvo mezclando tetraetoxisilano (TEOS, 99% Sigma Aldrich), trietilfosfato (TEP, 99% Sigma Aldrich) y nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Biopack) como precursores, con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3(\text{v}) = 6$. Los puntos bioactivos sobre el nuevo sustrato SS_TMS se aplicaron por pulverización, empleando una velocidad de 400 mm/s, una distancia de 23 cm entre la boquilla y la muestra y

presión variable dependiendo de si se trataba del sol fresco o envejecido.

La mitad del sol preparado fue pulverizado inmediatamente después de su síntesis (presión 0.8 Bar) sobre SS_TMS. Las muestras obtenidas se llevaron a estufa para su secado durante 72 horas a 70 °C para dar lugar a la gelación. La otra mitad de sol se dejó 24 horas a temperatura ambiente en recipiente cerrado para su envejecimiento, para luego ser aplicado por pulverización (presión 1 Bar) sobre sustratos SS_TMS. Finalizado esto, se aplicó el mismo protocolo de secado que para el sol fresco.

Se obtuvieron así dos tipos de muestras: SS_TMS_58S y SS_TMS_58S-a (*aged* = envejecido en inglés), las cuales se trataron térmicamente en horno durante 3 horas a 450°C en atmósfera de aire con el objetivo de eliminar nitratos y permitir la difusión del calcio dentro de la red de sílice [8].



Figura 1. Procedimiento empleado para la obtención de las muestras a analizar.

2.3. Caracterización

El espesor y la homogeneidad de la capa protectora se evaluó con un perfilómetro KLA Tencor (Alpha-Step D-100, US).

Ambas condiciones (SS_TMS_58S y SS_TMS_58S-a) se analizaron *in vitro* por inmersión en solución fisiológica simulada (SBF, por sus siglas en inglés), la cual contiene una concentración de iones inorgánicos similar al plasma humano. Las muestras fueron inmersas en SBF por 17 días, en estufa a 37°C. En todos los casos, muestras sin inmersión se emplearon como control.

El tamaño de partícula, distribución e integridad visual de los recubrimientos se examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM-6460LV Japón) antes y luego de 17 días de inmersión en SBF.

Se llevaron a cabo ensayos electroquímicos en una unidad GAMRY Ref 600 (Gamry, USA) y una celda convencional de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE, Radiometer Copenhagen) como electrodo de referencia, como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de trabajo el acero inoxidable desnudo o recubierto usando SBF como electrolito en los experimentos.

Se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en torno al potencial de corrosión (E_{corr}) con una amplitud de 0.010 V rms,

barriendo en frecuencias desde 20000 hasta 0.005 Hz. El modelado de los ensayos de impedancia se llevó a cabo mediante el programa Zplot [9].

3. Resultados y Discusión

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos de los ensayos de perfilometría. Se puede ver que el recubrimiento TMS aplicado sobre el acero inoxidable por la técnica de inmersión-extracción presenta un espesor de $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$. El pico observado en la curva es normalmente atribuido a la acumulación de material en la zona de transición.

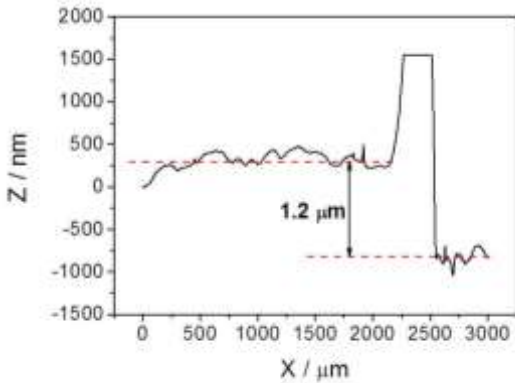


Figura 2. Curva perfilométrica de la muestra SS_TMS.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en condiciones iniciales y superados los tiempos de inmersión se muestran en la Figura 3. Las muestras SS_TMS_58S-a presentan la mayoría de sus partículas fisuradas antes de la inmersión, mientras que aquellas de SS_TMS_58S se observan más bien redondas y bien distribuidas.

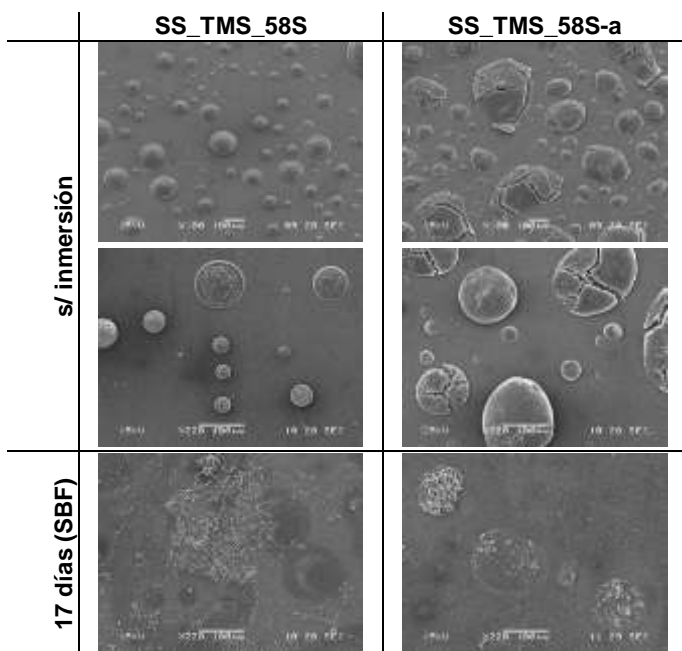


Figura 3. Imágenes SEM obtenidas para las muestras obtenidas con y sin inmersión.

Luego de 17 días de inmersión, ambas muestras presentan una disolución sustancial de sus partículas y la presencia de algunos precipitados sobre la superficie. Estos, fueron caracterizados por EDS evidenciando la presencia de elementos tales como Ca, Na, P, Cl y Si. De todos modos, no resulta correcto asumir ni la presencia ni la ausencia de hidroxiapatita carbonatada (HCA), ya que lo anterior sólo implica un análisis elemental.

Los espectros de impedancia obtenidos para todas las muestras en condiciones iniciales y luego de 17 días de inmersión en SBF a 37°C se muestran en la Figura 4. En condiciones iniciales las representaciones Bode demuestran que el recubrimiento TMS actúa como una buena barrera para el metal desnudo. No obstante, la adición de las partículas resulta en una disminución del módulo de impedancia total, siendo más significativo para la muestra con 58S envejecido. La representación Bode para el ángulo de fase evidencia que las muestras SS_TMS tienen comportamiento capacitivo con ángulos constantes cercanos a -90° , y prácticamente sin deterioro después de la inmersión. La incorporación de las partículas induce algún grado de deterioro sobre la capa protectora. Este efecto es más pronunciado para las muestras SS_TMS_58S-a, donde los defectos observados en las partículas consolidadas luego del tratamiento térmico (ver Figura 3) parecen afectar la capa TMS evidenciándose una caída en el módulo de impedancia y una disminución en el ángulo de fase en la zona de altas frecuencias. Este efecto es menor para la muestra SS_TMS_58S.

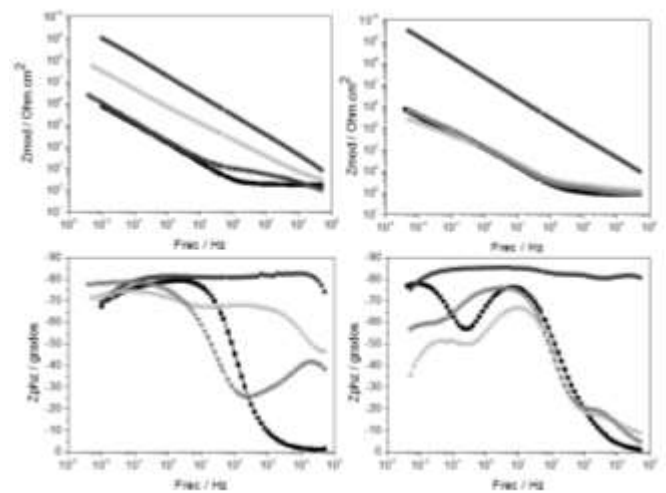


Figura 4. Representaciones Bode para el módulo de la impedancia y el ángulo de fase. Columna derecha: condiciones iniciales, columna izquierda: 17 días en SBF. Símbolos: ■ SS; ● SS_TMS; ▲ SS_TMS_58S; ▼ SS_TMS_58S-a.

Superados los 17 días de inmersión en SBF, ambas condiciones recubiertas y funcionalizadas muestran un deterioro significativo, mientras que las muestras sin partículas de SS_TMS permanecen casi sin afectarse. Las muestras SS_TMS_58S y SS_TMS_58S-a muestran un módulo de impedancia similar al acero inoxidable desnudo y una importante caída en el

ángulo de fase la zona de altas frecuencias. Esto último, puede ser relacionado con los defectos creados en la capa protectora que permiten el ingreso del electrolito.

Los datos experimentales de los espectros de impedancia pueden interpretarse mediante un modelo eléctrico de la interface metal/recubrimiento para lograr un mejor entendimiento del proceso de deterioro que sufren las muestras. En este trabajo se utilizaron elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores para ángulos de fase distintos de -90° . La impedancia para el CPE, Z_{CPE} , puede ser calculada como [10]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (1)$$

Donde Q (pseudocapacitancia) y α son los parámetros del CPE, independientes de la frecuencia, j es la densidad de corriente y ω la frecuencia.

El CPE generalmente es atribuido a la distribución de reactividad superficial, inhomogeneidad superficial, rugosidad o geometría fractal, porosidad del electrodo y a distribuciones de corriente y potencial asociadas con la geometría del electrodo [11]. Como Q no puede representar la capacitancia cuando $\alpha < 1$, puede ser relacionada con la capacidad efectiva (Ceff) del recubrimiento analizado, aplicando una distribución superficial de elementos (ec. 2) [12].

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} \left(\frac{R_{sol} R_{rec}}{R_{sol} + R_{rec}} \right)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (2)$$

En la ec. 2 R_{sol} y R_{rec} son las resistencias de la solución y del recubrimiento, respectivamente. En este trabajo, la Ceff fue calculada para la zona de alta frecuencia del espectro de impedancia [13], asumiendo un arreglo en paralelo entre el CPE del recubrimiento y la R_{rec} en los circuitos eléctricos. La Figura 5 muestra la Ceff calculada para las muestras recubiertas antes y después de los 17 días de inmersión. El bajo valor de Ceff de la muestra SS_TMS evidencia la existencia de una película aislante y protectora. La condición SS_TMS_58S muestra un incremento de la Ceff con la inmersión, aunque éste es menor que para la condición SS_TMS_58S-a, la cual resulta la más deteriorada. Esta condición se comporta como un capacitor con pérdidas, resultando poco efectiva como protección del sustrato. Este hecho se correlaciona con lo visto en la Figura 3, donde las partículas se encuentran fisuradas antes incluso de la inmersión. Superados los 17 días en SBF la disolución de las partículas tiene lugar y los defectos en dicha condición parecen acentuarse.

4. Conclusiones

El recubrimiento TMS aplicado sobre acero inoxidable proporciona una mejora en la resistencia a la corrosión cuando se compara con el metal desnudo en SBF, siendo una película útil con fines de protección. La

adición de partículas bioactivas de vidrio 58S por el método de pulverización se presenta como una forma sencilla para generar puntos bioactivos sobre la superficie del implante, sin embargo la aplicación denota una pérdida en su resistencia a la corrosión. Los resultados obtenidos hasta el momento de todo el sistema SS_TMS_58S resultan prometedores para una posterior investigación.

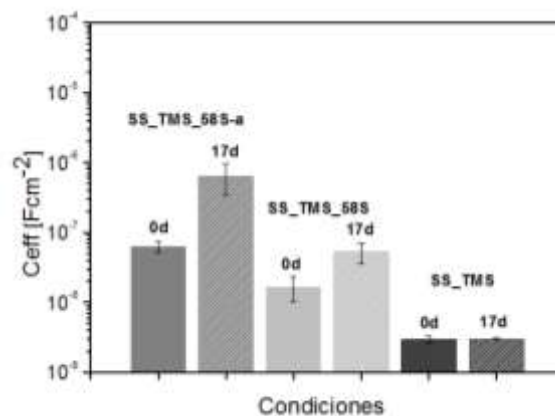


Figura 5. Capacidad Efectiva (Ceff) para las muestras recubiertas.

Referencias

- [1] C. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward. *Fundamentals of sol-gel thin film formations*. Wiley, New York, USA (1998).
- [2] M. Guglielmi. *Revista della Staz Sper* **4** (1988), 197-199.
- [3] C. Sanchez, M. In. *Journal of Non-Crystalline Solids* **147-146** (1992), 1-12.
- [4] O. de Sanctis, L. Gomez, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Duran. *Journal of Non-Crystalline Solids* **121** (1990), 338-343.
- [5] N. Pellegrini, O. Sanctis, A. Durán. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2** (1994), 519-523.
- [6] A. Rámila, F. Balas, M. Vallet-Regí. *Chemistry of Materials* **14** (2002), 542-548.
- [7] I. Izquierdo-Barba, A. J. Salinas, M. Vallet-Regí. *International Journal of Applied Glass Science* **4** (2013), 149-161.
- [8] M. Cerruti, G. Magnacca, V. Bolis, C. Morterra. *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003), 1279-1286.
- [9] Zplot for Windows, Electrochem. Impedance Software Operating Manual. 1998; Part 1 Scribner Ass. Inc. Southern Pines, NC.
- [10] C. H. Hsu, F. Mansfeld. *Corrosion NACE* **57** (2001), 747-748.
- [11] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet. *Electrochimica Acta* **51** (2006), 1473-1479.
- [12] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. *Electrochimica Acta* **55** (2010), 6218-6227.
- [13] P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi. *Electrochimica Acta* **41** (1996), 1073-1082.



Desarrollo de recipientes biodegradables con liberación controlada de fertilizantes

F. Poggio

PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

francopoggio@hotmail.com.ar

Director: E. M. Ciannamea.

INTEMA (UNMdP-CONICET), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador: L. A. Castillo, S. E. Barbosa
PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

La gelatina (Ge) es una proteína de origen animal que puede ser utilizada como materia prima para el desarrollo de diversos materiales debido a su bajo costo, alta disponibilidad e inherente biodegradabilidad. Además puede ser procesada a gran escala utilizando el mismo equipamiento que para polímeros termoplásticos, convirtiéndose en un material muy atractivo. Es por esto que se propuso en este trabajo el desarrollo de recipientes para cultivos basados en Ge. El uso de estos contenedores biodegradables no solo permitiría que puedan ser trasplantados directamente a tierra, sino que también podrían ser aprovechados para la liberación controlada de fertilizantes, confiriéndole una capacidad adicional que le permita competir en el mercado. Para ello se procesaron en una mini mezcladora-inyectora mezclas de Ge-solución concentrada de urea (U) y se inyectaron en moldes de distinta forma según la determinación correspondiente. La urea se seleccionó como fuente de nitrógeno, además del aporte propio de la gelatina, por ser el fertilizante más utilizado. Para determinar la combinación de Ge-U óptima que permita una adecuada inyección y que cumpla con las prestaciones mecánicas necesarias para la aplicación, se estudiaron las propiedades de flujo de las muestras mediante reología y se determinó su módulo elástico mediante ensayos de tracción. Se buscó regular la liberación de urea mediante un recubrimiento de cera de abeja (CA) controlando las condiciones de aplicación: temperaturas y tiempos de inmersión. Se determinó la masa y espesor del recubrimiento y se evaluó la estabilidad de las muestras en ambientes húmedos, determinando contenido de humedad y materia soluble e hinchamiento luego de 24 y 48 hs. de inmersión en agua destilada. Se observó que las muestras recubiertas fueron significativamente más estables en agua que las muestras control, lo que sugiere la factibilidad del sistema para el potencial desarrollo de contenedores.

Palabras clave: gelatina, fertilizantes, urea, liberación controlada, inyección.

Keywords: gelatin, fertilizers, urea, controlled release, injection.

1. Introducción

La misma propiedad de estabilidad química que hace de los plásticos sintéticos materiales ideales para muchas aplicaciones, genera serios problemas cuando son desechados, ya que no son fácilmente biodegradables [1]. Es por ello que han surgido como potenciales materias primas para el desarrollo de diversos materiales sostenibles las proteínas tanto de origen animal como vegetal [2].

La gelatina (Ge) es una proteína animal que además de su bajo costo y alta disponibilidad, puede ser procesada a gran escala utilizando el mismo equipamiento que para polímeros termoplásticos, posicionándose como una fuente preferencial para el desarrollo de diversos materiales [3-5]. Además, su inherente biodegradabilidad la convierte en un material muy atractivo para el desarrollo de macetas, ya que no solo permitiría que puedan ser trasplantados a la tierra directamente, sino que también podría ser aprovechada para la liberación controlada de sustancias, como fertilizantes, confiriéndole una

capacidad adicional que le permita competir económicamente en el mercado [6].

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar contenedores biodegradables basados en gelatina (Ge) con liberación controlada de fertilizantes, en particular de urea. Estos contenedores se fabricarán por inyección y deberán ser estables en condiciones previas al trasplante, y degradarse una vez llevados al suelo para liberar los nutrientes de manera regulada. Para alcanzar este objetivo resulta necesario seleccionar las formulaciones de Ge - solución de urea (U) que permitan condiciones óptimas de procesamiento y buenas prestaciones mecánicas. Finalmente se busca regular la liberación de urea mediante un recubrimiento de cera de abeja (CA) debido a sus propiedades hidrofóbicas.

2. Metodología

2.1. Materiales

La gelatina que se utilizó es bovina 150 H (Ge, punto isoeléctrico Ip: 5.1) provista por Rousselot (Buenos

Aires, Argentina). La solución de urea 8 M (U) se obtuvo empleando urea granulada provista por Profertil S.A (Bahía Blanca, Argentina) y se utilizó como recubrimiento cera de abeja (CA) de origen comercial sin colorantes.

2. 2. Experimental

2.2.1. Obtención de las muestras

Cada uno de los ejemplares fue elaborado a partir de 5 g de Ge y la cantidad de U correspondiente según la muestra que se deseaba obtener. Se decidió trabajar con 30%, 40% y 50% p/p de solución de urea 8 M en base seca de Ge. A fines comparativos y con el objetivo de comprender el efecto de la urea sobre la Ge se obtuvieron muestras con 40% de agua destilada.

Tabla 1. Nomenclatura y contenido de Ge y de fase líquida (solución de urea 8 M o agua destilada) de las muestras.

Nomenclatura	Ge (g)	Fase Líquida (g)
Ge + 30% U	5,00	1,50
Ge + 40% U	5,00	2,00
Ge + 50% U	5,00	2,50
Ge + 40% H₂O	5,00	2,00

Para obtener las muestras, inicialmente se mezclaron manualmente durante 15 minutos y a temperatura ambiente los materiales (Ge y fase líquida). En segunda instancia se procesó este material homogéneo a 60 °C y 100 rpm en una mezcladora-inyectora (Atlas-Laboratory MiniMixer/Minimolder, USA) durante 20 min. Finalmente se inyectó la mezcla: acorde al ensayo al cual iba a ser sometida la muestra, se colocó un molde de acero inoxidable rectangular (75 mm x 12 mm x 3 mm) o circular (diámetro = 25 mm, espesor = 3 mm). Una vez inyectada la mezcla, se dejó enfriar el molde a temperatura ambiente y luego se retiró la muestra del mismo. Para preservarla se la colocó en una bolsa sellada de polietileno y se la envió a heladera a 4 °C ± 1 °C hasta el momento en que fuera utilizada para evitar el envejecimiento.

2.2.2. Acondicionamiento de las muestras

Las muestras se acondicionaron a 60% de humedad relativa, utilizando un contenedor con solución de glicerol-agua preparada según lo descrito en la norma ASTM D5032-97.

2.2.3. Estudio reológico

Se realizaron barridos en frecuencia con un rango de 0.01-100 Hz a 60°C en un reómetro ARG2TA Instruments con geometría de platos paralelos (diámetro = 2.5 cm) y una deformación del 0.05%. Se decidió emplear una delgada capa de polidimetilsiloxano (PDMS, Petrarch Systems Inc.) de aproximadamente 1 mm sobre el borde expuesto de la muestra para evitar la evaporación durante la determinación ya que en experiencias previas se había observado la influencia de este fenómeno [7].

2.2.4. Propiedades mecánicas

Se determinó el módulo elástico de las mezclas sin recubrir realizando ensayos de tracción en un equipo Instron 3369 (Darmstadt, Alemania) con una celda de 50 KN, a una velocidad de 10 mm / min y a temperatura ambiente. Las muestras se acondicionaron a 60% HR durante una semana antes de la prueba. Se calculó el módulo elástico como el promedio de cinco réplicas.

2.2.5. Recubrimiento de las muestras

Las mezclas de Ge-U inyectadas se recubrieron con CA por inmersión, la cual se fundió calentándola a través de un baño de agua calefaccionado.

Las muestras acondicionadas (48 hs, 60% de HR, 25°C) fueron sumergidas en CA durante diez segundos a distintas temperaturas.

2.2.6. Contenido de humedad (MC)

Las muestras se estabilizaron en una cámara con 60% HR durante dos semanas. Al cabo de ese tiempo, las muestras (20 mm x 14 mm x 3 mm) se pesaron (Explorer Pro Ohaus; ±0.0001g, m_h). Luego se las llevó a una estufa de vacío a 105 °C durante 24 horas y se las pesó nuevamente (m_s). Se utilizó la Ec. 1, la cual es una relación entre la masa de muestra seca respecto a la masa estabilizada.

$$MC (\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h} * 100 \quad (1)$$

2.2.7. Materia soluble total (TSM) e hinchamiento

Las muestras recubiertas y estabilizadas durante 48 hs a 60% HR se pesaron (m_h) y se colocaron en recipientes con 30mL de agua destilada y 3 gotas de CuSO₄ saturado, para evitar el crecimiento de microorganismos en la solución. Luego se retiraron, se secaron superficialmente y se pesaron (m_{hv}). La masa insoluble ($m_{insoluble}$) se obtuvo secando las muestras en una estufa a 105 °C. Este ensayo se realizó a 24 y 48 hs. La cantidad de materia soluble en base seca, se determinó empleando la Ec. 2.

$$TSM (\%) = \frac{m_{seca} - m_{insoluble}}{m_{seca}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{donde: } m_{seca} = m_h * \left(1 - \frac{MC}{100}\right) \quad (3)$$

También se determinó el hinchamiento de las muestras, que dio indicio acerca de la integridad que muestra la matriz, empleando la Ec. 4.

$$Hinch (\%) = \frac{m_{hv} - m_h}{m_h} * 100 \quad (4)$$

Cada determinación se efectuó por triplicado para cada una de las temperaturas de aplicación del recubrimiento.

3. Resultados y Discusión

3.1. Estudio reológico

A partir de la Figura 1 se observó que ante un aumento en la cantidad de U, lo que implicó un incremento en la cantidad de H₂O presente en las

muestras, la viscosidad disminuyó notablemente. Esta reducción se explicó debido a que el agua actuó como plastificante, restringiendo así la regeneración de las triples hélices originadas por uniones de hidrógeno, interrumpiendo las interacciones entre las cadenas proteicas. Durante el procesamiento se evidenció que al aumentar el contenido de la fase líquida, la tarea de inyección resultaba más sencilla, lo que se sustenta con el hecho de una viscosidad menor.

Analizando las muestras con igual proporción de fase líquida, se observó un comportamiento similar a valores altos de frecuencia de oscilación, lo que implica que el agregado de urea no modificó de forma notoria la macro estructura de la muestra. Sin embargo, cuando se analizó a nivel micro estructural (frecuencias de oscilación bajas) el comportamiento de las dos muestras fue disímil: la viscosidad aparente de la mezcla Ge + 40% U fue significativamente menor a la de la mezcla Ge + 40% H₂O, lo cual se podría asociar a una mayor plastificación de la matriz debido a la presencia de urea que interrumpe los puentes de hidrógeno entre las cadenas de Ge, incrementando así la plastificación.

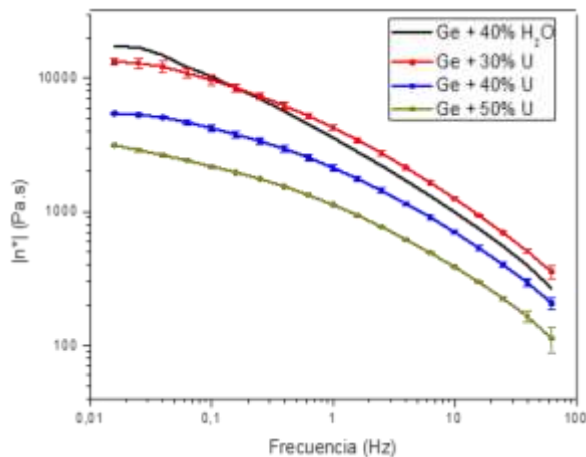


Figura 1. Viscosidad compleja (n^*) vs frecuencia para las distintas muestras.

3.2. Contenido de humedad

Se observó que aquellas muestras con mayor contenido de U tuvieron un incremento en el contenido de humedad (Tabla 2). Esto se explicó por el carácter hidrofílico de la urea presente en la matriz y no por el hecho de contener una mayor cantidad de fase líquida en la preparación, ya que se las dejó estabilizar durante dos semanas para asegurar que este factor no tenga incidencia en los resultados. La variación que se observó entre las muestras con igual contenido de fase líquida (40% U y 40% H₂O) fue insignificante.

3.3. Propiedades mecánicas

Con el objetivo de cuantificar la diferencia en rigidez que se observó entre las muestras, se llevaron a cabo ensayos de tracción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3, a partir de los cuales se corroboró que la muestra con menor contenido de U resultó tener un módulo elástico un 114% mayor que la muestra Ge + 40% U, mientras que la muestra con

mayor cantidad de fase líquida tuvo un módulo que es prácticamente el 60% del valor de Ge + 40% U. Se continuó trabajando con la que se consideró la formulación óptima: la Ge + 40% U, ya que tuvo un valor medio de viscosidad tal que la tarea de inyección resultó sencilla, y una vez estabilizada presentó un módulo elástico y una flexibilidad apropiada para la aplicación.

Tabla 2. MC de las muestras de Ge-U (8 M) y muestra control con agua destilada (Ge+40%H₂O), sin recubrir.

Muestra	Contenido de Humedad (%)
Ge + 30% U	13,6 ± 0,5
Ge + 40% U	14,3 ± 0,4
Ge + 50% U	15,4 ± 0,2
Ge + 40% H ₂ O	14,7 ± 0,2

Tabla 3. Valores del módulo elástico para las muestras.

Muestra	Módulo elástico (MPa)
Ge + 30% U	5,70 ± 1,20
Ge + 40% U	2,70 ± 0,40
Ge + 50% U	1,59 ± 0,06

3.4. Condiciones para la aplicación de los recubrimientos

Con la finalidad de determinar las condiciones de aplicación se analizaron las transiciones térmicas del material por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La fusión de la CA comprendió un rango de temperaturas entre 55,2 °C y 62,7 °C (Fig.2). Conociendo estos valores, se propusieron distintas temperaturas para aplicar el recubrimiento, con 10 segundos de inmersión. Cuando la CA se encontraba a una temperatura por debajo de 70 °C, el recubrimiento que se obtenía era excesivo, mientras que a temperaturas mayores a 80 °C la muestra de gelatina se deformaba. Por estas razones, se decidió fijar las temperaturas para la aplicación de recubrimientos en 70 °C, 75 °C y 80 °C.

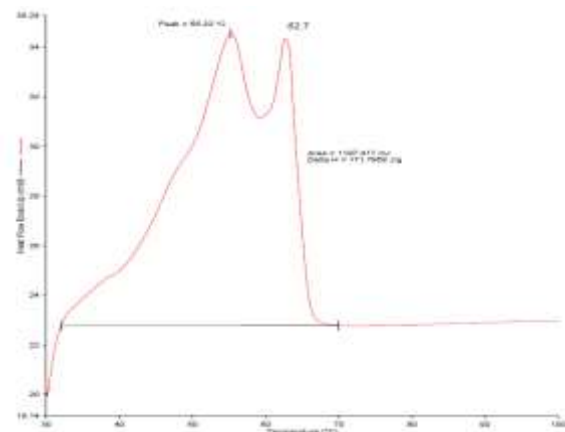


Figura 2. Termograma de la cera usada.

3.5. Integridad de las muestras

Se observó que los resultados de los ensayos de TSM e hinchamiento (Fig. 3 y 4) tuvieron la misma

tendencia: las muestras recubiertas lograron valores notablemente menores frente a los de las muestras control sin recubrir, mientras que si se comparan solamente las muestras recubiertas, aquellas cuyo recubrimiento se efectuó a 80 °C presentaron mayores valores respecto a las recubiertas a menor temperatura.

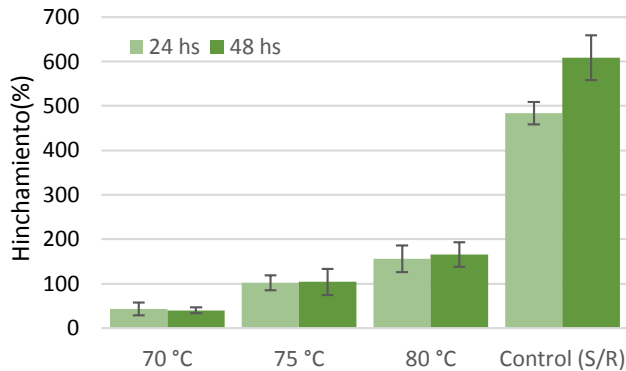


Figura 3. Resultados del ensayo de hinchamiento para las muestras Ge + 40% U recubiertas con CA a distintas temperaturas y control sin recubrir (S/R).

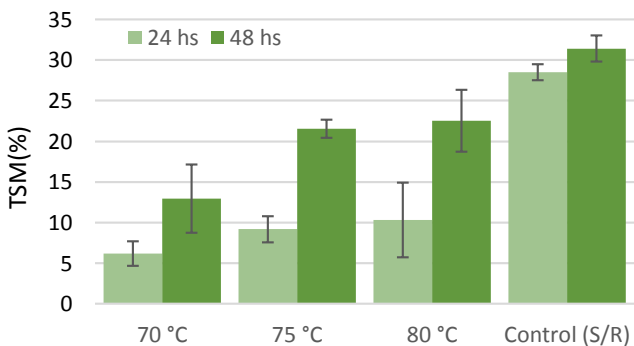


Figura 4. Resultados del ensayo de TSM para las muestras Ge + 40% U recubiertas con CA a distintas temperaturas y control sin recubrir (S/R).

A partir de los valores obtenidos se concluyó que para las muestras recubiertas la solubilidad durante las primeras 24 horas representó cerca del 45% del total solubilizado y no el 90,7% de las muestras sin recubrir, mostrando que el recubrimiento funcionó como barrera física que retrasó este fenómeno. Este efecto fue mucho más notable en el estudio de hinchamiento: aquellos ejemplares sin recubrir aumentaron su masa 15,25 veces más que las muestras recubiertas a 70 °C, casi sextuplicaron a aquellas recubiertas a 75 °C, mientras que absorbieron 3,65 veces más de agua que las muestras cuyo recubrimiento se realizó a 80 °C. Estas diferencias se debieron a las condiciones en las que se realizaron los recubrimientos: cuando la temperatura del baño fue menor, la CA presentó una viscosidad mayor, por lo que la masa y el espesor del recubrimiento resultante también fueron mayores (Tabla 4). Cuanto mayor fue el espesor de recubrimiento logrado, menor fue la ganancia en masa de la muestra ya que la CA

actuó como un refuerzo para la estructura de Ge y como una barrera que dificultó la absorción de agua.

Tabla 4. Masa y espesor del recubrimiento de CA para las muestras recubiertas a distintas temperaturas.

Temperatura de recubrimiento (°C)	Masa de Recubrimiento (g)	Espesor de recubrimiento (mm)
70	0,47 ± 0,01	0,92 ± 0,14
75	0,34 ± 0,04	0,81 ± 0,09
80	0,26 ± 0,05	0,64 ± 0,11

4. Conclusiones

Este estudio sugiere la factibilidad de emplear una matriz de gelatina enriquecida con una solución de urea y recubierta con CA para el desarrollo de contenedores biodegradables con liberación de fertilizantes, procesados por inyección.

Se determinó que la alternativa que combinó las características buscadas fue la mezcla Ge + 40% U, la cual presentó un valor medio de viscosidad tal que la tarea de inyección resultó sencilla, y una vez estabilizada presentó un módulo elástico apropiado para la aplicación. Así mismo, el recubrimiento empleado de CA actuó como refuerzo para la matriz, mejorando la estabilidad e integridad de las muestras, por lo que se espera que la velocidad de liberación de urea esté regulada por las condiciones de aplicación de este recubrimiento. Para verificar esta hipótesis, deben realizarse estudios adicionales para determinar de manera efectiva la velocidad de liberación de la urea.

Agradecimientos

El autor agradece al CONICET por el financiamiento otorgado para realizar este trabajo y al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur, en particular a la comisión organizadora del Programa de Cooperación Grado-Posgrado.

Referencias

- [1] I. Vroman, L. Tighzert. *Materials* **2** (2009), 307-344.
- [2] S. Sahoo, A. Behera, R. M. Nanda, R. Sahoo, P. L. Nayak. *American Journal of Scientific and Industrial Research* (2011), 363-368.
- [3] J. F. Martucci, R. A. Ruseckaite. *Journal of Applied Polymer Science* **112** (2009), 2166-2178.
- [4] J. F. Martucci, R. A. Ruseckaite. *Journal of Food Engineering* **99(3)** (2010), 377-383.
- [5] J. F. Martucci, A. Accareddu, R. A. Ruseckaite. *Journal of Materials Science* **47(7)** (2012), 3282-3292.
- [6] E. Chiellini., P. Cinelli, el- R.S Kenawy, A.Lazzeri. *Biomacromolecules* **2** (2001), 806-811.
- [7] E. M. Ciannamea, L. A. Castillo, J. F. Martucci, P. M Stefani, R. A. Ruseckaite, S. E. Barbosa. *Actas de congreso XIV SLAP / XII CIP* (2014).



Caracterización de la cáscara de girasol (*Helianthus annuus L.*) para ser utilizada como combustible

C. L. Martinefsky

Núcleo de Investigación Tecnología de Semillas y Alimentos (TECSE), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNCPBA. Av. del Valle 5737, B7400JWI-Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

cecimartinefsky@gmail.com

Directora: I. C. Riccobene

Prof. Titular Exclusivo del Departamento de Ingeniería Química, Investigador del Núcleo de Investigación TECSE, FI-UNCPBA. B7400JWI-Olavarría, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

En la industria aceitera, el descascarado parcial de los granos de girasol, previo a la extracción del aceite por solvente, genera como residuo gran volumen de cáscara. La disposición de estas grandes cantidades de residuo agroindustrial resulta un problema para el ambiente por su lenta degradación y para el almacenamiento y transporte por su baja densidad.

La combustión de la cáscara de girasol ha sido observada de la misma manera que otras biomásas, buscando alternativas de nuevas fuentes de energía; sin embargo, se debe evaluar un acondicionamiento del material para que su aprovechamiento sea viable. Mediante la compactación se puede disminuir la densidad hasta 10 veces y mejorar la relación energía/volumen.

El objetivo del trabajo fue caracterizar la cáscara de girasol y evaluar el acondicionamiento de la cáscara de girasol mediante la densificación en pellets, con el fin de utilizarla como combustible en hornos industriales.

Se determinaron propiedades físicas de la cáscara de girasol, requeridas para el diseño de equipos y el manejo del material; propiedades friccionales, para evaluar fluidez y diseño de silos, alimentadores y dispositivos de transporte; el contenido de humedad que afecta significativamente el proceso de compactado y su uso como energía; propiedades gravimétricas, para calcular volúmenes de equipos. Se obtuvieron pellets de cáscara entera y molida, y se evaluó la posibilidad de agregar aditivos aglutinantes para mejorar la cohesión en el pellet. Se determinó el poder calorífico de la cáscara de girasol, el cual resultó ser de 4796 kcal/kg, valor energético considerablemente alto que muestra el potencial de este residuo como combustible sólido y como alternativa sustentable para diversas industrias.

Palabras clave: cáscara de girasol, propiedades físicas, pellet, poder calorífico

Keywords: sunflower hull, physical properties, pellet, heating value

1. Introducción

Las cadenas agroindustriales constituyen un sector de suma importancia en la economía nacional; siendo constante la búsqueda de maximizar la producción de granos, aumentar la eficiencia de su industrialización, la calidad de los productos y subproductos derivados y aprovechar el potencial de sus residuos.

Particularmente, en la industria aceitera se realiza un descascarado parcial de los granos de girasol antes del proceso de extracción de aceite con el fin de obtener un producto con menores requerimientos para la etapa de refinado del aceite; pero se origina una cantidad importante de cáscara residual de bajo peso específico ($\sim 0,1 \text{ ton/m}^3$) que en las plantas aceiteras se quema en calderas, con diferentes inconvenientes técnicos y económicos.

La cáscara residual de girasol es considerada industrialmente un problema, sin embargo, éste material biológico puede acondicionarse y convertirse en una alternativa a la producción de energía. Los residuos agroindustriales son una atractiva fuente de combustible renovable, dado que se siembran y cosechan periódicamente [1].

Debido al elevado costo de transporte no resulta económicamente rentable utilizar las cáscaras como el combustible principal fuera del lugar de producción, siendo necesario evaluar un acondicionamiento del material. La conversión tiene el objetivo de transformar el material, voluminoso y con baja concentración de energía, en un combustible con características físico-químicas que permita un almacenamiento económico y de fácil transferencia al sistema de combustión [2].

La determinación de las propiedades físicas se requiere para un diseño adecuado de los equipos y un correcto manejo del material.

La densificación, que consiste en compactar pequeños trozos de biomasa en piezas de forma y tamaño similar, resulta ser una alternativa sencilla de acondicionamiento, que le otorga al material compactado muchas ventajas respecto a su configuración original. El propósito de los pellets es incrementar la densidad aparente del residuo como mínimo a 250 kg/m^3 . Todas las piezas obtenidas tienen aproximadamente la misma forma y tamaño, resultando más conveniente su almacenamiento, manipuleo y transporte, e incluso la automatización en los equipos de generación de calor. Al poseer una

densidad y un contenido de humedad constante, el poder calorífico tiende a la homogeneidad y mejora la eficiencia de combustión en el equipo.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar la cáscara de girasol con el fin de conformar pellets que puedan ser utilizados como combustible sólido en hornos industriales, donde es posible realizar un reemplazo parcial del combustible tradicional por esta biomasa.

2. Metodología

Se utilizaron cáscaras y granos de girasol comercial suministrado por la empresa Oleaginosas Moreno S.A. (Planta Daireaux, Prov. de Buenos Aires).

Se determinó el contenido de humedad de la cáscara por método ASAE S352.2 (DEC97) para girasol. La medición se realizó por triplicado.

Se determinaron las dimensiones axiales de los granos a partir de muestras de 10 semillas, seleccionadas al azar. La longitud (L), el ancho (W) y el espesor (T) de las semillas y el espesor de la cáscara se obtuvieron utilizando un micrómetro de exteriores de resolución 0,001 mm.

Se determinó la densidad verdadera (ρ_t) de la cáscara, utilizando picnometría; para cada ensayo se utilizó la cáscara de 10 granos y se empleó xileno como líquido a desplazar.

Se calculó la densidad aparente (ρ_b) empleando una balanza de peso hectolítrico normalizada. La porosidad del lecho (ϵ) se calculó utilizando la ecuación (1) [3].

$$\epsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \cdot 100 \tag{1}$$

Como propiedad friccional, el ángulo de fricción estático (α) fue medido sobre cuatro materiales (madera, fórmica, aluminio y chapa galvanizada). El correspondiente coeficiente de fricción (μ) se determinó mediante la ecuación (2)[4].

$$\mu = \tan \alpha \tag{2}$$

Las propiedades físicas serán informadas como promedios de diez repeticiones.

Para evaluar alternativas de obtención de pellets de cáscara de girasol se utilizó una prensa hidráulica manual La-Ser (Argentina), con un molde cilíndrico de 15 mm de diámetro. Se aplicaron presiones entre 4 y 8 tn, empleando aproximadamente 1,5 g de muestra para cada pellet y un tiempo de residencia en el molde bajo presión de 3 minutos. Se pesó el pellet obtenido y se midió la altura del cilindro al salir de la prensa, a las 3 horas y luego de transcurrido un día, conservando el pellet a temperatura ambiente.

Se utilizó glicerina y residuo del desgomado acuoso del aceite de girasol como aditivos aglutinantes. Se adicionaron a la cáscara en concentraciones de 5, 7,5 y 10% en peso, se homogeneizó cada mezcla y se compactaron para obtener los pellet.

Igual procedimiento se realizó con cáscara molida para la formación de los pellet. La molienda de la cáscara se realizó en seco, en un molino de cuchillas con un tiempo de residencia de 30 segundos de la

muestra en el equipo. Se obtuvieron pellets de cáscara molida y con aglutinantes en las mismas concentraciones que la cáscara sin moler. Se evaluó la cohesión en los pellet de la misma manera, a partir de la variación de volumen a las 3 y 24 hs.

Se determinó el poder calorífico de pellet de cáscara sola, con glicerina y con borra de aceite de girasol en calorímetro (Laboratorio de la empresa Cementos Avellaneda S.A., Olavarría).

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan las propiedades físicas determinadas para la cáscara de girasol y el contenido de humedad (expresado en base seca, b.s.).

Tabla 1. Propiedades físicas de la cáscara de girasol

Propiedades (unidad)	Valor promedio \pm desvío estándar
Contenido de humedad (%b.s.)	10,47 \pm 0,07
Longitud L (mm)	10,3 \pm 0,2
Ancho W (mm)	5,1 \pm 0,3
Espesor T (mm)	3,1 \pm 0,3
Espesor de la cáscara (mm)	0,36 \pm 0,04
Densidad verdadera ρ_t (kg/m ³)	684 \pm 29
Densidad aparente ρ_b (kg/m ³)	92 \pm 1
Porosidad ϵ (%)	86,5
μ_{al} en aluminio	0,32 \pm 0,01
μ_{cg} en chapa galvanizada	0,41 \pm 0,01
μ_m en madera	0,39 \pm 0,01
μ_f en fórmica	0,31 \pm 0,01

El contenido de humedad de la cáscara de girasol obtenido fue de aproximadamente 10,5% b.s. La humedad es una variable importante cuando se pretende utilizar una biomasa como combustible, para la mayoría de los procesos de conversión energética es imprescindible que tenga un contenido de humedad inferior al 30%. Cuando el contenido de humedad es superior, se deben implementar operaciones de secado.

Los procesos de compactación para la obtención de los pellet y la posterior combustión, también se ven influenciados por el contenido de humedad, dado que si el contenido de humedad del material es muy alto la vaporización del agua excedente rompe el pellet y si es muy bajo, menos de 10 % b.s., se requieren presiones más altas para obtener compactados de buena calidad [5]. En el caso de la cáscara de girasol como el contenido de humedad se controla en la etapa de descascarado de los granos, este parecería no ser un problema para esta biomasa, dado que el secado convertiría al proceso integral en poco rentable desde el punto de vista de la tecnología de producción.

Las dimensiones axiales evidencian el tamaño de partícula con la que se está trabajando, aunque en el proceso industrial de descascarado parte de la cáscara se rompe, no parece ser un inconveniente para una adecuada compactación en pellets. Si bien es un tamaño de partícula fácil de manipular, la presencia de polvo volátil puede generar inconvenientes y riesgos para su transporte y almacenaje a escala industrial. La forma laminar de la

cáscara también puede contribuir en el prensado, facilitando la reducción de volumen.

La diferencia entre la densidad real de 684 ± 29 kg/m³ y la densidad aparente de 92 ± 1 kg/m³ manifiesta el principal problema que presenta este residuo, grandes volúmenes de poco peso. La biomasa residual, en general, presenta baja densidad energética y es fundamental aumentar la densidad para reducir problemas y costos logísticos para su empleo. Con la compactación se puede disminuir la densidad hasta 10 veces. Si la densidad es mayor, la relación energía/volumen es también mayor.

Los coeficientes de fricción son necesarios para manejar y optimizar sólidos a granel, con respecto a la fluidez y al diseño de equipos (silos, alimentadores y dispositivos para promover el flujo) [6]. La magnitud del coeficiente de fricción en chapa galvanizada, para la cáscara de girasol en estudio es de 0,41 a 10,47% de humedad en b.s., estando en el mismo orden que las semillas de algodón 0,39-10% humedad b.s. [7] y que los granos de trigo 0,44-10% humedad b.s. [8].

En la prensa manual, se obtuvieron pellets de cáscara entera compactando a diferentes presiones y se evaluó la variación de volumen a las 3 y a las 24 hs (Figura 1).

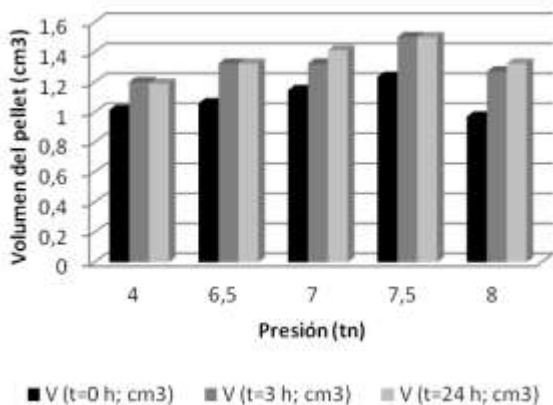


Figura 1. Variación de volumen con el tiempo y presión en pellets de cáscara entera

La variación de volumen permite comparar pellets de manera sencilla, al cuantificar la pérdida de densidad con el tiempo. La durabilidad del material compactado depende de las fuerzas físicas que unen las partículas [9]. Si bien es deseable que no se observe variación de volumen, lo que indicaría buena cohesión de todo el material en el pellet, es un buen indicador para aproximarse a las condiciones óptimas de compactado.

En la Figura 1 puede observarse que aplicando 4 tn para formar el pellet de cáscara entera, al cabo de 3 horas el pellet formado aumentó el 17,4% su volumen y lo mantuvo sin modificaciones. Una reducción considerable del volumen del pellet se logró aplicando 8 tn, sin embargo, la variación del mismo fue del 36,4% al cabo de 24 horas. Además, se observa una tendencia creciente de variación de volumen del pellet (menor cohesión y mayor facilidad a la rotura) al

aplicar mayor presión para generarlo, razón por la cual se adopta como presión de trabajo 4 tn.

Se obtuvieron pellets con aditivos aglutinantes. Se eligieron la glicerina, por ser un subproducto de la producción de biodiesel, y el residuo del desgomado del aceite (también llamado borra de aceite), el cual es un residuo de la misma industria aceitera, obtenido a la salida de la centrífuga del desgomado acuoso del aceite crudo. Los aglutinantes son sustancias orgánicas o inorgánicas que tienen la capacidad de unir y solidificar las partículas luego de mezclarse con el material para la formación del pellet, dando forma y resistencia al pellet [10].

La presión de trabajo fue de 4 tn. Los pellets generados con cáscara entera aditivada con 5% de glicerina, luego de la homogenización de la muestra, al cabo de 3 horas incrementaron su volumen un 37,9% y luego permanecieron estables. Al aumentar la concentración de glicerina el volumen se incrementó aún más.

Con el residuo del desgomado acuoso del aceite, se observó un comportamiento similar, con la particularidad que no es adsorbida por la cáscara, su oleosidad genera deslizamiento de unas cáscaras sobre otras sin producirse cohesión entre las mismas.

La reducción del tamaño de partícula de la cáscara original (molienda de la cáscara) en un molino de cuchillas, generó pequeñas "espinas", debido a la naturaleza fibrosa de las cáscaras de girasol. La presión óptima de trabajo para los pellets de cáscara molida resultó de 4tn. En la Figura 2 se muestran las variaciones de volumen de los pellets de cáscara molida, a dicha presión, sin aditivo y en las distintas concentraciones de glicerina.

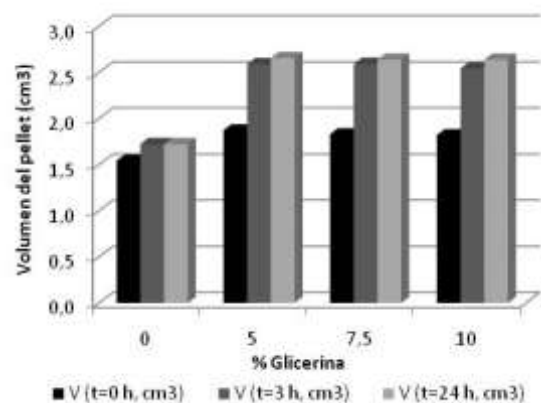


Figura 2. Variación de volumen con el tiempo y % de glicerina en pellets de cáscara molida

Para la cáscara sin aditivo la variación de volumen fue del 11,7%, observando una mejor cohesión respecto al pellet de cáscara entera a 4 tn. Con glicerina como aglutinante las variaciones de volumen fueron superiores al 40% a las tres concentraciones (5, 7,5 y 10%). El residuo del desgomado acuoso del aceite de girasol se comportó de igual forma que con la cáscara entera. Se evaluó el poder calorífico de pellet de cáscara sola, con glicerina y con borra de aceite, los resultados se observan en la Tabla 2. El alto valor

energético de la cáscara de girasol es atribuido en parte a la considerable cantidad de lignina en su composición. El poder calorífico es más alto para la lignina que para la celulosa y hemicelulosa [11-12].

Tabla 2. Poder calorífico de la cáscara de girasol

Material	PC (kcal/kg)
Cáscara de girasol sin aditivo	4796
Cáscara con 5% de borra de aceite	4728
Cáscara con 10% de borra de aceite	4469
Cáscara con 5% de glicerina	4657
Cáscara con 10% de glicerina	4591

Las alternativas estudiadas en este trabajo de utilizar diferentes aglutinantes no contribuyeron a la cohesión del pellet y tampoco aportaron poder calorífico al material. La glicerina y la borra de aceite no resultan aditivos adecuados para los pellets de cáscara de girasol. A escala industrial, la utilización de aditivos implica una etapa del mezclado de los componentes previo prensado, por lo que su empleo debe considerarse sólo si es indispensable para obtener el conformado del pellet.

El poder calorífico de los pellet de cáscara de girasol (4796 kcal/kg) es similar al poder calorífico de los pellets de madera (4800 kcal/kg) [13], lo que muestra el potencial de este residuo como combustible sólido.

Del análisis integral de los resultados obtenidos se observa que los pellets formados a partir de cáscara molida, sin el empleo de aglutinante fue la mejor opción, alcanzando una densidad verdadera de 954 kg/m³ y un poder calorífico de 4796 kcal/kg.

Escasos son los reportes bibliográficos sobre estudios de compactación. Mitic y col. [10] determinaron una densidad de 933 kg/m³ para la cáscara de girasol al utilizar una prensa en seco a una presión de 20 MPa, resultado similar al obtenido en el presente estudio.

4. Conclusiones

Analizar la cáscara de girasol residual obtenida del descascarado industrial y evaluar sus propiedades físicas, ha permitido determinar que para transportar mayor cantidad de cáscara en el mismo volumen es necesario someterla a un acondicionamiento previo, los resultados obtenidos del presente trabajo implican que habría que molerla y compactarla previamente a su utilización.

La densificación es una alternativa para tratar cantidades importantes de cáscara, con equipos sencillos, mediante un proceso no demasiado oneroso, ni en inversión ni en costos operativos, proporcionando una solución al transporte y almacenamiento.

El pellet, a diferencia de la cáscara sin tratar, no sólo posee mayor densidad, sino que es más fácil de almacenar, es limpio y seguro.

Asimismo, generar pellets de cáscara molida sin aditivo resultó la mejor opción entre las condiciones estudiadas en el presente trabajo.

Es posible optimizar la calidad y producción de pellets de cáscara de girasol a partir del ajuste de las

variables que influyen en el proceso de compactado y/o acondicionamiento.

Se pretende así contribuir a la cadena de valor del aceite de girasol, a la vez que se genera una fuente sustentable de energía para diversas industrias.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en el marco del Trabajo de Investigación y Desarrollo de fin de carrera de grado de Ingeniería Química, FI-UNCPBA, titulado "Aprovechamiento energético de un residuo agroindustrial. Acondicionamiento de las cáscaras de girasol para su uso como combustible sólido" (Financiado por CIC-Pcia. Buenos Aires y TECSE-UNCPBA).

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la provincia de Buenos Aires por el financiamiento de este trabajo.

A Oleaginosas Moreno S.A. (Planta Daireaux) por el suministro de las muestras de semilla y cáscara residual del proceso de descascarado.

A Molinos Cañuelas por el suministro de la borra de aceite de girasol.

A Cementos Avellaneda S.A. por permitir desarrollar en su laboratorio los ensayos para la determinación del poder calorífico de las diferentes muestras.

Referencias

- [1] J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, Z. Siagi. *Prog. Energ. Combust.* **26** (2000), 1-27.
- [2] H. Haykiri-Acma. *Energy Convers. Mgmt.* **44** (2003), 155-162.
- [3] A. K. De Figueiredo, E. Bäumlér, I. C. Riccobene, S. M. Nolasco. *J. Food Eng.* **102** (2011), 58-65.
- [4] E. N. Guiotto, V. Y. Ixtaina, M. C. Tomás, S. M. Nolasco. *ASABE* 54 (2011).
- [5] A. Menind, P. Krizan, L. Soos, M. Matus, J. Kers. *8th Int. DAAAM Baltic Conf. Ind. Eng.*, Estonia (2012).
- [6] D. Schulze. *Flow properties of powders and bulk solids*. www.dietmar-schulze.de (2006).
- [7] C. Özarlan C. *Biosystem Eng.* **83** (2002), 169-174.
- [8] A. Al-Mahasneh Majdi, M. Rababah Taha. *J Food Eng.* **79** (2007), 1467-1473.
- [9] A. Menind. *Peculiarities of pretreatment and fuels refining of biomass*. Thesis for Doctor in Bioenergetics. Estonian University of Life Sciences (2012).
- [10] D. Mitic, E. Mihajlovic, M. Stojiljkovic. *Thermal Science* **10** (2006), 131-141.
- [11] A. Demirbas. *Energy Convers. Mgmt.* **42** (2001), 183-188.
- [12] H. Raclavska, D. Juchelkova, V. Roubicek, D. Matysek. *Fuel Process Technol.* **92** (2011), 13-20.
- [13] Lipsia S.A. *Pellets de madera - Propiedades de los pellets de Lipsia*. www.lipsia.com.ar, Misiones, Argentina (2015).



Tomografía y topografía óptica coherente: un nuevo ensayo no destructivo para el estudio de materiales

M. Sallese

Laboratorio de Optoelectrónica y Metrología Aplicada (LOMA), Facultad Regional Delta, UTN, Campana, Buenos Aires, Argentina.

msallese@frd.utn.edu.ar

Director: J. Torga

Investigador CONICET, Director del Laboratorio de Optoelectrónica y Metrología Aplicada (LOMA), Facultad Regional Delta, UTN, Campana, Buenos Aires, Argentina.

Grupo Colaborador:

Laboratorio de Optoelectrónica y Metrología Aplicada (LOMA), Facultad Regional Delta, UTN, Campana, Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Otros materiales

Resumen

Este trabajo presenta la técnica de interferometría de baja coherencia orientada a la obtención de topografía de superficies y tomografía de materiales transparentes y semitransparentes (Técnica conocida en la literatura como Optical Coherence Tomography). Este método interferométrico permite medir distancias y diferencia de camino óptico y puede ser utilizado en una variedad de aplicaciones orientadas a la caracterización de materiales. Entre las más importantes se encuentran la medición de espesores de películas delgadas, estudio de sistemas multicapas y medición de índice de refracción. En el presente trabajo se describe la idea general del método, se muestra el esquema experimental en uso basado en una fuente de luz infrarroja (diodo superluminiscente) y se muestran algunos resultados en la medición espesores de películas delgadas. Se pretende mostrar que esta técnica, todavía en etapa de laboratorio, puede ser en muchos casos una alternativa a las técnicas convencionales en el monitoreo y estudio de estas películas y en general en el área de los ensayos no destructivos en materiales.

Palabras clave: topografía, tomografía, ensayos no destructivos, interferometría, láser.

Keywords: topography, tomography, non-destructive testing, interferometry, laser.

1. Introducción.

Los ensayos no destructivos basados en la técnica de tomografía óptica coherente (TOC) [1] han tenido en los últimos años un gran auge debido a que ofrecen la posibilidad de medir distancias en el interior y en la superficie de muestras transparentes y semitransparentes. Esto permite caracterizar materiales compuestos, determinar espesores, obtener información de la estructura interna de un material y el estudio de fenómenos resueltos en el tiempo como cambios de estructura o deformaciones, tanto en superficie como internas. Como ventaja adicional la técnica es sin contacto, ofrece alta resolución espacial (en el orden del micrón) y es no destructiva. La técnica se basa en la interferometría de baja coherencia y si bien ha surgido como una herramienta de diagnóstico en el área de la medicina, en los últimos años se ha desarrollado fuertemente en el área de los ensayos no destructivos aplicado al estudio de materiales [2]. La idea básica es medir distancias e índice de refracción del material analizando la señal de interferencia entre la luz reflejada en las distintas interfaces de la muestra y la luz reflejada en una superficie de referencia, que normalmente es un espejo. Comúnmente es utilizada en tres modalidades distintas, en el dominio del tiempo

(OCT-TD), en el dominio de la frecuencia (OCT-FD) y con fuentes de barrido (OCT-SSD) [1,2,3]. En aplicaciones donde el objetivo es obtener mediciones in situ y en tiempo real, es utilizada preferentemente en la modalidad en el dominio de la frecuencia porque permite esquemas experimentales compactos y robustos, que pueden resolverse en sistemas integrados con fibra óptica y sin partes móviles. En este caso el sistema permite medir distancias típicamente en el orden de los milímetros y hasta varios centímetros en materiales con poca absorción. En esta última modalidad ha sido utilizada como ensayo no destructivo en distintas aplicaciones como elastografía de materiales [8], estudio de recubrimientos [9], análisis de materiales compuestos [10], y estudios de envases (plásticos y de vidrio) [11]. También han surgido trabajos donde se la combina con otras técnicas como la espectroscopía [12], la termografía [13], o métodos de polarización e interferometría de fase [14,15]. En este trabajo se propone un sistema de tomografía óptica dentro de esta misma modalidad para ser implementado en determinación de espesor en recubrimientos. El hecho de que su implementación sea todavía incipiente a nivel mundial, ofrecen un panorama muy alentador para su desarrollo en nuestro país y su

aplicación en problemas concretos de nuestra industria y del medio productivo.

2. Metodología y esquema experimental.

En el esquema experimental se utiliza una fuente de luz no monocromática y se detecta la superposición del haz de luz reflejado en la referencia con intensidad I_r y el reflejado en la muestra I_s . Para el caso en que se observa solo una interface de la muestra, la intensidad total en función del vector de onda k , está dada por la expresión:

$$I_0(k) = I_r(k) + I_s(k) + 2\sqrt{I_r(k)I_s(k)} \cos(2k\Delta z) \quad (1)$$

Donde Δz es la diferencia de camino óptico (DCO) entre ambas ramas del interferómetro y es la magnitud de interés en estas mediciones.

El esquema experimental usual es un interferómetro de Michelson como se ilustra en la figura 1. La fuente de luz tiene un ancho espectral dado por $\Delta\lambda$ siendo λ_0 su longitud de onda central. En este sistema el divisor de haz genera dos haces que recorren caminos ópticos determinados por la longitud de cada rama del interferómetro. Cuando se superponen nuevamente los haces generan una señal de interferencia que tiene la información de la diferencia de camino óptico (DCO) entre ambas ramas.

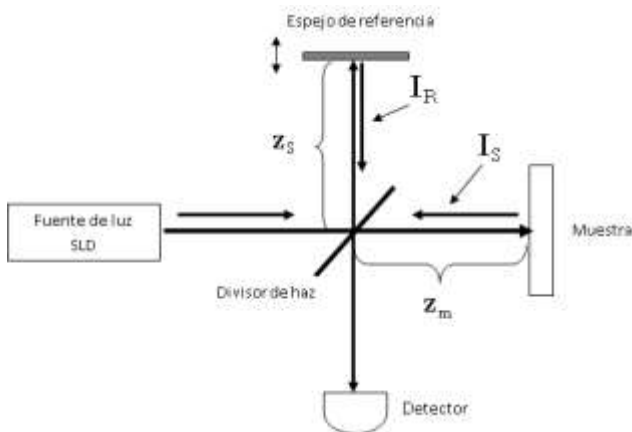


Figura 1. Esquema de un interferómetro de Michelson usado para OCT. $\Delta z = z_s - z_m$

El detector utilizado es un espectrómetro con el que se adquiere el espectro de la fuente de luz. Al superponer los espectros de ambas ramas se detecta una modulación cuya frecuencia está relacionada con la OPD. A partir de esta señal se obtiene la transformada de Fourier (FFT) que da los picos de intensidad correspondiente a los valores de la OPD medida.

Esta medición se repite para cada punto determinado de la muestra. Haciendo un barrido con el haz de luz sobre la zona de interés se puede obtener una imagen tridimensional de la misma. En este esquema la resolución espacial de cada punto medido se caracteriza usualmente por dos parámetros (figura 2), la resolución axial Δz y la lateral Δx , que para un haz gaussiano está dado por las siguientes expresiones:

$$\Delta z = \frac{2 \ln 2 \lambda_0^2}{\pi \Delta \lambda}$$

$$\Delta x = \frac{4 \lambda f}{\pi d}$$

Donde d es el radio del "spot" del haz en la lente de enfoque y f es su distancia focal. Ver figura 2.

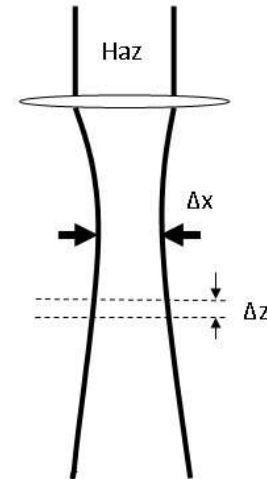


Figura 2. Esquema del sistema óptico de enfoque en el extremo del brazo muestra del interferómetro.

2.1. Esquema experimental

En este trabajo se utilizó como fuente de luz un diodo superluminiscente (Superlum LTD) con un ancho espectral de 60 nm, centrado en 840 nm. Después de reflejarse en la muestra y en la superficie de referencia (un espejo) se genera un patrón de interferencia que es detectado con un espectrómetro (Ocean Optics HR 4000).

En este caso se trabajó con un interferómetro en fibra óptica como se observa en la figura 3.

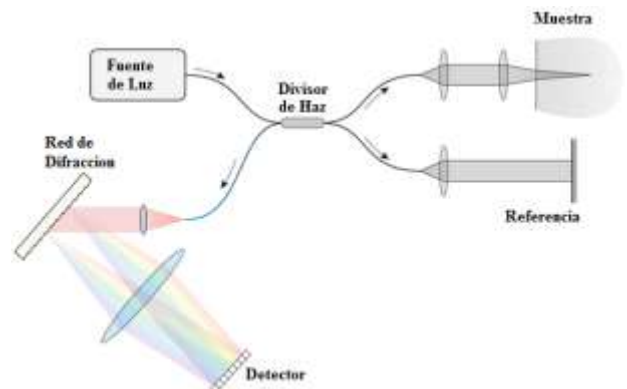


Figura 3. Esquema experimental

Para realizar barridos sobre la muestra se montó un dispositivo de traslación en dos ejes (motores CMA-25-pp, Newport)

Para automatizar el proceso se diseñó un software que controla el barrido y realiza la adquisición y el análisis de la señal de interferencia. Finalmente el mismo software realiza la reconstrucción de la imagen de la topografía o la tomografía de la muestra.

3. Resultados

Se muestran a continuación resultados obtenidos en la medición del espesor de un recubrimiento sobre superficie metálica y en la medición de la evolución del espesor de una gota de agua producido por evaporación. Los resultados fueron obtenidos con el esquema experimental descrito anteriormente.

En primer lugar, se midió el espesor de una muestra de hojalata sobre la que se realizó un recubrimiento epoxi-fenólico. En el gráfico 4 (superior), se presenta un ejemplo típico de la señal de interferencia obtenida entre la reflexión en la interfaz superior e inferior del recubrimiento, cabe señalar que la baja frecuencia del espectro se debe a una interfaz pequeña. En el gráfico 4 (inferior) se observa la transformada de Fourier y el correspondiente pico centrado en el valor de la DCO medida. Este valor representa el producto del espesor de la película multiplicado por su índice de refracción. El espesor obtenido en este caso es de 30 micrones.

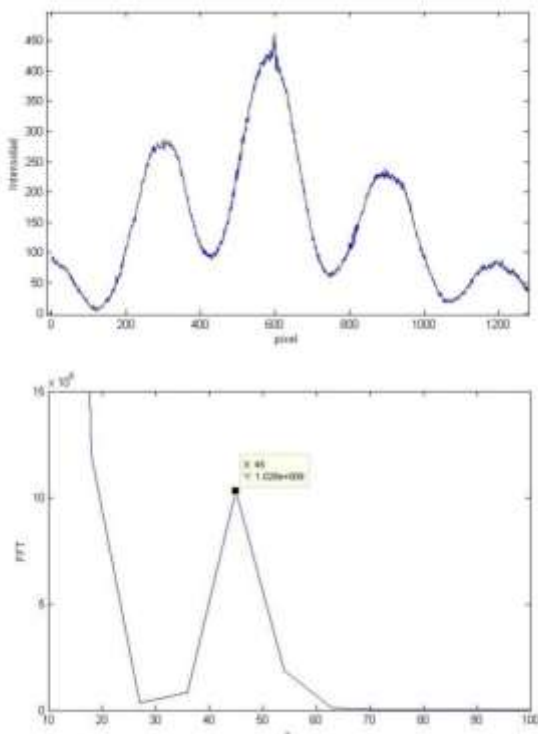


Figura 4. (sup.) Gráfico de intensidad de interferencia en función de la longitud de onda (N° de pixel). (inf.) Transformada de Fourier de dicha señal (el eje x representa el espesor en micrones).

En el segundo ejemplo, figura 5, se muestra la curva de evolución del espesor de una gota de agua que se evapora a presión y temperatura ambiente. La curva se obtiene a partir de una secuencia de mediciones de espesor en función del tiempo. Esta aplicación

muestra las posibilidades en el uso de la técnica en mediciones dinámicas de espesores de películas líquidas.

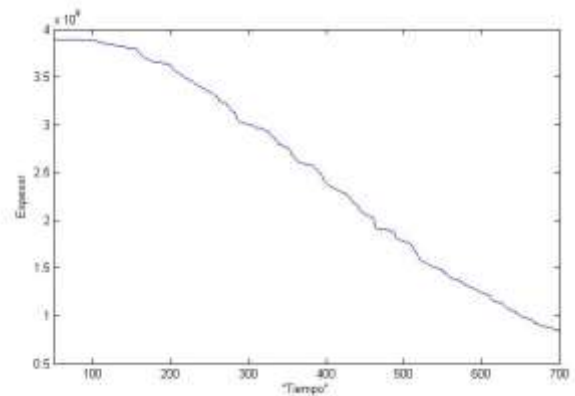


Figura 5. Cambio de espesor de una gota de agua en función del tiempo producido por evaporación.

5. Conclusiones

En este trabajo se presenta un esquema experimental para realizar tomografía óptica coherente en películas delgadas en el rango entre los 10 micrones hasta el milímetro. Se propone esta técnica como ensayo no destructiva y sin contacto para el estudio de materiales en particular para la caracterización de recubrimientos, películas y materiales en forma de films. Nuestro laboratorio ha ganado experiencia en su aplicación y cuenta con un equipamiento que ofrece múltiples alternativas en cuanto a formatos experimentales y posibles aplicaciones. El trabajo pretende mostrar sus posibles aplicaciones para estimular tanto la implementación de esta técnica en otros laboratorios como la colaboración con potenciales usuarios.

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a subsidios recibidos por el Rectorado de la UTN y de la Facultad Regional Delta – UTN. (PID- UTN 2221)

Referencias

- [1] D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin, J. S. Schuman, W. G. Stinson, W. Chang, M. R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C. A. Puliafito, J. G. Fujimoto. *Science* **254** (1991), 1178.
- [2] W. Drexler, J. Fujimoto (Eds.). *Optical Coherence Tomography: Technology and applications*, Springer (2008), ISBN-13: 978-3540775492.
- [3] *Optical Measurement of Surface Topography*. R. Leach, Springer, (2011) ISBN 978-3-642-12012-1.
- [4] S. Goldwasser. *Optics & Photonics News* **22(2)**, (2011), 12-13.
- [5] K. C. Fan, C. Y. Yin, L. H. Shyu. *Meas. Sci. Technol.* **11**N1-N7, (2000).
- [6] K. C. Fan, Y. T. Fei, X. F. Yu, Y. J. Chen, W. L. Wang, F. Chen, Y. S. Liu. *Meas. Sci. Technol.* **17** (2004), 524-532.
- [7] H. –F. Shih, Y. –C. Lee, Y. Chiu, D. W. –C. Chao, G. –D. Lin, C. –S. Lu, J. –C. Chiou. *Opt. Express* **16** (2008), 13150-13157.

- [8] S.G. Adie, X. Liang, B.F. Kennedy, Renu John, D.D. Sampson, S.A. Boppart. *Opt. Express* **18** (2010), 25519-25534
- [9] D. Stifter, K. Wiesauer, M. Wurm, E. Leiss, M. Pircher, E. Götzinger, B. Baumann, C. Hitzenberger. 17th World Conference on Nondestructive Testing, Shanghai, China. 25-28 October, 2008.
- [10] B. Heise, K. Wiesauer, E. Götzinger, M. Pircher, C.K. Hitzenberger, R. Engelke, G. Ahrens, G. Grützner, D. Stifter. *Strain*, **46** (2010), 61–68.
- [11] E.N. Morel, M.V. Gutierrez, H.M. Miranda, E.L. Sambrano, J.R. Torga, *Appl. Opt.* **52** (2013), 1793-1798.
- [12] C.A. Patil, N. Bosschaart, J. S. Nyman, D. J. Faber, T. G. van Leeuwen, A. Mahadevan-Jansen. "Development of Combined Raman Spectroscopy - Optical Coherence Tomography (RS-OCT)," in Biomedical Optics, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2008), paper BWD6.
- [13] D.C. Adler, Shu-Wei Huang, R. Huber, J.G. Fujimoto. *Opt. Express* **16** (2008), 4376-4393.
- [14] M.H. De la Torre-Ibarra, P.D. Ruiz, J.M. Huntley. *Opt. Express* **14** (2006), 9643-9656.
- [15] S. Chakraborty, P.D. Ruiz. *J. Opt. Soc. Am. A* **29** (2012), 1776-1785.

Índice de autores

La letra junto al código del trabajo indica trabajo de grado (G) o trabajo de postgrado (P).

<i>Autor</i>	<i>Código</i>	<i>Página</i>
Alés, A.	113-G	44
Amaya, T.	510-G	296
Antinao Fuentealba, F. J.	121-G	72
Arenas, C. D.	211-P	189
Arrien, P.	122-G	76
Asaro, L.	504-P	274
Assef, S.	120-G	68
Bogdan, S.	702-P	349
Bolaños, J.	314-P	258
Bonello, T.	148-G	136
Bottarini, F.	130-G	96
	131-G	100
Bracone, M.	221-P	222
Bravi Costantino, M. L.	218-P	212
Bruera, F. A.	144-G	120
Cabrera, L.	602-G	323
Calvo, W. A.	301-P	230
Camargo, J.	302-P	234
Capiel, G.	512-P	303
Cordero, A.	513-P	307
Corro, I.	142-G	116
de la Concepción María, V. L.	103-G	9
Delletesse, M. I.	606-P	333
Desrosin, W.	123-P	80
Díaz, D. J.	138-G	104
Di Rino, F. N.	153-G	156
Esquivel, I.	152-P	152
Estevez Areco, S.	110-G	36
Farías, F. D.	153-G	156
Flores, M. E.	146-G	128
Gallardo, E.	207-G	177
Garayoa, E. R.	508-G	288
García, M. E.	101-G	1
Garibaldi, M.	107-P	24
Gass, S. E.	306-P	242
Genovese, C.	515-G	315
Gobbi, A. I.	208-G	181
González Forte, L.	514-P	311
Granados, M. L. G.	204-P	167
Guarás, M. P.	203-P	163
Guerrero, L. M.	149-P	140
Guibaldo, C.	119-P	64

Gutiérrez, N.	130-G	96
	131-G	100
Hanazumi, V.	219-P	215
Henrikson, E.	712-G	373
Hernández, M. F.	311-P	250
Hintze, A.	116-G	52
Hormaiztegui, M. E. V.	501-P	262
Jaureguizahar, S.	125-P	84
Jodra, S.	112-P	40
Kloster, G.	205-P	171
Kotik, H. G.	506-P	280
Lafón, J. E.	509-G	292
Londoño-Calderón, C. L.	708-P	365
López Eckerdt, C.	145-G	124
Lover, L. M.	108-G	28
Mana, C. D.	215-P	201
	216-P	205
Marín, D. C.	505-P	278
Martinefsky, C. L.	719-G	389
Martínez Suárez, J. F.	705-P	357
Marzocca, A. L.	140-P	112
Medina, L.	206-P	174
Merino, D.	210-P	185
Miranda, A.	104-G	13
Moliné, M.	313-G	254
Moreno, A. D.	507-P	284
Mottin, J. M.	608-G	341
Nadale, H.	128-G	88
Negro, D. A.	608-G	341
Neira, L. M.	503-P	270
Nosedá Grau, V.	114-P	48
Novas, R.	116-G	52
Omar, S.	716-P	381
Pagliaricci, M. C.	147-G	132
Pardini, A. N.	220-G	219
Pardini, F. M.	201-P	159
Pecina, J. N.	108-G	28
Pelúas, M.	217-G	209
Pérez Castelli, N.	607-G	337
Piñeiro, S.	120-G	68
Poggio, F.	718-G	385
Pomiro, F. J.	703-P	353
Prado, A.	308-P	246
Prudkin Silva, C.	212-P	193
Ramírez, M.	118-G	60
Ramos, E.	130-G	96
	131-G	100
Ramos, P. B.	706-P	361
Reynoso, L.	603-G	326

Reynoso Peitsch, P. E.	129-G	92
Román, A. S.	105-P	17
Romanyuk, M.	117-G	56
Roselli, S.	711-P	369
Salinas, T.	511-G	300
Sallese, M.	720-P	393
Scheiber, V. L.	139-G	108
Schierloh, G. J.	106-G	21
Solaberrieta, I.	601-G	319
Spadaro, L.	150-G	144
Steimbreyer, C.	102-P	5
Torres, C. I.	304-P	238
Torres, M. L.	222-G	226
Torres de Ritter, E.	502-G	266
Traid, H. D.	701-P	345
Tupa Valencia, M. V.	213-P	197
Vallejos, J. M.	151-P	148
Velázquez, D.	109-P	32
Zaupa, J.	715-G	377
Zito, S.	604-P	329