



Comisión Directiva de la SAM

Presidente: Dr. Carlos Schvezov
Vice Presidente: Dr. Ricardo Romero
Secretaria: Dra. Alicia Ares
Pro Secretaria: Dra. Sonia P. Brühl
Tesorero: Mg. Mario Rosenberger
Pro Tesorera: Dra. Elena Brandaleze
Vocales Titulares: Dr. Rubén González
Dr. Marcelo Stipcich
Ing. Juan Pérez Ipiña
Vocales Suplentes: Ing. Alberto Lucaioli
Dr. C. González Oliver
Dr. Mirco Chapetti
Revisor cntas: Dra. Graciela Alvarez
Revisor cntas sup: Ing. Julio Gaitán

Delegados Regionales

Bahía Blanca Alberto Lucaioli
Bariloche, Jorge Pelegrina
Buenos Aires CNEA Paula Alonso
Buenos Aires UBA Hernán Sbovoda
Buenos Aires CITEFA, Víctor Fierro
Córdoba Reinaldo Manzini
Entre Ríos Sonia Brühl
Buenos Aires INTI E. de Las Heras
La Pampa Rogelio Hecker
La Plata Daniel Culcasi
Mar del Plata Silvia Simison
Misiones Mario Rosenberger
Neuquén Juan Pérez Ipiña
Río Cuarto Osvaldo Oviedo
Rosario Alberto Armas
San Nicolás Mabel Ramini
Santa Fe José Bisang
Tandil Alejandro Ges
Tucumán Nicolás Nieva

Comité Científico

Dr. Esteban Aglietti
Dr. Manfred Ahlers
Dr. Numa Capiatti
Dr. Eduardo Dvorkin
Dr. José R. Galvele
Dr. Roberto J. Williams

Revista SAM

PUBLICACION DE LA ASOCIACION ARGENTINA DE MATERIALES

Editor

Dr. Ricardo Romero

Co-Editor

Dr. Carlos Schvezov

Secretaria Editorial

Dra. María Luján Castro

Asistente Editorial:

Dra. Carina Morando

Dra. Alicia Ares

Volumen 6 N° 3 - Diciembre 2009



*Foto de tapa:
Cerámico de revestimiento de vivienda
Estancia Santa Rita (Punta Indio).
Ing. L. Traversa, LEMIT, La Plata, Argentina*

Revista cuatrimestral de divulgación científica.
Propiedad intelectual: Asociación Argentina de
Materiales



INDICE DE CONTENIDOS

NOTA EDITORIAL

Medio ambiente, un problema de todos 3

Caracterización tecnológica de materiales empleados en construcciones históricas

Luis. P. Traversa 5

Aplicación de aleaciones con memoria de forma CuAlBe en amortiguamiento pasivo de estructuras civiles

Susana Montecinos, Adela Cuniberti 20

Estudio preliminar: Sinterizado en fase líquida de composites magnéticos blandos en base Fe-P.

M. Pagnola, Gilabert U., E. Ferrari, A. Ozols y H. Sirkin 30

En memoria del Ingeniero Carlos Ayala

Hugo Corso 39



NOTA EDITORIAL

Medio ambiente, un problema de todos

Como es de público conocimiento, representantes de 192 países asisten desde el 7 al 18 de diciembre en Copenhague (Dinamarca) a la 15ª Conferencia de las Partes de la Convención de la ONU sobre Cambio Climático (COP15) que debe, en principio, generar el acuerdo mundial de reducción de emisiones de dióxido de carbono. Este acuerdo es el nuevo texto que debe sustituir al Protocolo de Kioto a partir de 2013 para hacer frente al calentamiento global.

El preocupante tema del cambio climático, que hasta no hace muchos años nos parecía algo que la humanidad tendría que enfrentar quizás a mediados del presente siglo o más tarde, se ha vuelto de acuciante actualidad. Según la Organización Meteorológica Mundial (OMM), organismo de la ONU del cual participan 189 países, el año 2009 terminará probablemente como el quinto año más cálido desde que, en 1850, comenzaron las mediciones de temperatura. Además la OMM destaca que la década 2000-2009 es la más cálida desde que hay registros, incluso por encima de la década de los 90. El secretario general de la OMM, Michel Jarraud, en un reportaje concedido al diario El País (España) ha expresado que "si se comparan los datos de los que hay registros con las reconstrucciones del clima pasado, mundialmente estamos en el periodo más cálido en los últimos 2000 años. La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera es la mayor en 850.000 años, según los datos recogidos de muestras de hielo, explica Jarraud. Por otra parte, la concentración atmosférica de metano, otro gas de efecto invernadero, también ha vuelto a crecer en última década. A pesar que no cabe duda que el calentamiento global es un grave problema del presente. Hay muchas personas que, o bien son desaprensivos o bien privilegian



intereses particulares por encima del bien común. Hemos visto en la prensa de los últimos días una información, sospechosamente oportuna, que ilustra sobre una lucha despiadada entre convencidos y negadores de la influencia humana en el problema del calentamiento. La información, en algunos medios, se sesga hacia el lado antiambientalista al mencionar falsificaciones de datos por parte de los defensores del medio ambiente. Es lamentable por lo que está en juego, pero ya conocemos la actividad de sectores que consiguen hacer prevalecer intereses sectoriales de corto plazo aunque detrás de su actividad de hoy quede sólo un desierto mañana.

La comunidad científica, en su totalidad, no debería permanecer ni ajena ni silenciosa ante el peligro que conlleva el cambio climático generado por la acción humana.

Este es el último número del 2009, queremos aprovechar la oportunidad para desear, a toda la comunidad de la Ciencia de Materiales, muchas felicidades y muy buen año 2010 que, por otra parte, es gran de festejo por ser el bicentenario de nuestra patria.

*Carlos Schvezov
Co-editor*

*Ricardo Romero
Editor*



CARACTERIZACION TECNOLOGICA DE MATERIALES EMPLEADOS EN CONSTRUCCIONES HISTORICAS

Traversa, Luis P.

LEMIT, Avda. 52 entre 121 y 122 – 1900, La Plata, Argentina – T.E. (0221) 483 1141/44

E-mail: direccion@lemit.gov.ar

RESUMEN

Los materiales empleados en la construcción experimentan durante su vida en servicio procesos de deterioro por efectos físicos, químicos o reacciones físico-químicas cuando están en contacto con diferentes agentes agresivos o por el crecimiento de microorganismos, en particular algas en sectores húmedos y sombríos y/o líquenes o plantas mayores, por ejemplo helechos

En este trabajo se presentan investigaciones y estudios realizados en el LEMIT sobre distintos materiales empleados en construcciones de valor

patrimonial, en particular, se analizan morteros internos y externos, tejas y materiales de revestimiento (cerámicos, pinturas y papel), estudios que fueron realizados para su caracterización tecnológica. En todos los casos, se informan las técnicas de caracterización mecánica, física y química empleadas para su evaluación. En algunas ocasiones, se realizan estudios de difracción por rayos X, microscopia electrónica de barrido (SEM), cortes petrográficos, análisis con lupa microscópica y microscopio petrográfico.

MORTEROS DE REVESTIMIENTO

- Materiales componentes

Sobre morteros correspondientes a construcciones de valor histórico en proceso de restauración, se ha determinado la composición mediante análisis químicos cuantitativos y las características mineralógicas de las arenas por microscopia óptica. En todos los casos se trata de obtener información para ejecutar morteros de reparación con características similares, en lo que respecta al agregado fino y a las proporciones material ligante-material inerte, lo cual permite lograr un material de similar coloración y textura. Además, en algunos casos se han empleado técnicas para determinar coloración y rugosidad superficial.

Para determinar las proporciones, se cuantifica el contenido de residuo insoluble, SiO₂, CaO y CO₂. Además, se evalúan, para calificar tecnológicamente a los morteros, la absorción de agua a 24 hs. (Abs.) y densidad saturada y superficie seca (D_{ss}). En la Tabla 1 se detallan, a modo de ejemplo, estudios efectuados sobre morteros correspondientes a una iglesia de fines del siglo XIX, expuestos durante su vida en servicio a una atmósfera rural con alto contenido de humedad por su proximidad a un curso de agua (Construcción 1). A partir de los resultados del análisis químico se estima la composición de los morteros para disponer de una dosificación aproximada para su empleo en reparaciones o restauración, la cual deberá ser definida

mediante pruebas experimentales. En el residuo insoluble se detecta al microscopio óptico la presencia de polvo de ladrillo, incorporado para dar

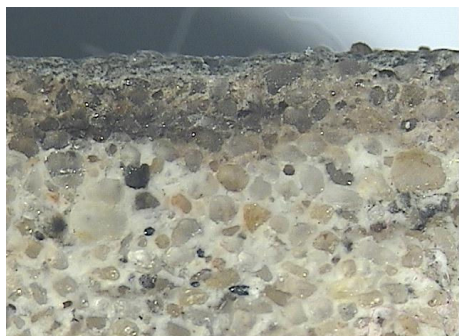
plasticidad a la mezcla, técnica muy empleada en la etapa de construcción del edificio, lo cual se confirma por el elevado tenor de la absorción de agua.

TABLA 1. Características físico-químicas de morteros y dosificación

Características	Construcción 1	Construcción 2
Residuo insoluble (%)	78.5	66,5
Oxido de Sílice (SiO ₂) (%)	1.3	3.3
Oxido de Calcio (CaO) (%)	10.8	10.2
Anhídrido Carbónico (CO ₂) (%)	7.6	19.0
Abs. 24 hs. (%)	15.2	4.7
Dsss	2.7	2.6
Dosificación (en peso)	1:4	0.5:1:3.5

En el caso de un edificio de principios del siglo XX (Construcción 2) ubicada en un ambiente urbano se ha determinado que el mortero había sido ejecutado con una mezcla de arena silíceo y cal, con un refuerzo de cemento pórtland, ya que el ligante cálcico, de acuerdo al análisis químico realizado, no se encuentra totalmente carbonatado y el porcentaje de sílice puede atribuirse, entonces, en parte al cemento pórtland.

En el corte petrográfico realizado, se observan, en la matriz del mortero externo, pequeñas partículas opacas de color negro, distribuidas homogéneamente en toda la masa, que puede ser atribuido a la incorporación de algún tipo de pigmento. De acuerdo a lo observado podría corresponder a un material carbonoso como el “negro de humo”, empleado habitualmente para dar tonalidad a tintas, pinturas, etc.



Microfotografía de la muestra de revoco. Se visualiza el mortero externo y el interno adheridos entre si, con una marcada diferencia en la tonalidad



Microfotografía del corte petrográfico, se observa la interfase de ambos morteros

La identificación mineralógica de las arenas tiende a determinar posibles procedencias y, especialmente, si las

mismas son naturales o de trituración y si tienen incorporación intencional de constituyentes minerales para dar color

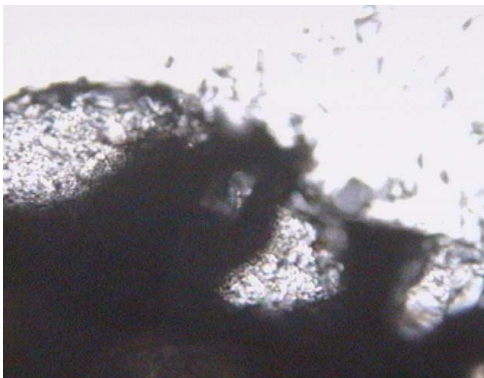
y/o textura. En la mayoría de los casos evaluados, las arenas son silíceas del Río Paraná o sílico feldespáticas del Río Uruguay. En algunas situaciones se ha detectado la presencia de valvas marinas, situación que puede atribuirse al empleo de arenas de mar o a la incorporación

intencional de conchillas trituradas, obtenidas de depósitos del Platense, ampliamente distribuidos en la zona ribereña del Río de La Plata desde las proximidades del arroyo El Gato hasta Magdalena y Bahía Blanca.

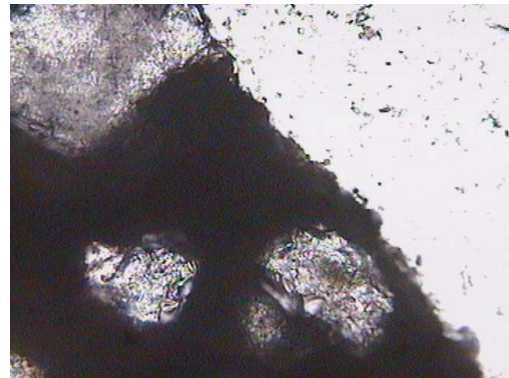
Limpieza

En lo que respecta a la limpieza de los morteros, la técnica más empleada para eliminar los depósitos biológicos y la suciedad, es el hidrolavado. En algunas experiencias realizadas sobre morteros no colonizados, se observó que el hidrolavado a una presión de 100 bar no provoca efectos deletéreos. En cambio, en una muestra colonizada por líquenes de la

especie *Caloplaca citrina* lavada a 80 bar se apreciaban algunas pequeñas estrías donde había impactado el chorro de agua. También, se notó que el agregado fino se desprende con facilidad ya que el ácido oxálico secretado por el líquen ha solubilizado los compuestos cementantes alterando la superficie.



Mortero colonizado hidrolavado a 80 bar



Mortero no colonizado hidrolavado a 100 bar

En el corte delgado del mortero colonizado e hidrolavado, se nota la presencia de irregularidades en la superficie, debido a que las partículas de agregado fino quedan expuestas, sin material cementíceo que las rodee. Por el contrario, en la muestra no colonizada e hidrolavada a 100 bar, la superficie se mantiene intacta observándose que los agregados están englobados en material cementíceo.

Como conclusión puede platearse que en los edificios y monumentos hidrolavados se observa que son rápidamente recolonizados. Además, el hidrolavado es bien tolerado por los morteros cementíceos sin colonizar, pero provoca abrasión, pérdida de material y aumento de la rugosidad superficial en los colonizados por líquenes.

TEJAS CERÁMICAS

En los estudios para caracterizar tejas pertenecientes a construcciones de valor histórico, se determinan sus características dimensionales, físico-químicas y, en algunos casos, se realizan experiencias sobre las técnicas de limpieza más convenientes para eliminar la colonización líquénica que pueden presentar un desarrollo significativo.

En la Tabla 2 se informa la absorción de agua a 24 hs (Abs), la densidad saturada superficie seca (Dsss)

y el pH, valor que indica la predisposición de la teja para ser colonizada. En el caso de pH elevados, como por ejemplo los morteros de cemento pórtland, es necesario su carbonatación para que el líquen pueda fijarse. Sobre tejas colonizadas por la especie Xanthoparmelia Microspora, se determinó el nivel de pH por debajo del líquen, obteniéndose un valor de 5. Esta disminución debe ser atribuida al líquen que en su proceso de crecimiento y fijación secreta ácido oxálico.

TABLA 2: Características Físico-Químicas.

EDIFICIO	AÑO	TEJA MODELO	Abs.(%)	Dsss	pH
Escuela, Atalaya	1895	francesa	12.9	2.0	6-7
Iglesia San José Obrero, Berisso	1948	Colonial	14.2	2.0	7



Iglesia San José Obrero (Berisso)



Escuela (Atalaya)



Teja colonizada por el líquen *Xanthoparmelia Microspora*



Forma de fijación del líquen sobre la superficie de la teja

Las experiencias realizadas en laboratorio muestran que para eliminar los líquenes de la especie *Xanthoparmelia Microspora* (müll. arg. hale) que colonizan tejas cerámicas, la técnica más efectiva de limpieza consiste en desprenderlos manualmente, o mediante el empleo de espátulas, y luego realizar un hidrolavado a una presión no superior a 100 bar, complementada con un cepillado manual con una solución de agua con un 10% de hipoclorito de sodio. La utilización del hipoclorito de sodio en el lavado final, además de favorecer la limpieza, evita una recolonización líquénica por el efecto biocida que posee dicho producto. El hidrolavado sin la utilización del hipoclorito de sodio no resulta conveniente ya que los soredios del líquen se desprenden con facilidad con el agua, por lo cual pueden volver a colonizar rápidamente otros sectores próximos al lugar sometido al proceso de limpieza.

REVESTIMIENTOS CERÁMICOS

Muchas de las construcciones de valor histórico presentan revestimientos cerámicos, en especial las cúpulas de iglesias o las habitaciones de servicios de las estancias en la Provincia de Buenos Aires. Algunos de los revestimientos son identificados como mayólicas de Pas de Calais, en las que se observa un fondo de

Los estudios y observaciones realizadas al microscopio indican que el líquen *Xanthoparmelia Microspora* (müll. arg. hale) durante el proceso de colonización, origina una leve alteración superficial de la teja, atribuida al proceso de fijación. Como conclusión de las investigaciones realizadas surge que la colonización de tejas cerámicas, en particular por líquenes de la especie *Xanthoparmelia Microspora* (müll. arg. hale), no parece estar vinculada directamente con la composición química del sustrato ni con la porosidad superficial de las tejas, ya que los sectores colonizados y no colonizados presentan características similares.

La situación antes mencionada confirmaría que la colonización biológica líquénica parece estar más vinculada a los factores ambientales, principalmente a los niveles de humedad relativa del ambiente y a la contaminación atmosférica.

color blanco rosado, con figuras pintadas en un tono azulado con sus bordes esfumados y algunos detalles de color negro-azulado con bordes bien definidos.

No existe información muy precisa acerca de cuándo empiezan a utilizarse los revestimientos cerámicos en Buenos

Aires. Se ha afirmado que, posiblemente, no existiera el azulejo en tiempos de la colonia, siendo una excepción los descubiertos en la Iglesia del Pilar, de procedencia española. Sin embargo a mediados del siglo XIX es frecuente el empleo de mayólicas, de origen francés, provenientes de Desvres, en el Pas de Calais, y de Aubagne, en las Bocas del Ródano. Argentina y Uruguay en América y Argel en África son las regiones que

realizaron las mayores importaciones desde Desvres, utilizándose para decorar las viviendas y las torres y cúpulas de catedrales e iglesias.

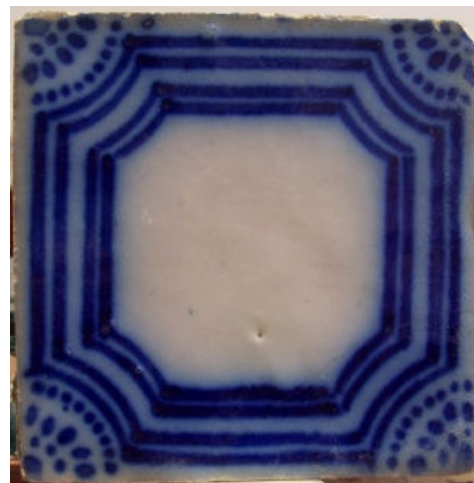
En los revestimientos cerámicos se determinan las dimensiones (lado y espesor), la absorción de agua por inmersión durante 24 hs. (Abs.) y la densidad saturada y superficie seca (Dsss). (Ver Tabla 3).

TABLA 3: Dimensiones, Absorción de agua y Densidad saturada y superficie seca

Procedencia	Dimensiones (mm)		Abs. (%)	Dsss
	l	e		
Convento San Carlos	108.7	8.5	12.0	2.1
Iglesia Maria Magdalena	110	8.0	14.5	2.1
Estancia Santa Rita	153	10.0	16.0	2.1



Revestimiento Monasterio San Carlos
(Pcia. de Santa Fe)



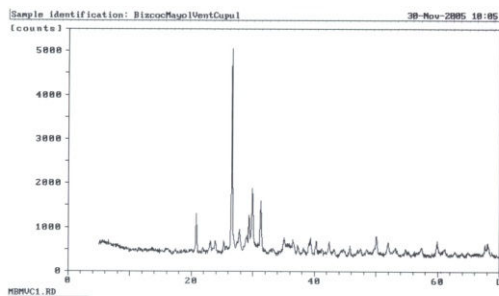
Iglesia de Magdalena
(Pcia. de Buenos Aires)



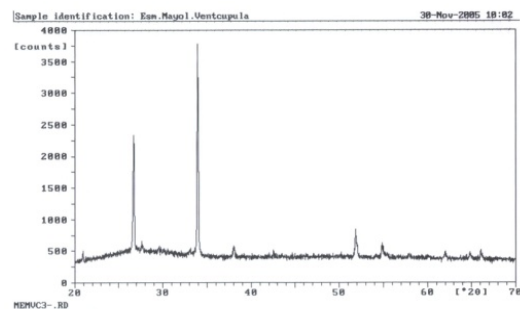
Vivienda Principal Estancia Santa Rita (Punta Indio). Detalle del cerámico de revestimiento.

Sobre una de las mayólicas de Pas de Calais, mediante Difracción por Rayos X, se determinó la composición del bizcocho, identificándose los componentes del esmaltado. En el bizcocho se observa mayoritariamente la presencia de cuarzo (αSiO_2), con feldespato sódico-cálcico (Na, Ca), Al (Si, Al) 3O_8 , calcita (CaCO_3) y piroxeno $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ - $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Además,

aparecen picos que se podrían asimilar a minerales sulfatados complejos. El esmalte corresponde mayoritariamente a cassiterita (SnO_2) con algo de cuarzo y podría contener trazos de cristobalita. Los estudios de absorción atómica realizados indican que los colores azul y negro-azulado empleados en las pinturas corresponden a óxido de cobalto.



Difractograma del bizcocho de la mayólica



Difractograma del Esmalte de la mayólica

PINTURAS

En algunos casos especiales, cuando se reparan o restauran construcciones de valor histórico es de interés conocer el tipo y las características de las pinturas empleadas en los muros, elementos de madera, etc. Para

determinar la composición química se procede a extraer muestras representativas. Sobre las mismas se efectúa un análisis preliminar para determinar el método de separación de los componentes orgánicos de los

inorgánicos. Después de este análisis, y basados en el tipo de material encontrado se efectúa un análisis espectrofotométrico de infrarrojo según el caso:

- I. Para los materiales inorgánicos se utiliza la técnica de “pastilla”, utilizando KBr como material soporte.
- II. Para los casos de materiales orgánicos con posibilidad de formar película, se opta por la técnica de “film”, sobre ventana de transmisión.
- III. En muestra muy escasa, se utiliza la técnica ATR (de reflexión total atenuada) sobre soporte de ZnSe o Germanio.

En todos los casos se emplea un espectrofotómetro con transformada de Fourier, como unidad de ATR. A modo de ejemplo en pinturas correspondientes al Palacio Sansinena (1888) se determinó que la pintura de color amarillo existente sobre los ornamentos fue fabricada a partir de piedra caliza (CaCO_3) hidratada, y el color fijado con algún compuesto graso orgánico, que en este caso particular, por la presencia de caseína en los análisis, indicaría que se usó un derivado de la leche o cuajo. El color amarillo proviene de la mezcla de óxidos de hierro. En la pintura de color dorado, que revestía distintos frisos del salón principal del edificio, no se detectó oro como pigmento colorante, por lo cual, el color dorado se debe a óxidos y sales de estaño.



Palacio Sansinena (Temperley)



Extracción de Muestras

PAPEL DE REVESTIMIENTO

En la Provincia de Buenos Aires, en particular en la zona de Azul y Olavarría existen colonias de Alemanes del Volga. En algunas viviendas de la Colonia Hinojo, construidas cerca de 1880, se emplearon como revestimiento

en las habitaciones papeles pintados a mano. En la lámina exterior se procedió a determinar la composición química de los distintos compuestos orgánicos e inorgánicos, formadores de las pinturas empleadas. Se encontró en los distintos

motivos que conforman el diseño: minio (óxido de plomo) en el color anaranjado,

una sal de cromo en el color azul y como ligante de base aceite de linaza.



Papel de revestimiento. Colonia Hinojo

PLACAS EJECUTADAS EN YESO

La envolvente muraria del patio nazarí, en la casa del suegro de fundador de la Ciudad de La Plata, ha sido recubierta con placas de yeso, productos de su colado en moldes de distintas dimensiones y adheridas (sin mortero de revestimiento) por medio de una mezcla de argamasa que, en algunos casos, puede tener un refuerzo metálico para

incrementar la adherencia. Las uniones entre placas se cubren con pequeñas piezas en forma de medallones y con una capa de imprimación blanca para unificar la terminación.

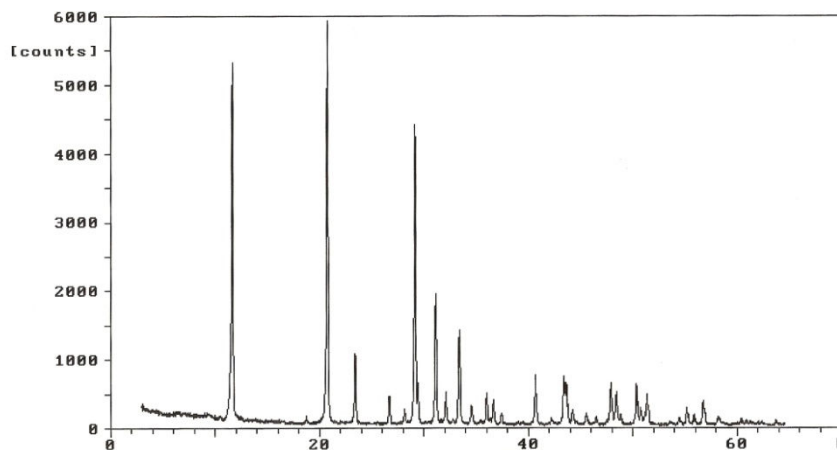
Esta imprimación posiblemente está compuesta por una aguada de yeso y algún tipo de aglutinante orgánico.



Vista del Patio Nazarí de la Casa Arana. La Plata, y detalle de placas de revestimiento

Las placas, ubicadas a fines del siglo XIX, presentan un alto grado de deterioro debido, fundamentalmente, a la humedad ascendente: se observan desprendimientos, manchas de humedad, degradación superficial y eflorescencias. Asimismo, registran algunas fisuras y movimientos en las juntas de las placas que llegan al cielorraso, patología que puede ser adjudicada al movimiento diferencial del suelo de fundación de los muros de mampostería sobre los que se encuentran adheridos.

El material empleado en las placas y columnas fue estudiado mediante Difracción por Rayos X. Los ensayos indican que corresponde, mayoritariamente, en su fase cristalina a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Además, podría contener calcita (CaCO_3) solapada con el pico de 3,06 Å del yeso. En menor proporción contiene cuarzo (αSiO_2). Existen otros picos de muy baja intensidad no identificables en 13,9 – 9,4 – 8,44.



Diffractograma 1

ROCAS ORNAMENTALES

Un gran número de bienes patrimoniales (obras de arte, edificios y monumentos) están contruidos y/o revestidos por diferentes tipos de rocas que según su variedad y calidad definen y condicionan su durabilidad. En una estancia de alto valor histórico que data de fines del siglo XIX se efectuaron estudios sobre columnas y bases de columnas, que constituyen un mirador del río, al cual converge la calle principal del parque diseñado por el Arq. Charles Thays, y sobre diferentes estatuas

ubicadas en el citado parque, en particular sobre los Angeles Custodios.

En el mirador que da al Río de La Plata, las columnas de sección circular y de 2.15 m de altura, presentan patologías de corrosión y fracturas que afectan su estabilidad.

La roca empleada corresponde a una única pieza torneada de origen metamórfico metasomático, formada a partir de la hidratación de rocas ígneas

máficas-ultramáficas. Se la clasifica como una serpentinita, con abundantes venillas finas con diseños irregulares de calcita, que se constituyen en potenciales planos de debilidad. Si bien en el país se conocen afloramientos de rocas serpentínicas, en Sierras Pampeanas, Precordillera y Cordillera Frontal, las características composicionales y estructurales indican que las utilizadas en el mirador no son originarias del país.

Los asientos de columnas están elaborados con mármol de Carrara, de color blanco y tamaño de grano fino a muy fino, formado en su totalidad por cristales de calcita. La muestra posee un peso específico de 2.80, dureza 3 y una baja absorción de agua, del orden de 0.5 %. Se la observa compacta, sin signos de alteración superficial. No se han

individualizado rocas de características similares en el país, ya que los yacimientos de mármoles blancos, a veces con tonalidades rosadas, de la provincia de Córdoba, presentan tamaño de grano relativamente más grueso (mediano).

El Angel Custodio ubicado en el portal del cementerio de Azul fue ejecutado en un material de color blanco a amarillento claro, textura granuda inequigranular, compuesta esencialmente por calcita, con tamaños máximos de 0.65 mm, en una matriz cuyo tamaño de grano promedio oscila entre 0.02 y 0.05 mm. La muestra estudiada corresponde a un material carbonático de origen artificial, con un peso específico de 2.70 y absorción de agua de 5.7 %.



Portal de Cementerio, Localidad de Azul (Pcia de Buenos Aires).
Diseño y Construcción, Arq. F. Salamone

También, fueron identificadas mineralógicamente las placas del revestimiento del mencionado cuyo diseño y construcción corresponde al Ing. Arq. Francisco Salamone. Los estudios petrográficos realizados indican que las placas de revestimiento de la sigla RIP

corresponden a una roca sedimentaria, de tipo carbonática, de color gris oscuro a negro, con un tamaño de grano fino a muy fino (subesparítico a micrítico); petrográficamente corresponde a una caliza compacta, estratificada, con estructura maciza. En algunos casos, se

observan improntas semicirculares, correspondientes a valvas de moluscos marinos y planos de diaclasas tapizados por calcita y óxidos de hierro. Las canteras de estas rocas, que actualmente

se encuentran en explotación, se ubican en las Sierras Septentrionales de la Provincia Buenos Aires, en las proximidades de la localidad de Azul.

PIEZAS Y ELEMENTOS METÁLICOS

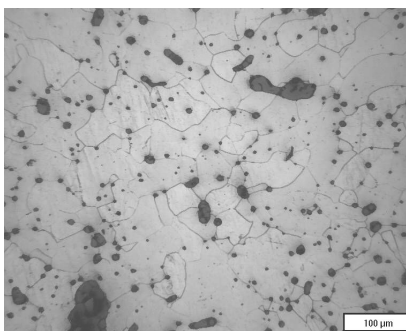
Se han realizado estudios metalográficos con el fin de calificar el material para una posible datación de piezas y elementos metálicos, ya que existen en determinados periodos de tiempo cambios tecnológicos en la fabricación del hierro que se pueden detectar en los citados estudios.

El hierro primario se obtiene a partir del mineral que se encuentra en la naturaleza (óxido de hierro con óxido de silicio [$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$]), que luego es procesado para obtener el hierro trabajado. Este último proceso ha ido variando con el tiempo, de acuerdo a la tecnología del calor disponible. En un principio, el hierro primario era calentado a una temperatura de 700 - 800°C y en estas condiciones la masa metálica era sometida a golpes de martillo, presentando una estructura ferrítica con inclusiones diseminadas. Este proceso se

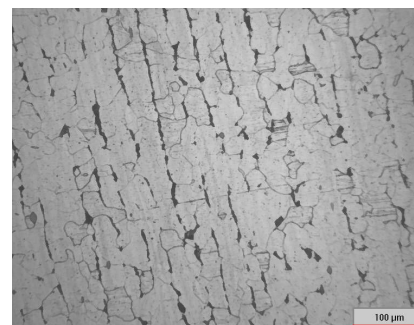
conoce con el nombre de prepudelado o forja catalana.

Durante el siglo XVIII, con el avance de la tecnología, se alcanzan mayores temperaturas, lográndose la fusión del hierro. Sin embargo, el sobrecalentamiento no era suficiente para lograr la decantación y escorificación de los óxidos. La masa era sometida a agitación o batido con espátulas de madera húmeda, obteniéndose un material con menor contenido de inclusiones que en el proceso precedente.

En este proceso la sílice se recombina formando silicatos, que al tener mayor ductilidad, acompañan la deformación del metal durante el posterior trabajado en caliente, apareciendo en forma de bandas intergranulares; el hierro se conoce con el nombre de hierro pudelado.



Microfotografía de hierro prepudelado o forja catalana (Elemento metálico, Fuerte Barragán, Ensenada)



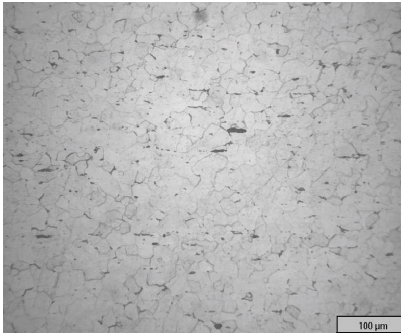
Microfotografía de hierro pudelado (Clavo de sección rectangular, Vivienda, Buenos Aires)

Durante la segunda mitad del siglo XIX, el desarrollo de los hornos Bessmer-

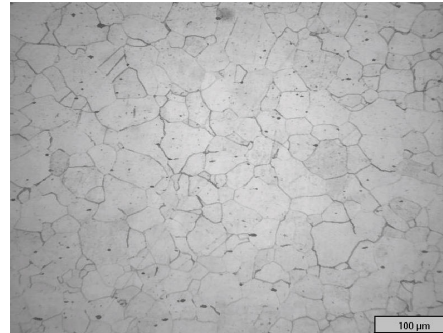
Thomas y Siemens-Martin, permitieron efectuar el proceso de afino del hierro en

estado líquido con un sobrecalentamiento suficiente, como para facilitar la decantación de los óxidos, obteniéndose aceros con menor contenido inclusionario, y conocidos como aceros modernos, utilizados durante buena parte del siglo

XX. En la segunda mitad del siglo XX, los procesos de aceración secundaria y metalurgia de cuchara, permitieron la obtención de nuevos tipos de aceros con muy bajo contenido inclusionario.



Microfotografía de acero con menor contenido inclusionario



Microfotografía de acero con muy bajo contenido inclusionario

Se estudiaron distintos objetos metálicos para caracterizar tecnológicamente el material empleado. Una de las piezas estudiada corresponde a un clavo de antigua data muestreado en una construcción de interés histórico en la Ciudad de Buenos Aires, el cual se encontraba afectado por corrosión. La

parte metálica ensayada corresponde a la zona central de la espiga, presentando un estructura ferrítica, con granos grandes y bordes de grano fino y con presencia de macro inclusiones, características que indican que la pieza fue fabricada con un acero elaborado por el método de pudelado.



Clavo de sección rectangular afectado por corrosión

Sobre pequeñas piezas metálicas (gancho, trozo de cadena, etc.) encontradas en sitios históricos correspondientes a los siglos XVIII y XIX y que poseían un alto grado de corrosión, se realizó una limpieza electroquímica. La técnica empleada es la denominada limpieza catódica, en la cual en un corto

tiempo se origina un proceso inverso al de la corrosión. De las experiencias realizadas surge que la técnica de limpieza puede ser aplicada sin inconvenientes en piezas pequeñas y de formas simples, dependiendo los resultados del grado de alteración del elemento.



Trozo de cadena alterado por corrosión y luego de la limpieza catódica

CONSIDERACIONES FINALES

Las investigaciones y los estudios realizados a lo largo de los últimos años en el LEMIT, sobre materiales de interés histórico (morteros, revestimientos cerámicos, pinturas, etc.) permiten disponer de conocimientos sobre las características tecnológicas de los mismos para su aplicación en tareas de restauración, conservación y/o refuncionalización de edificios y construcciones que presentan un alto

valor histórico. También, se han evaluado distintas técnicas de limpieza y sus consecuencias sobre el material sometido a este tratamiento.

Debe mencionarse, por último, que las investigaciones y los trabajos interdisciplinarios son la herramienta necesaria para abordar los estudios integrales que permitan la restauración y conservación del patrimonio.

REFERENCIAS

- [1] “Caracterización de ladrillos cerámicos y mezclas de asiento empleados en muros del sitio próximo a la Iglesia de San Miguel (Plaza Arlt), Capital Federal”. Traversa, Luis P., Bidegain, Juan C., Flosi, Pedro M. Primer Congreso Nacional de Arqueología Histórica, Mendoza, Argentina, 2000.
- [2] “Estudios de las Pinturas Históricas de la Casa Rosada”. S. S. Zicarelli, R. H. Perez y A. R. Di Sarli. I Jornada Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio, LEMIT, 2002.
- [3] “Estudios Tecnológicos sobre Revoques Exteriores del Museo y Archivo Histórico Municipal. Cabildo Montevideo”. Jorge. D. Sota, Raúl Perez. Y

Osvaldo Otero. I Jornada Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio, LEMIT, 2002.

- [4] “Restauración electroquímica y caracterización de piezas arqueológicas”. Traversa, L, Vetere, R. y Russo, H. Primer Congreso Nacional de Arqueología Histórica, Mendoza, Argentina, 2000.

- [5] “Estudio técnico-económico para la restauración y puesta en valor de la Estación Central Hidráulica del Puerto La Plata”. Traversa, L.P. III Jornada Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio, LEMIT, 2004.

- [6] “Certificación de autenticidad de materiales y tecnologías empleadas en



obras patrimoniales del siglo XVIII al XX". Traversa Luis P., Alvarez Martini Carlos, López Elida M, I Jornadas del MERCOSUR y II Jornadas Bonaerenses sobre el Patrimonio Cultural y Vida Cotidiana, 2004.

[7] "Recursos Minerales y Rocas de Aplicación de la Provincia de Buenos Aires". Angelleli, J. R. Villa y J. M. Suriano. LEMIT, Anales, Serie II, 1973.

[8] "Restauración Electroquímica y Restauración de Piezas de Hierro de

Interes Arqueológico.". Luís P. Traversa, José L. Sarutti, Osvaldo Otero y Néstor H. Russo. Séptimo Encuentro de Historia Regional del Sur Santafesino y Norte Bonaerense, 2003.

[9] "Restauración y Estudio de Piezas de Hierro, Elaborada entre los siglo XVII y XVIII". Luís P. Traversa, José L. Sarutti, J. L. Vetere y L. Terminillo. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Bariloche, Argentina, 2000.



APLICACIÓN DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA CuAlBe EN AMORTIGUAMIENTO PASIVO DE ESTRUCTURAS CIVILES

Susana Montecinos, Adela Cuniberti

Instituto de Física de Materiales Tandil, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) Tandil, Argentina
CONICET, Argentina
E-Mail: dmonteci@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de una aleación policristalina β Cu-11.41Al-0.50Be (%p), en vista a su potencial utilización como amortiguador pasivo de energía sísmica. La aleación estudiada exhibe el efecto pseudoelástico dentro del rango de temperaturas usualmente utilizadas para aplicaciones sísmicas, entre 278 K y 308 K, pudiendo obtenerse altas capacidades de recuperación de la deformación. Se realizó un cuidadoso estudio de la influencia de distintos parámetros, tales como tamaño de grano, deformación aplicada, estado de tensiones, número de ciclos y frecuencia de ciclado, temperatura y tiempo de envejecimiento previo, sobre la capacidad de amortiguamiento del material. La aleación estudiada presenta altas capacidades de amortiguamiento, con valores muy próximos a aquellos reportados en aleaciones Ni-Ti bajo similares condiciones, y mayores rangos de estabilidad de la fase β respecto a otras aleaciones con memoria de forma base cobre. Por estas razones el uso de aleaciones Cu-Al-Be se muestra muy promisorio para este tipo de aplicaciones.

ABSTRACT

The behavior of a β Cu-11.41Al-0.5Be (%wt.) polycrystalline alloy was studied, in view of its potential use as a passive damper of seismic energy. The studied alloy exhibits the pseudoelastic effect within the range of temperatures usually used for seismic applications, between 278 K and 308 K, and high strain recovery capacities can be obtained. A careful study about the influence of various parameters, such as grain size, applied strain, state of stress, number of cycles and cycling frequency, temperature, and previous aging time, on the damping capacity of this alloy was done. The studied alloy presents high damping capacities with values near to those reported for Ni-Ti alloys under similar conditions, and higher stability ranges of the β phase respect to others Cu-based shape memory alloys. For all these reasons, the use of Cu-Al-Be alloys is highly promising for such applications.

INTRODUCCIÓN

Dispositivos especiales para el control pasivo de vibraciones pueden mejorar significativamente el comportamiento de sistemas estructurales sometidos a movimientos sísmicos. Varios tipos de dispositivos sísmicos están disponibles hoy en día. Sin embargo, las tecnologías actuales presentan algunas limitaciones en relación al envejecimiento y durabilidad, confiabilidad en el largo plazo, sustitución después de fuertes movimientos sísmicos y dependencia del comportamiento mecánico con la temperatura.

Las aleaciones con memoria de forma (Shape Memory Alloys, SMA) tienen el potencial de eliminar la mayoría de las limitaciones que presentan las tecnologías actuales, debido a su extraordinaria resistencia a la fatiga, pseudoelasticidad y estabilidad de sus características.

El efecto pseudoelástico (PE) es una propiedad que exhiben algunas SMA, dentro de cierto rango de composiciones, por el cual el material en fase β transforma a fase martensita (transformación martensítica, MT) mediante la aplicación de tensión mecánica. En la Figura 1 se esquematiza un ciclo

tensión-deformación (σ - ϵ), para un policristal β sometido a tracción. Al comienzo se observa una zona lineal que corresponde al rango elástico de β , la desviación de la linealidad está asociada con el comienzo de la transformación de β a martensita. La tensión correspondiente al inicio de la transformación se denomina σ_s . Al remover la carga ocurre la retransformación de martensita a β , produciendo un ciclo cerrado, donde la deformación es recuperada. Estos ciclos exhiben histéresis en tensión, la que está asociada a disipación de energía mecánica en calor. La cantidad de energía disipada puede ser estimada como el área encerrada por el ciclo a partir del gráfico σ - ϵ , ΔW [1]. Para evaluar la capacidad de disipación de energía del material bajo distintas condiciones se puede utilizar la capacidad específica de amortiguamiento, SDC (Specific Damping Capacity), que compara la energía disipada en un ciclo con la energía aplicada ($\Delta W+W$) [1, 2]:

$$SDC = \frac{\Delta W}{(\Delta W + W)} \quad (1)$$

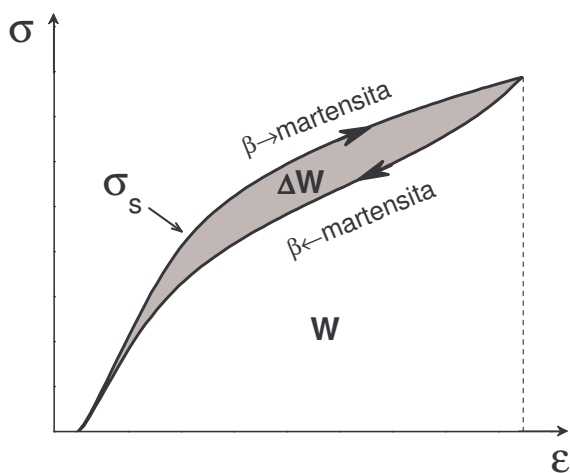


Figura 1. Esquema de un ciclo PE tensión-deformación, para la transformación $\beta \leftrightarrow$ martensita de una muestra policristalina.

La alta capacidad de amortiguamiento de este tipo de aleaciones está relacionada con el movimiento histérico de las interfases. Muchos sistemas de aleaciones exhiben una transformación martensítica termoelástica. Las aleaciones más estudiadas son aquellas en base a Ni-Ti, Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni. Se han

realizado varias investigaciones en relación a la alta capacidad de amortiguamiento de las SMA y las aplicaciones propuestas asociadas a esta propiedad, ya sea en su estado inicial de martensita o β [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

Con el propósito de explorar los potenciales usos de las SMA en protección sísmica, el diseño y manufactura de dispositivos en base a este tipo de aleaciones, y poder evaluar el comportamiento de los dispositivos y sistemas estructurales, la Comisión Europea dentro del Programa BRITE-EURAM financió un proyecto específico de investigación denominado MANSIDE (Memory Alloys for New Seismic Isolation and Energy Dissipation Devices) en 1996. Este proyecto estudió el efecto de varias SMA, incluyendo Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Fe-Mn, Mn-Cu y Ni-Ti-Nb. A partir de este estudio se encontró que entre las aleaciones estudiadas, la de Ni-Ti es la aleación más apropiada para este tipo de aplicación, debido a su excelente comportamiento PE, altas deformaciones recuperables y excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, cabe mencionar, que las aleaciones Ni-Ti poseen altos costos y complejidades en su fabricación. Por otra parte, las aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni exhiben mayores amortiguamientos dentro de un muy limitado rango de temperaturas, mientras que Fe-Mn y Mn-Cu no exhiben el comportamiento PE [9].

En el marco del proyecto MANSIDE, y a partir de una revisión bibliográfica sobre las propiedades de varias SMA, se reportó una serie de sugerencias referidas a los prerequisites que estos materiales debieran satisfacer para poder ser efectivamente usados en dispositivos de protección sísmica [10]:

1. Alta resistencia a la fatiga.
2. Baja sensibilidad a la temperatura en el rango de 278 K – 308 K para construcciones y 268 K – 318 K para puentes.
3. Baja sensibilidad a la velocidad de deformación o a la frecuencia para vibraciones sinusoidales, en el rango de 0.4 a 1 Hz, para aislamiento sísmico y de 1 a 10 Hz para disipación de energía.
4. Estabilidad del comportamiento cíclico.
5. Bajos efectos de degradación del material por acción del medio ambiente.

Para que una aplicación comercial basada en un dispositivo de SMA sea viable, se debe poder garantizar su fiabilidad y ello requiere la reproducibilidad de la transformación, tanto a lo largo del tiempo como con el número de ciclos.

Una extensiva investigación experimental sobre las propiedades de dispositivos sísmicos base Ni-Ti fue llevada a cabo por el proyecto MANSIDE en la Universidad de Basilicata (Italia) y en la Universidad de Leuven (Bélgica) [10]. Los resultados obtenidos muestran que las características de los alambres base Ni-Ti con propiedades PE cumplen con los requerimientos necesarios, señalados anteriormente.

Si bien dentro del marco del proyecto MANSIDE se realizaron diversas investigaciones y estudios a nivel experimental, existen pocos ejemplos conocidos de SMA aplicadas en estructuras y su puesta a prueba bajo condiciones de sismos naturales. Entre éstos puede citarse el proyecto de rehabilitación y reforzamiento de la iglesia de San Giorgio de Trignano, Italia, llevado a cabo por Indirli et al. [9, 11]. Esta iglesia fue sacudida por un movimiento sísmico de magnitud 4.8 en la escala Richter en octubre de 1996, resultando en un daño significativo del campanario. Posterior al terremoto, el campanario fue reforzado usando barras pretensadas de acero conectadas en serie a dispositivos hechos de aleaciones de Ni-Ti que exhiben el efecto PE, los que fueron colocados en las esquinas internas de la torre para aumentar la resistencia de la estructura a la flexión, Figura 2. Los dispositivos, compuestos por 60 alambres de 1 mm de diámetro y 300 mm de largo, fueron anclados a la parte superior e inferior del campanario. El objetivo de su utilización fue reducir la aceleración, limitar la fuerza aplicada a la mampostería bajo 20 kN y lograr altos niveles de disipación de energía en posteriores movimientos sísmicos. El reforzamiento del campanario fue puesto a prueba por un movimiento sísmico que ocurrió en junio del 2000, de magnitud 4.5 en la escala de Richter, resultando exitoso y sin mostrar evidencia de daño de ningún tipo. Un proyecto de similares características fue realizado por Croci y

Castellano et al. [9], en el cual se realizó la rehabilitación y reforzamiento de la Basílica Superior de San Francisco de Assisi, Italia, dañada por un movimiento sísmico ocurrido en septiembre de 1997. Para ello se insertaron 47 dispositivos de Ni-Ti cuyas fuerzas de diseño varían entre 17 kN y 52 kN y los desplazamientos máximos de diseño entre ± 8 mm y ± 25 mm.

Recientemente, los esfuerzos de los investigadores se han extendido hacia el estudio de otras SMA que exhiban el efecto PE, para su potencial utilización en este tipo de aplicaciones. En este trabajo se presenta un cuidadoso análisis del comportamiento de la aleación Cu-Al-Be, para determinar sus potencialidades como amortiguador pasivo de energía sísmica, y establecer las condiciones externas límites en las cuales el material puede ser utilizado.

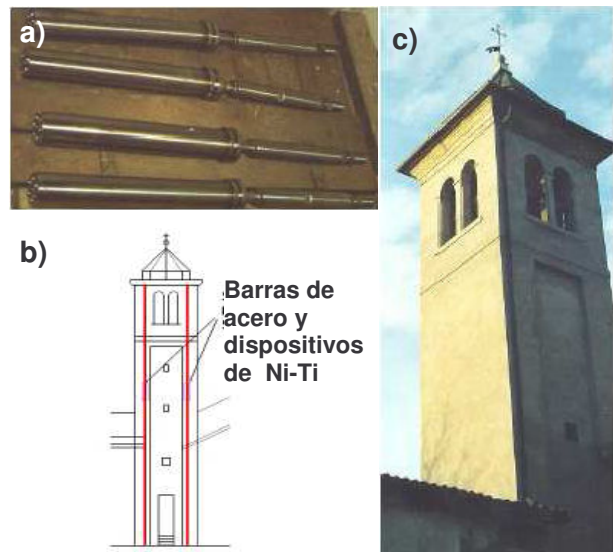


Figura 2. Campanario de la iglesia de San Giorgio: a) dispositivos antes de ser ensamblados; b) esquema de la colocación de los dispositivos; y c) campanario después de la restauración [9, 11].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó una aleación policristalina β Cu-11.41Al-0.50Be (%p), de tipo comercial (Trefimetaux S.A.), consistente en barras cilíndricas de 3.5 y 5 mm de diámetro. La composición fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama para Al y Be. La temperatura M_s fue estimada mediante mediciones de temperatura versus tiempo, obteniendo un valor de 259 K para una muestra con tamaño de grano de 0.7 μ m.

Para los ensayos de compresión se prepararon muestras cilíndricas con relaciones de esbeltez entre longitud y diámetro de ~ 2.8 , mientras que para tracción se prepararon probetas estándar de 3 mm de diámetro útil. Para obtener muestras con diferentes tamaños de grano, éstas fueron mantenidas durante distintos tiempos en un horno resistivo a 1073 K, y templadas en agua a temperatura ambiente. Posteriormente las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico estándar de 1 h a 373 K.

Los ensayos de compresión se realizaron en una máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph DSS-10T-S. Las caras extremas de las probetas fueron lubricadas con grasa Molykote y cubiertas con una fina película de teflón. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos INSTRON 4465. En ambos tipos de ensayo las mediciones de deformación fueron obtenidas directamente a partir del desplazamiento relativo entre mordazas, y fueron realizados a una velocidad de deformación de 1 mm/min (ensayos a otras velocidades se encuentran específicamente indicados). Para realizar ensayos mecánicos a distintas temperaturas, el conjunto línea de carga-probeta fue sumergido en baños termostáticos controlados. La temperatura de las probetas fue monitoreada mediante una termocupla tipo K.

Los tamaños medios de grano fueron determinados utilizando el método de la línea interceptada a partir de micrografías obtenidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Condiciones límites de uso del material

Para que el material exhiba el efecto PE, se requiere que la temperatura de trabajo sea mayor a la temperatura de inicio de la transformación martensítica espontánea, M_s . Sin embargo, se determinó que al aumentar la temperatura de ensayo se necesitan mayores tensiones para inducir la transformación martensítica, Figura 3. Si ésta es muy elevada, comienza a haber una competencia entre el proceso de la transformación y la introducción de deformación plástica.

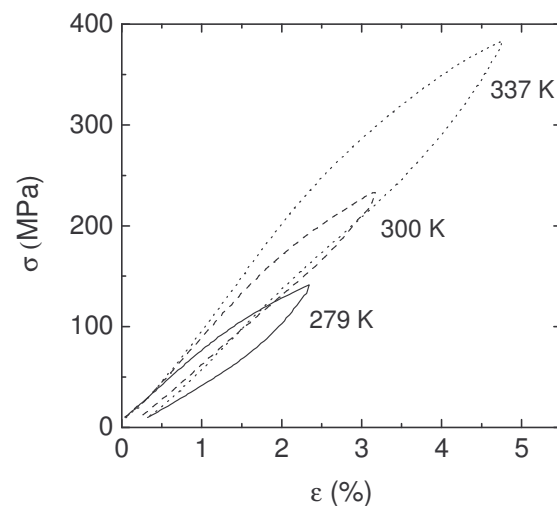


Figura 3. Ciclos PE inducidos por compresión realizados a diferentes temperaturas de ensayo.

Para este tipo de aplicaciones se debe evitar la introducción de deformación plástica, la que corresponde a procesos irreversibles, manifestándose como deformación retenida en la descarga que es no recuperable, e inhibiendo el efecto PE. Además, como se reportó previamente [12], la presencia de deformación plástica en el material dificulta tanto el comienzo como el progreso de la transformación martensítica, produciendo un aumento de σ_s , Figura 4.

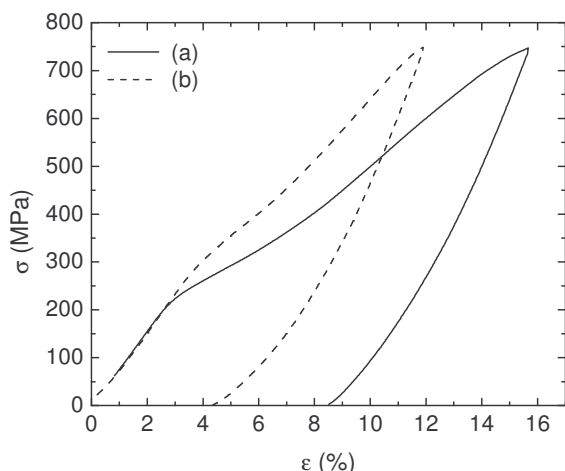


Figura 4. Ciclos PE inducidos por compresión realizados a una muestra inicialmente en fase β (a) y a una muestra en fase β con dislocaciones inducidas por deformación plástica (b).

Resulta entonces, de gran importancia determinar las regiones del espacio tensión-temperatura donde es posible inducir ciclos PE sin presencia de deformación plástica. En la Figura 5 se muestran las regiones donde se puede obtener el efecto PE inducido por compresión para la aleación Cu-Al-Be estudiada, para muestras con tamaño de grano grande (0.7 mm) y relación tamaño de grano/diámetro de la probeta, (d/t) , de alrededor de 0.2. Para su determinación se realizaron las siguientes consideraciones:

1.- La temperatura de trabajo debe ser mayor a M_s , aunque es recomendable trabajar a temperaturas mayores que la temperatura de finalización de la retransformación, A_f , para asegurarse de tener el material en fase β .

2.- Para inducir ciclos PE se deben aplicar tensiones mayores a σ_s , la que es dependiente de la temperatura. Se encontró que, para una muestra con tamaño de grano grande, σ_s aumenta en forma aproximadamente lineal con T , con una pendiente $d\sigma_s/dT$ de 2.5 MPa/K.

3.- La tensión máxima aplicada debe ser menor a la tensión a partir de la cual se introduce deformación plástica en el material. En un trabajo previo se estimó una tensión de fluencia, $\sigma_{fluencia}$, de la fase martensita de alrededor de 600 MPa a temperatura ambiente para esta aleación [12]. Por otra parte, se ha reportado que la tensión de fluencia para la

martensita 18R en Cu-Zn-Al muestra una disminución muy leve para temperaturas menores a 290 K, mientras que a mayores temperaturas ésta aumenta [13]. Suponiendo que la fase martensita 18R en Cu-Al-Be posee un comportamiento similar, se estimó la variación de $\sigma_{fluencia}$ con la temperatura para la aleación estudiada.

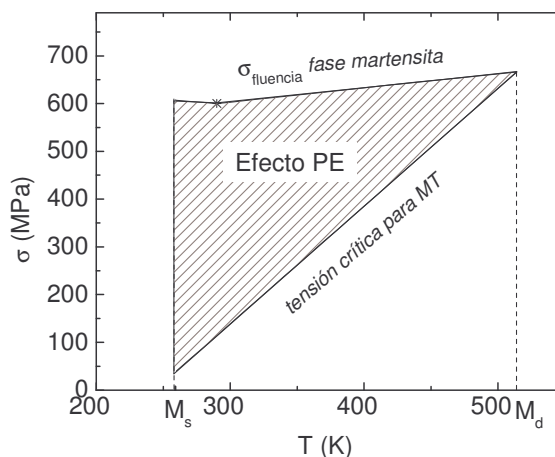


Figura 5. Regiones del espacio tensión-temperatura donde se puede obtener el efecto PE inducido por compresión para la aleación Cu-Al-Be estudiada, con tamaño de grano grande.

Al aumentar la temperatura se produce un fuerte aumento de la tensión crítica para iniciar la MT y un leve aumento de la tensión de fluencia de la fase martensita, disminuyendo el rango de tensiones en el cual se pueden obtener ciclos PE. Existe una temperatura límite a partir de la cual la transformación no puede llevarse a cabo, la cual es comúnmente denominada M_d [14], de alrededor de 514 K. A mayores temperaturas se produciría una competencia entre la MT y la deformación plástica de la fase martensita transformada. El esquema mostrado en la Figura 5 corresponde a una muestra con tamaño de grano grande, pero es importante notar que una disminución en el tamaño de grano produce un aumento tanto en la tensión de fluencia [15] como en la tensión crítica de transformación [16], además de una disminución de M_s , modificando levemente la región aquí determinada.

Para aplicaciones de disipación de energía sísmica, adicionalmente a no inducir deformación irreversible en el material, se

requiere que éste presente un comportamiento PE puro, es decir, que los ciclos sean cerrados y no presenten deformación retenida en la descarga. Esto debido a que en una aplicación dada puede resultar poco práctico calentar el material "in situ" para retransformar la martensita retenida a fase β y que éste vuelva a su forma y dimensiones originales. Para estudiar la evolución de la capacidad de recuperación de la deformación del material en función de la tensión máxima aplicada, se determinó un parámetro de recuperación de la deformación, SR (Strain Recovery):

$$SR = \frac{\epsilon_{app} - \epsilon_{ret}}{\epsilon_{app}} \quad (2)$$

donde ϵ_{app} es la deformación aplicada (descontando la contribución puramente elástica de fase β) y ϵ_{ret} es la deformación retenida en la descarga. Ver Figura 6.

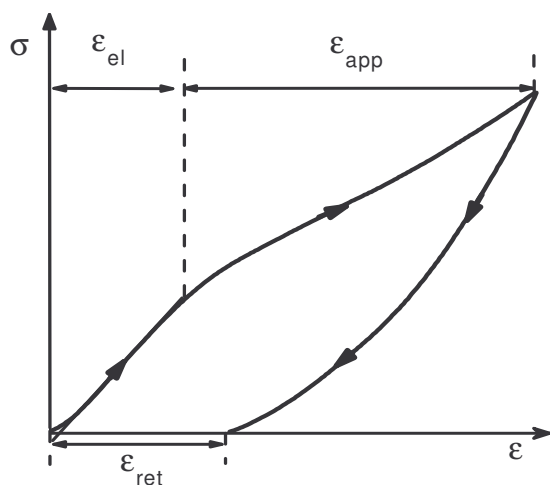


Figura 6. Ciclo PE típico donde se muestran las distintas contribuciones a la deformación total.

En la Figura 7 se muestran los valores de ϵ_{app} y SR en función de la tensión máxima aplicada (σ_{max}), obtenidos mediante ciclos sucesivos de tracción y compresión a temperatura ambiente para muestras con valores de $(d/t) \approx 0.1$. La aleación presenta capacidades de recuperación de la deformación mayores a un 80 % hasta $\sigma_{max} \sim 300$ MPa. Sin embargo, es importante notar que para un nivel de tensión máxima fijo, se obtienen mayores deformaciones aplicadas en tracción respecto a compresión.

Los resultados obtenidos muestran que la aleación Cu-Al-Be estudiada exhibe el efecto pseudoelástico dentro del rango de temperaturas usualmente utilizadas para aplicaciones sísmicas, entre 278 K y 308 K, pudiendo obtenerse altas capacidades de recuperación de la deformación.

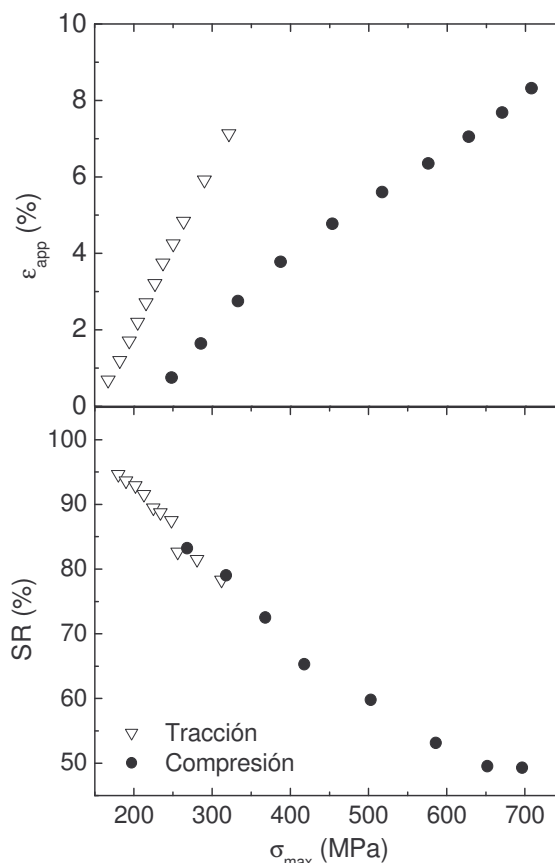


Figura 7. ϵ_{app} y SR versus σ_{max} , obtenidos mediante ciclos sucesivos de tracción y compresión a temperatura ambiente.

Capacidad de amortiguamiento del material

Existen diversos parámetros que tienen algún efecto sobre el comportamiento PE de las aleaciones Cu-Al-Be, y por lo tanto sobre su capacidad de amortiguamiento. En primer lugar se deben considerar las variables internas, tales como composición de la aleación, presencia de precipitados, defectos estructurales y tamaño de grano. En segundo lugar se deben considerar los parámetros externos, como temperatura, tensiones mecánicas aplicadas, amplitud y velocidad de

deformación, y número de ciclos, como también la historia previa de deformación.

En la Figura 8 se muestra la evolución de la capacidad específica de amortiguamiento, SDC, en función de la deformación aplicada para ensayos de tracción y compresión con diferentes parámetros de restricción de grano, (d/t). Al aumentar la ϵ_{app} , aumenta la capacidad de amortiguamiento del material, pero no se observa algún efecto significativo del parámetro de restricción de grano. Sin embargo, se observan mayores valores de SDC en las muestras sometidas a ensayos de compresión respecto a las de tracción, debido a la asimetría existente, ya analizada. Para una muestra con tamaño de grano grande sometida a una tensión máxima de 300 MPa ($\epsilon_{app} \approx 6.5\%$ en tracción y 2.1% en compresión), se obtienen valores de SDC ≈ 0.5 en ambos tipos de ensayo. Se observa que los valores de amortiguamiento obtenidos para la aleación Cu-Al-Be en tracción son próximos a aquellos reportados para alambres comerciales de Ni-Ti sometidos a ensayos de tracción bajo similares condiciones [2].

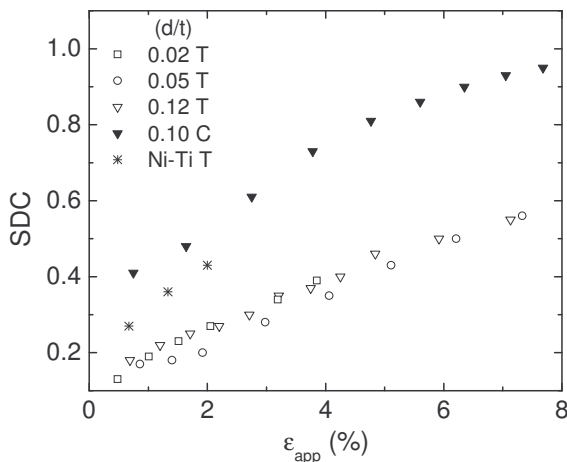


Figura 8. Evolución de SDC en función de ϵ_{app} para muestras sometidas a ensayos de tracción T y compresión C, con diferentes valores de (d/t). Valores reportados para la aleación Ni-Ti sometida a tracción [2] se muestran con asteriscos.

Como ya se ha dicho, un aumento en la temperatura de ensayo produce un aumento de la tensión crítica para iniciar la MT, modificando la forma de los ciclos PE. En la

Figura 9 se muestra la evolución de SDC con la temperatura de ensayo, para una muestra sometida a ciclos PE de compresión, a $\epsilon_{app} \sim 1.8\%$. Se observa una disminución de SDC al aumentar la temperatura de ensayo. Se ha reportado un comportamiento similar en aleaciones policristalinas Ni-Ti sometidas a ensayos de tracción bajo similares condiciones [2, 17].

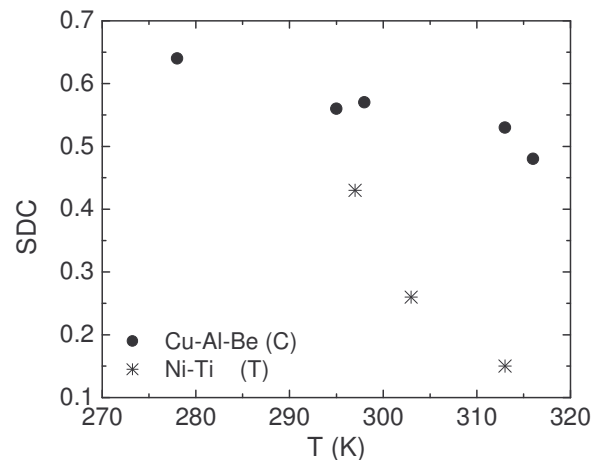


Figura 9. Evolución de SDC en función de la temperatura de ensayo, para una muestra sometida a ciclos PE inducidos por compresión a $\epsilon_{app} \sim 1.8\%$. Valores reportados para la aleación Ni-Ti sometida a tracción [2] se muestran con asteriscos.

Cuando el material es sometido a ciclos PE, el primer ciclo posee un comportamiento diferente a los siguientes, presentando altos niveles de deformación retenida en la descarga y una menor tensión de inicio de la transformación. Los ciclos siguientes poseen un comportamiento similar entre sí, sin embargo, con el ciclado se observa una leve disminución en σ_s y un ligero aumento de la pendiente pseudoelástica, produciendo un cambio en la capacidad de amortiguamiento del material. En la Figura 10 se muestra la evolución de SDC con el ciclado, para una muestra sometida a 100 ciclos PE consecutivos inducidos por tracción, a una velocidad de deformación de 1 mm/min y σ_{max} de alrededor de 200 MPa ($\epsilon_{app} \sim 1.4\%$). SDC disminuye con el ciclado, tendiendo a un valor asintótico de alrededor de 0.1. La dispersión de datos observada está asociada a la variación en los valores de σ_{max} aplicados.

Para aplicaciones sísmicas, el número de ciclos que usualmente es considerado está en el rango de 5 a 10 [9] correspondiendo a variaciones en el parámetro SDC de alrededor de 0.05. Para tener un comportamiento estable del material en vista a sus aplicaciones, sería recomendable realizar un ciclado de alrededor de 20 ciclos PE previo a su utilización. De este modo, además se eliminaría el efecto del primer ciclo, el cual no es un ciclo PE puro. En alambres comerciales de Ni-Ti se observa un comportamiento similar, presentando mayores disminuciones en el parámetro SDC de alrededor de 0.1 después de 10 ciclos [2]. En este tipo de aleaciones, algunos autores han recomendado la realización de un ciclado de las muestras previo a su utilización, para disminuir los efectos de la fatiga [9, 10].

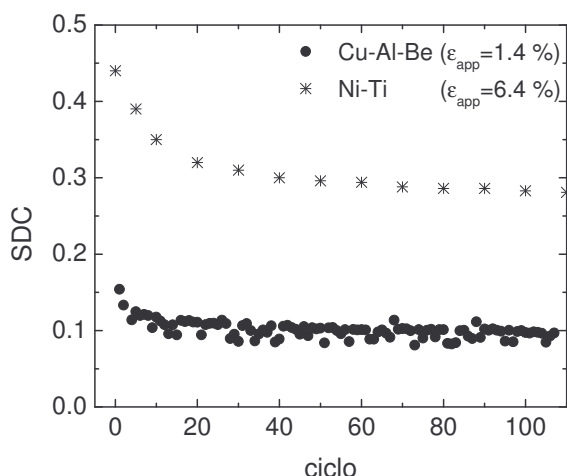


Figura 10. Evolución de SDC en función del número de ciclos, para una muestra sometida a ciclos PE inducidos por tracción a 200 MPa. Valores reportados para la aleación Ni-Ti sometida a tracción [2] se muestran con asteriscos.

No se encontró efecto alguno de la velocidad de deformación sobre los ciclos PE en aleaciones Cu-Al-Be en el rango de 1 a 8 mm/min (aproximadamente entre 0.005 Hz y 0.06 Hz). Por lo tanto la capacidad de amortiguamiento no se veía afectada por este parámetro para bajas velocidades de deformación. Se encontraron valores de amortiguamiento similares a aquellos reportados para una aleación de la misma composición y bajo condiciones similares a 1

Hz [18], Figura 11. Trabajos previos sobre aleaciones Ni-Ti [2, 10] han reportado que la capacidad de amortiguamiento disminuye en función de la frecuencia para valores menores a 0.5 Hz, mientras que dentro del rango de interés para aplicaciones sísmicas [10] (entre 0.2 Hz a 4 Hz) la capacidad de amortiguamiento es independiente de la frecuencia de ciclado. A partir de los resultados obtenidos se puede inducir que la aleación Cu-Al-Be estudiada posee una baja sensibilidad a la frecuencia de ciclado en el rango de aplicaciones sísmicas.

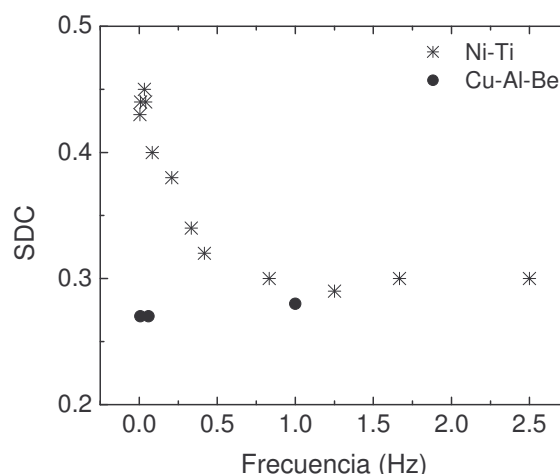


Figura 11. SDC en función de la frecuencia, para muestras sometidas a ciclos PE inducidos por tracción a $\epsilon_{app} \sim 2\%$. Se muestran valores reportados para la aleación Cu-Al-Be a 1 Hz [18], y para Ni-Ti a distintas frecuencias [2] y similares condiciones.

En aleaciones Cu-Al-Be la presencia de vacancias en exceso produce una disminución de la tensión σ_s , pero con el tiempo de envejecimiento previo en fase β se produce una progresiva migración de las vacancias, σ_s aumenta y los ciclos PE se modifican. Por esta razón es conveniente realizar tratamientos térmicos previos al material para estabilizar así su comportamiento PE. Mediante el tratamiento térmico estándar generalmente utilizado en la literatura, consistente en 1 h a 373 K, se eliminaría alrededor de un 99 % de las vacancias retenidas con el templeado [19]. Sin embargo, se encontró que las modificaciones en los ciclos debido a la migración de vacancias son muy leves, lo que se ve reflejado en que no se observen

variaciones significativas en la capacidad de amortiguamiento en función del tiempo de envejecimiento. Se debe ser muy cuidadoso cuando este tipo de aleaciones son sometidas a tratamientos de envejecimiento, debido a que se puede producir la formación de fases precipitadas dentro de la matriz, influyendo sobre las propiedades PE del material [20]. Por esta razón, resulta de gran importancia conocer el rango de estabilidad de la fase β para esta aleación. En la Figura 12 se comparan los rangos de estabilidad, obtenidos mediante tratamientos isotérmicos, para la fase β de la aleación Cu-Al-Be estudiada con aquellos reportados para otras SMA base cobre: Cu-13.75Al-4.95Ni (%p) [21], Cu-9Al-4Ag (%p) [22], y Cu-15.6Zn-8.0Al (%p) [23]. Para todas las aleaciones el dominio de estabilidad de la fase β disminuye con la temperatura, sin embargo, la aleación Cu-Al-Be se descompone a mayores tiempos respecto a las otras aleaciones a temperaturas menores a 850 K. La aleación estudiada posee entonces mayores intervalos de tiempo dentro de los cuales se pueden realizar tratamientos térmicos sin producir la descomposición del material y con ello un deterioro en sus propiedades pseudoelásticas.

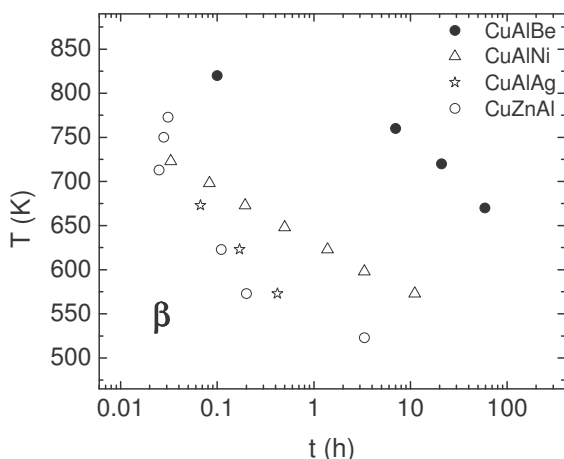


Figura 12. Rangos de estabilidad de la fase β para distintas SMA base cobre: Cu-Al-Be, Cu-Al-Ni [21], Cu-Al-Ag [22] y Cu-Zn-Al [23].

CONCLUSIONES

Se estudió el comportamiento de una aleación policristalina β Cu-11.41Al-0.50Be (%p), en vista a su potencial utilización como amortiguador pasivo de energía sísmica.

La aleación estudiada exhibe el efecto pseudoelástico dentro del rango de temperaturas usualmente utilizadas para aplicaciones sísmicas, entre 278 K y 308 K, pudiendo obtenerse altas capacidades de recuperación de la deformación.

Respecto a la capacidad de amortiguamiento del material, las principales conclusiones que pueden mencionarse son:

- Esta aumenta para mayores ϵ_{app} , pero no se observa algún efecto significativo del parámetro de restricción de grano. Se observan mayores valores en las muestras sometidas a ensayos de compresión respecto a las de tracción, debido a la asimetría existente.
- Se produce una disminución con el ciclado, tendiendo a un valor asintótico de alrededor de 0.1. Para tener un comportamiento estable del material en vista a sus aplicaciones, sería recomendable realizar un ciclado de alrededor de 20 ciclos PE previo a su utilización.
- Los resultados sugieren que esta aleación posee una baja sensibilidad a la frecuencia de ciclado en el rango de aplicaciones sísmicas (0.2 Hz - 4 Hz).
- Disminuye al aumentar la temperatura de ensayo.
- No se producen variaciones significativas en función del tiempo de envejecimiento a 373 K.

La aleación estudiada (fase β) posee mayores intervalos de tiempo dentro de los cuales se pueden realizar tratamientos térmicos sin producir la descomposición del material y con ello un deterioro en sus propiedades pseudoelásticas. Además presenta altas capacidades de amortiguamiento, con valores muy próximos a aquellos reportados en aleaciones Ni-Ti bajo similares condiciones. Por estas razones el uso de aleaciones Cu-Al-Be se muestra muy promisorio para este tipo de aplicaciones.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología



de la UNCentro, ANPCYT, CONICET y CICPBA, Argentina.

REFERENCIAS

- [1] Non-medical applications of shape memory alloys, J. Van Humbeeck, *Materials Science and Engineering A* 273-275 (1999) 134-148.
- [2] Efecto de la fatiga pseudoelástica sobre las propiedades de amortiguamiento en aleaciones de NiTi con memoria de forma, H. Soul, A. Yawny, F.C. Lovey y V. Torra, *Actas Congreso Binacional SAM-CONAMET 2005*, Mar del Plata, Argentina, Tópico 7, N° 167.
- [3] Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys, J. Van Humbeeck, *Journal of Alloys and Compounds* 355 (2003) 58-64.
- [4] Conditioning treatments of Cu-Al-Be shape memory alloys for dampers, A. Isalgue, J. Fernandez, V. Torra y F.C. Lovey, *Materials Science and Engineering A* 438-440 (2006) 1085-1088.
- [5] On the selection of shape memory alloys for actuators, W. Huang, *Materials and Design* 23 (2002) 11-19.
- [6] Characterization of the pseudoelastic damping behavior of shape memory alloy wires using complex modulus, F. Gandhi y D. Wolons, *Smart Materials and Structures* 8 (1999) 49-56.
- [7] Active and passive damping of noise and vibrations through shape memory alloys: applications and mechanisms, J.V. Humbeeck y S. Kustov, *Smart Materials and Structures* 14 (2005) S171-S185.
- [8] Smart systems for bridges, structures, and highways, V. Torra, A. Isalgue, F.C. Lovey y M. Sade, *Proceedings of SPIE* 4696 (2002) 186-196.
- [9] Shape memory alloys in seismic resistant design and retrofit: a critical review of their potential and limitations, R. DesRoches y B. Smith, *Journal of Earthquake Engineering* 7(3) (2003) 1-15.
- [10] Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications: 2. Austenite NiTi wires subjected to tension, M. Dolce y D. Cardone, *International Journal of Mechanical Sciences* 43 (2001) 2657-2677.
- [11] Demo-application of shape memory alloy devices: The rehabilitation of the S. Giorgio Church bell-tower, M. Indirli, M.G. Castellano, P. Clemente y A. Martelli, *Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials* 4330 (2001) 262-272.
- [12] Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy, S. Montecinos y A. Cuniberti, *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) 332-336.
- [13] Plasticity in 18R Cu-Zn-Al single crystals: temperature and strain-rate dependence, A. Cuniberti y R. Romero, *Philosophical Magazine* A78(6) (1998) 1269-1282.
- [14] *Shape Memory Materials*, K. Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press, New York, 1999.
- [15] The effect of grain size on the Ms-temperature in a grain-refined copper-based shape memory alloy, D.N. Adnyana, *Proceedings of the ICONOMAT* (1986) 774-779.
- [16] Grain size and pseudoelastic behaviour of a Cu-Al-Be alloy, S. Montecinos, A. Cuniberti y A. Sepúlveda, *Materials Characterization* 59 (2008) 117-123.
- [17] Characteristics of energy storage and dissipation in TiNi shape memory alloy, E. Pieczyska, S. Gadaj, W.K. Nowacki, K. Hoshio, Y. Makino y H. Tobushi, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 889-894.
- [18] Superelastic behavior and damping capacity of CuAlBe alloys, S. Montecinos, M.O. Moroni y A. Sepúlveda, *Materials Science and Engineering A* 419 (2006) 91-97.
- [19] Aging behavior in Cu-Al-Be shape memory alloy, A. Somoza, R. Romero, Ll. Mañosa y A. Planes, *Journal of Applied Physics* 85(1) (1999) 130-133.
- [20] Effect of γ_2 -phase precipitates on the martensitic transformation of a β -CuAlBe shape memory alloy, A. Cuniberti, S. Montecinos y F.C. Lovey, *Intermetallics* 17 (2009) 435-440
- [21] Estudio de los parámetros microestructurales que controlan la transformación martensítica en las aleaciones de Cu-Al-Ni con memoria de forma, V. Recarte, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, España, 1997.
- [22] Isothermal decomposition kinetics in the Cu-9%Al-4%Ag alloy, A.T. Adorno y R.A.G. Silva, *Journal of Alloys and Compounds* 375 (2004) 128-133.
- [23] Phase decomposition in a β Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy, A.M. Furlani, M. Stipcich y R. Romero, *Materials Science and Engineering A* 392 (2005) 386-393.



ESTUDIO PRELIMINAR: SINTERIZADO EN FASE LIQUIDA DE COMPOSITOS MAGNETICOS BLANDOS EN BASE Fe- P

M. Pagnola ⁽¹⁾, Gilabert U. ⁽²⁾, E. Ferrari ⁽³⁾, A. Ozols ^(1,4) y H. Sirkin ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN (UBA-CONICET),
Av. Paseo Colón 850, Argentina, mpagnola@fi.uba.ar

⁽²⁾ Intemin-Segemar, CC 327 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ DICOI, S.A. Industria Pulvimetalúrgica

⁽⁴⁾ Grupo de Biomateriales para Prótesis,
INTECIN (UBA-CONICET),

Av. Paseo Colón 850, Argentina

RESUMEN

*Se estudia la viabilidad de la mejora del comportamiento magnético del **Fe** por medio de la adición de polvo aleado de **Ferro-P** (**Cantaro S.A.**, Argentina). La idea es promover la formación de fase líquida cerca de la temperatura eutéctica del sistema binario **Fe-P**, y la comparación con polvos comerciales. Las mezclas son moldeadas con presión uniaxial (700 MPa) y sinterizadas bajo flujo de hidrógeno. Las densidades alcanzadas están cerca del 90% de la densidad teórica del **Fe**. La microestructura es analizada por **SEM**, y su distribución de fases por medio de **EDS** y **DRX**. Los estudios dilatométricos a distintas concentraciones de **Ferro-P** permiten determinar que los rangos útiles de contracciones experimentados por las muestras están entre el 1-1,5%. Los ciclos de histéresis en corriente directa, **DC** fueron obtenidos mediante un **PPMS 9T Quantum Design**.*

*Los resultados preliminares muestran la viabilidad del sinterizado en fase líquida para mejorar la performance magnética del **Fe** controlando el contenido de **Ferro-P** adicionado.*

ABSTRACT

*The feasibility for improving the magnetic performance of **Fe** by means of addition of **Ferro-P** (by **Cantaro S.A.**, Argentine) alloyed powder is studied. The idea pretends to promote the liquid phase formation close to eutectic temperature of **Fe-P** binary system. The mixtures are moulded by: uni-axial pressing (at 700 MPa) and sintered under dry hydrogen flux. The reached densities are close to 90 % of full density Fe. The microstructure characterization, the resulting grain and inter-granular phase distribution are analyzed by means of **SEM**, **EDS** and **DRX**. Dilatometric studies at different concentrations of **Ferro-P** have determined the useful ranges of contractions experienced by the samples are between 1-1.5%. Also, the **DC** hysteresis loops of all materials are analyzed with **PPMS 9T Quantum Design**.*

*The preliminary results with control of **Ferro-P** added show the viability of liquid phase sintering for improvement of **Fe** magnetic performance.*

INTRODUCCIÓN

El sinterizado en fase líquida, **LPS**, de sus siglas en inglés Liquid Phase Sintering [1], también conocido como liquid transient o solid-supersolidus sintering [2], es una técnica utilizada para proveer de densidad y propiedades mecánicas a productos metálicos, cerámicos y pulvimetalúrgicos. Está basado en la incorporación de mezclas en polvo de aditivos cerámicos o metálicos que funden a temperatura de sinterizado. La formación de la fase líquida puede idealmente llenar los espacios comprendidos entre las partículas sólidas. El resultado del sinterizado es una estructura tipo composite con partículas embebidas en una matriz solidificada. Esta práctica es habitualmente empleada para sinterizar carburos de **W**, **V**, **Mo** o metales individuales como **Co**, **Cr**, **Cu**, **Ni** en las denominadas súper-aleaciones [1-4].

El control de la densidad es también un factor clave en la producción de materiales magnéticos, siendo la performance magnética muy sensible a los cambios en la misma.

El procesado convencional de los materiales magnéticos blandos en base a **Fe** es por prensado y sinterizado en atmósferas reductoras. La experiencia con **LPS** de ferroaleaciones comprende a los sistemas **Fe-B**, **Fe-P**, **Fe-Co-B** [5, 6] y aceros para herramientas con **Fe-Mo-W-Cr** [7, 2].

Los hechos mencionados en párrafos anteriores han determinado que el presente trabajo se enfoque principalmente en:

- Estudiar la factibilidad formación de **LPS** del **Fe**, mediante la adición de aleaciones de **Ferro-P** a temperaturas cercanas a la del eutéctico (1050 °C) del sistema binario **Fe-P**.
- Analizar el rango útil de contracción en los intervalos de temperatura propuestos mediante mediciones dilatométricas.

- Determinar los ciclos de histéresis magnética y las correspondientes densidades.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

a. Obtención de los polvos

Polvos de **Fe** con bajo contenido en carbono (**MP32 de Domfer**, USA) y piedras de **Ferro-P** (**Cantaro S.A.**, Argentina) fueron utilizados para este estudio. Las piedras de **Ferro-P** se redujeron mecánicamente en su tamaño de grano en un molino de bolas a 200 r.p.m., empleando una jarra de porcelana y bolillas de 1" de diámetro (acero AISI 420). El tamaño conseguido de los polvos fue de 27 μm (ASTM 400). Luego estos fueron mezclados, en fracciones de **X** = 0, 5, 7, 10, 15 % con el polvo de **Fe** original, en el mismo molino durante una hora (Figuras 1 y 2).

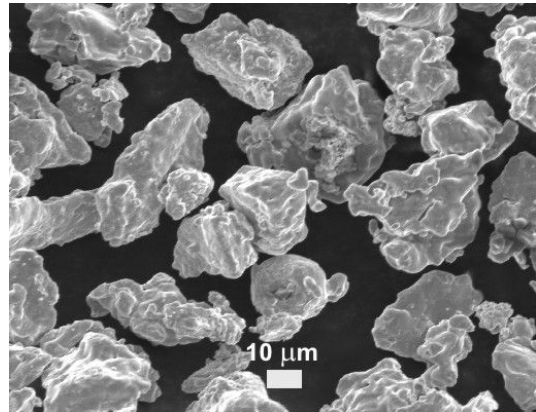


Figura 1. Micrografía **SEM** de partículas de **Fe** reducidas mecánicamente.-

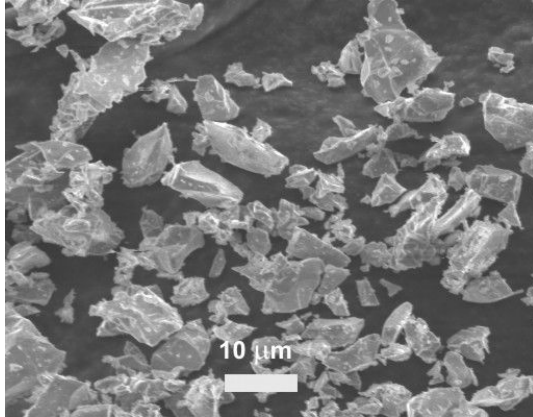


Figura 2. Micrografía **SEM** de partículas de **Ferro-P** reducidas mecánicamente.

b. Prensado de piezas crudas

Muestras de cada composición fueron preparadas desde los polvos mezclados anteriormente para conseguir paralelepípedos de tamaño $35 \times 5 \times 18 \text{ mm}$ (*piezas en verde*), prensados uniaxialmente a 700 MPa en una matriz de acero endurecido, utilizando una prensa semiautomática de 90 Tn que permite alcanzar valores de densidades para las piezas crudas cercanos al 96% del valor obtenido luego del proceso de sinterizado.

c. Proceso de sinterizado

Estas piezas en verde, fueron sujetas a un ciclo térmico con una alta tasa de calentamiento (600 C/h) hasta alcanzar la temperatura de sinterizado (1040 o 1120 °C) en un horno especialmente diseñado. Esta temperatura es mantenida durante una hora para luego finalmente enfriar a temperatura ambiente mediante un soplador.



Figura 3 Introducción de cámara bajo flujo de hidrógeno en horno de sinterizado (**DICOI S.A.**).

Todo el ciclo térmico fue concebido para ser llevado a cabo bajo flujo de hidrógeno en una cámara especialmente diseñada a este fin, en donde las piezas a sinterizar descansan sobre una canasta de acero **AISI 316L** dentro de la cámara propiamente dicha para ser luego introducida en el horno de sinterizado con calentamiento a gas que se mencionó anteriormente

d. Obtención y observación de muestras

Las muestras obtenidas fueron pulidas convencionalmente con papel de **CSi** de grano ASTM 1000 y tratadas con una solución de **NITAL** al 4%. Se utilizó espectroscopia de energía dispersiva, **EDS** (EDAX®) para el microanálisis químico superficial con un potencial de aceleración aplicado de 10-25 kV y un haz de electrones de 25 nm. Las áreas de medición escaneadas fueron de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ con el fin de minimizar los efectos de las variaciones en la rugosidad y determinar la composición media.

Las distribuciones de fases fueron analizadas también por difracción de rayos X, **DRX** (Figura 6) (*Rigaku* con configuración Θ - 2Θ y goniómetro vertical usando radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ - $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Las densidades fueron determinadas utilizando el principio de Arquímedes

(*) Fichas de gestión de datos de difracción, *Powder Diffraction File* (PDF).-

Otras muestras cilíndricas (5 mm de diámetro por 15 mm de largo) fueron preparadas para realizar determinaciones dilatométricas en un equipo Netzsch 402C, a tasas de calentamiento de 10 C/min hasta una temperatura de 1200 °C, con una sensibilidad de 1,25 µm y una precisión de 0,5 °C.

Los ciclos de histéresis magnética fueron determinados empleando un Physical Property Measurement System de 9 Tesla, **PPMS 9T Quantum Design** con un campo externo aplicado de hasta 20000 Oe, suficiente para que la magnetización en las muestras alcance la saturación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a. Análisis de muestras

La porosidad intrínseca de las muestras sinterizadas es representada por una pequeña porción de poros de tamaños menores a 10 µm (Figura 4). Esta baja porosidad permite que los especímenes puedan alcanzar valores de densidades que varían entre 7.0 - 7.1 ± 0.2 g/cm³, de acuerdo a la temperatura de sinterizado y composiciones. Estos valores son cercanos al 90% de la densidad teórica del α -Fe (7.88 g cm⁻³).

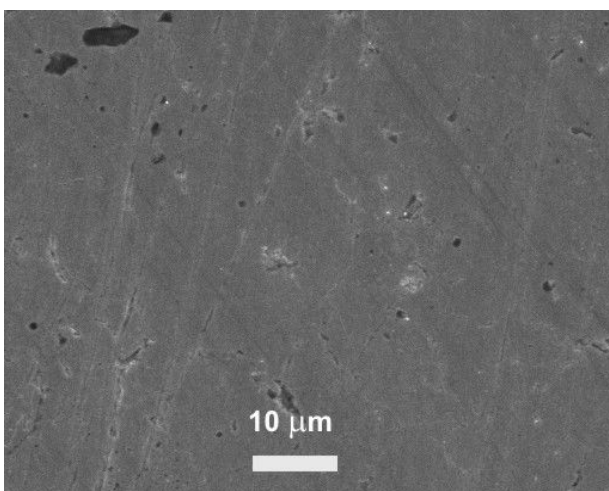


Figura 4. Micrografía SEM de muestra de Fe sinterizado.

La adición de polvo de **Ferro-P** trae aparejado la aparición de dos fenómenos opuestos:

- La formación de fase líquida durante el proceso de sinterizado, que mejora la densidad.-
- La fases **Fe₂P** (6.90 g cm⁻³) de los polvos comerciales originales, **FeP** (6.26 g cm⁻³) y **Fe₃P** (7.14 g cm⁻³) de los polvos sinterizados (Figuras 5 y 6) encontradas en los espectros **DRX** [6, 8], empobrecen la densidad final del composite.

El **Ferro-P** comercial utilizado posee un contenido medio de **P** de 24,6 % (en peso) de acuerdo a hoja de datos de su fabricante, el cual está distribuido en tres fases: el elemento **P** (fichas (*) 02-0266, 18-0963 y 44-0906) [8], la fase **Fe₂P** (ficha 27-1171), y α -**Fe** (ficha 6-0696).

El efecto de este elemento comercial adicionado sobre el **Fe** luego del sinterizado es la formación de un compuesto bifásico constituido por una solución sólida α -**Fe** (**P**) y **Fe₃P** (ficha 19-0517) [8] (Figura 6).

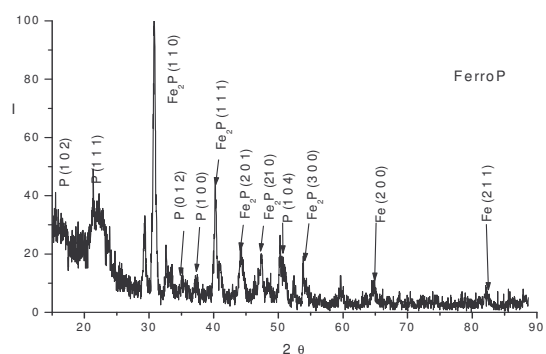


Figura 5. Difractograma de **Ferro-P** comercial (Cu K α 15.4 nm).

Mientras que el **Fe₂P** (ficha 27-1171) encontrado es debido posiblemente a la evolución de los granos originales de **Ferro-P** con 24,6 % de **P** (en peso) hasta la temperatura

de sinterizado respectiva, lo cual además provoca la difusión de **P** en la matriz **B.C.C.** y la aparición de **FeP** (1 1 1) en la muestra **Fe-10FeP** sinterizada a 1050 °C (Figura 7).

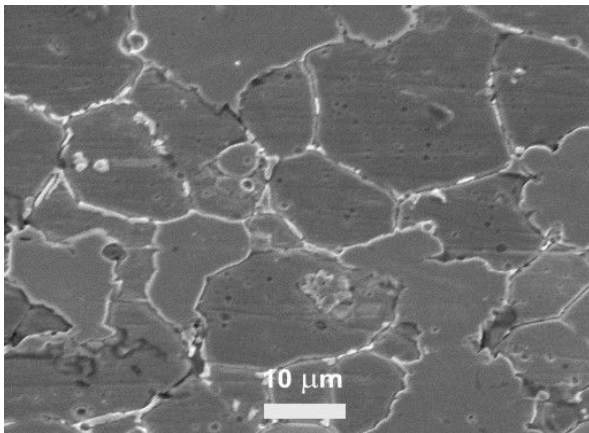


Figura 6. Micrografía **SEM** de microestructura de composite **Fe-7FeP** constituido por solución sólida de α -**Fe** (**P**) y compuesto intermetálico **Fe₃P**.

Un incremento en fracción en peso de **Ferro-P** comercial sobre el polvo de **Fe** promueve la difusión del **P** en la fase α -**Fe** como puede verse en la Tabla 1.

X (% en peso)	P (%en peso) en α -Fe	P (%en peso) en Fe ₃ P
5	^(*) 2.06 ± 0.25	^(*) 14.5 ± 0.41
7	^(*) 2.20 ± 0.31	^(*) 15.8 ± 0.46
10	^(*) 3.51 ± 0.35	^(*) 16.4 ± 0.48

Tabla 1. Distribución promedio de **P** en cada fase del composite (a 1050 °C).

^(*) Pico característico de **P** $k\alpha$ (2 KeV) [Fiori and Newbury 1978] [11]

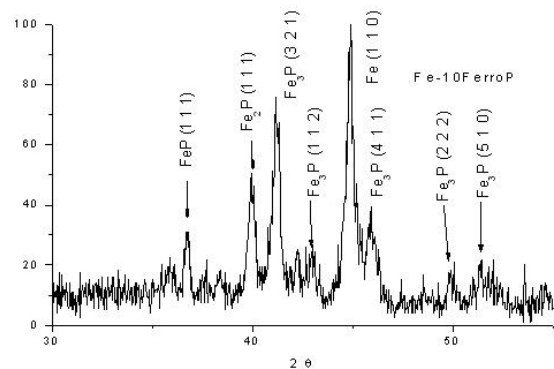


Figura 7. Difractograma de **Fe-10FeP** sinterizado a 1050 C ($Cu_{K\alpha}$ 15.4 nm).-

El incremento de la temperatura de sinterizado (1120 °C) favorece una mas intensa difusión de **P** de manera de incrementar la fracción en volumen de fase liquida (Figura 8). El resultado es una microestructura compuesta por granos de α -**Fe**(**P**) (zona gris oscura) rodeada de **Fe₃P** (zona gris clara). El contorno entre ambas posee una variación del contenido de **P** entre 2 ± 0.31 y 15.8 ± 0.46 % por aporte de la fase **Fe₂P** de los polvos originales que fue revelado por **EDS**.

Esta región se extiende desde el contorno de los granos de **Fe** hasta 10-15 μ m en profundidad.

El incremento del contenido de **Ferro-P** a esta temperatura favorece la formación del eutéctico intergranular (Figura 9).

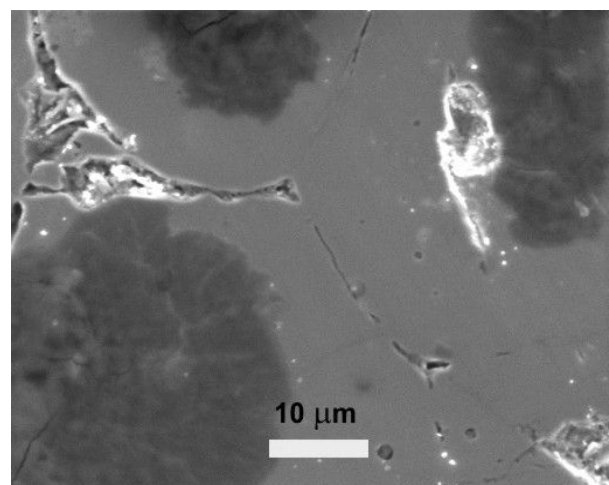


Figura 8. Micrografía SEM de microestructura de composite **Fe-7FeP** sinterizado a 1120 °C.

Las microestructuras conseguidas son similares a las obtenidas por LPS en sistemas de **Fe-P** formuladas por otros autores con adición del elemento **P** [5, 6].

El comportamiento observado es cercano al determinado por el diagrama de fase **Fe-P**, donde la temperatura del eutéctico es 1050 °C con un contenido de **P** de un 10.2% (en peso) (Figura 10).

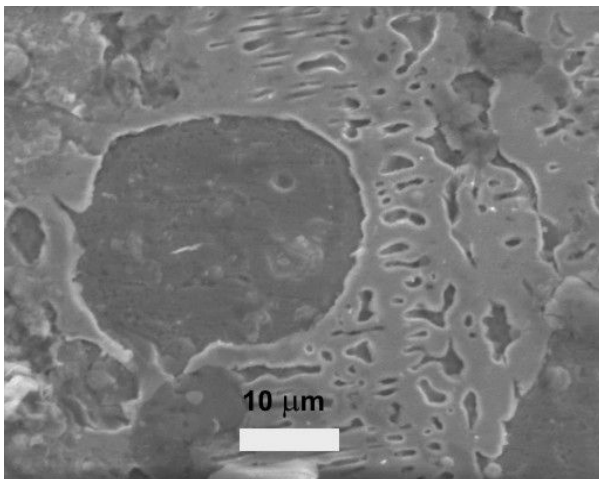


Figura 9. Micrografía SEM de microestructura de composite **Fe-15FeP** con eutéctico intergranular sinterizado a 1120 °C.

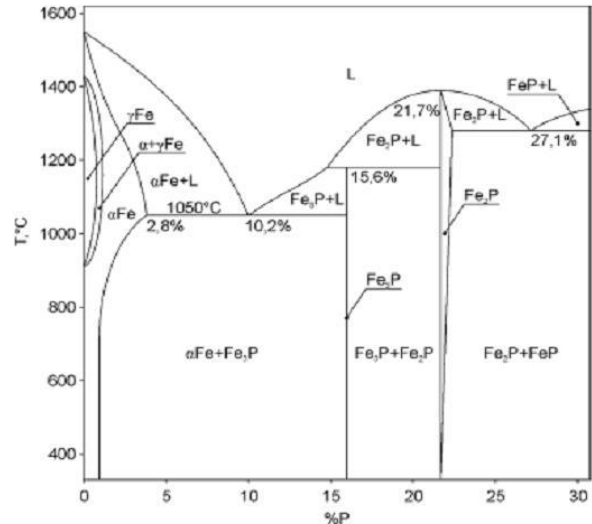


Figura 10. Diagrama de fase binario Fe-P [12].

b. Determinaciones dilatométricas

Desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 915 °C la difusión de fósforo en el hierro en estado sólido está presente en la expansión térmica (Figura 11). La etapa de contracción comienza a las temperaturas detalladas en la Tabla 2, de acuerdo a la aparición en las muestras del coeficiente de expansión térmica α , con signo negativo.

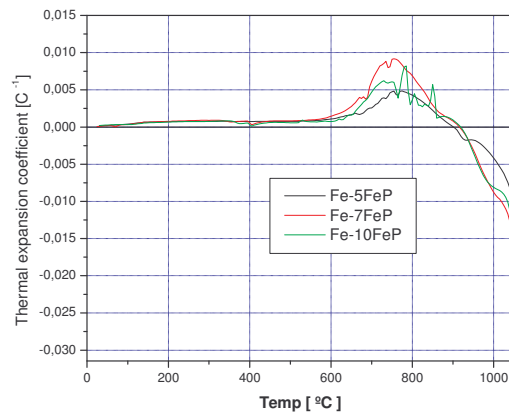


Figura 11. Coeficiente de dilatación térmica (α) en función de la temperatura para los compuestos de **Fe- x FeP**.

Los comportamientos dilatometricos en función del contenido de **FeP** (Figura12) muestran que el **LPS** podría limitarse a un rango de temperatura entre unos 1000 -1050 °C, cuando la contracción en las muestras alcanzan valores entre un 1-1,5% en las cercanías de las temperatura eutéctica (Figura 10).

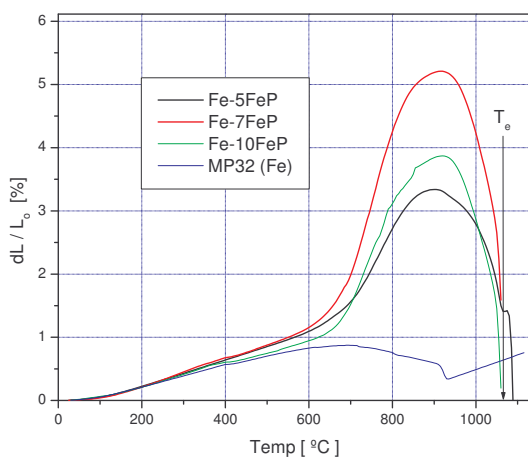


Figura 12. Conjunto de curvas de **Fe- xFeP** que muestran el rango de contracción a temperaturas cercanas a la eutéctica (1050 °C).

Muestra	T _{cc} [° C]	α [C ⁻¹] × 10 ⁻³	T _p [C]
Fe-5FeP	901	4.824	755
Fe-7FeP	915	9.173	755
Fe-10FeP	920	8.049	780

Table 2. Temperaturas de comienzo de contracción (T_{cc}), Coeficientes de dilatación térmica (α), y Temperaturas pico (T_p) para los compuestos de **Fe- xFeP**.

Los máximos coeficientes de dilatación térmica se muestran en la Tabla 2, y estos se establecen a las temperaturas de máxima pendiente positiva observada en la Figura 11.

c. Caracterización Magnética

Una respuesta magnética preliminar de estos composites es analizada hasta la saturación con un campo externo aplicado de hasta 20000 Oe (Figura 13).

Un pequeño incremento en la magnetización de saturación (con el contenido de **Ferro-P**) es apreciado en las Figuras 13 y 14, observándose además que las áreas en los ciclos de histéresis magnética son similares, lo cual manifiesta un cercano valor en pérdidas de energía para las composiciones mostradas. Este panorama podría ser consistente con la relación entre densidades y permeabilidades magnéticas máximas [9].

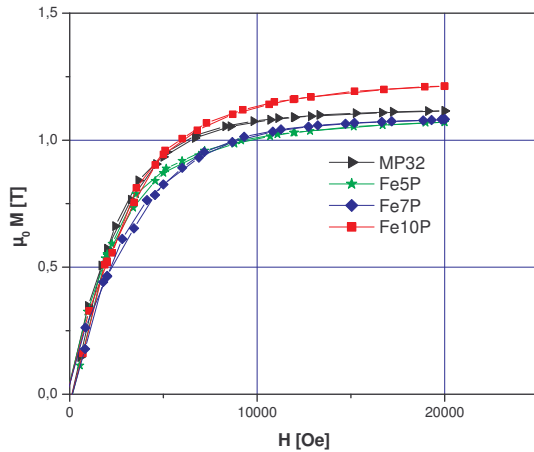


Figura 13. Ciclos de Histéresis de composites de **Fe- xFeP** sinterizados a una temperatura de 1050 °C y su comparación con **Fe** con bajo contenido en carbono (**MP32** de Domfer, USA) sinterizado a igual temperatura.

Resultados similares se verifican en la comparación con los polvos comerciales **P45** (Figura 14) (de Höganäs Corporation) elaborados con la misma metodología, los cuales se saben presentan un comportamiento magnético blando [10].

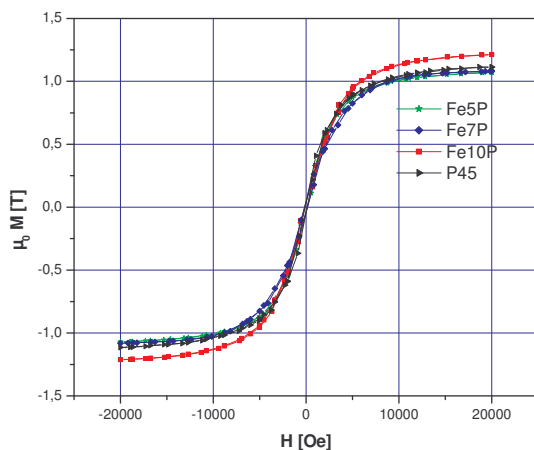


Figura 14. Ciclos de histéresis de composites sinterizados de **Fe- xFerroP y P45** cercanos a la temperatura de 1050 °C.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares obtenidos muestran la posibilidad de conseguir sinterizado en fase líquida con adiciones de **Fe-P** entre el rango de 5-10 % en peso cuando el sinterizado es llevado a temperaturas cercanas a las del eutéctico **Fe-P** (1050 °C).

El control de los procesos desarrollados en el presente trabajo puede conseguirse a bajas temperaturas de sinterizado y con tecnologías relativamente sencillas en hornos de calentamiento a gas natural, lo cual permite introducir mejoras en las densidades de los composites por este método.

Queda pendiente para trabajos posteriores la caracterización magnética sobre muestras masivas de forma toroidal según norma, que involucren factores de forma y desimadores bajos para de esta manera establecer comparación con modelos simples de paquetes magnéticos utilizados en la industria.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. M. German. "Introduction to Liquid Phase Sintering in Liquid Phase Sintering", Plenum Press (New York) ch. 1, 1985, pp. 1-10.-
- [2] J. Liu, M. L. Ryneson, "Blended Powder Solid-Super-Solidus Liquid Phase Sintering," US Patent n° 7070734-B2, Jul 4, 2006.-.
- [3] K. S. Vecchio, U. V. Deshmukh, "Process for liquid-phase sintering of a multiple-component material", US Patent n° 6277326, August 21, 2001.-
- [4] Sherman et al., "Combined Liquid Phase and Activated Sintering of refractory metals", US Patent n° 7041250- B2, May 9, 2006-
- [5] J. Nowacki, T. Pieczonka. "Dilatometric analysis of sintering of iron-boron-cobalt P/M metal matrix composites", J. Materials



- Processing Technology 157–158 ,2004, pp. 749–754.-
- [6] J. Nowacki, "*Polyphase sintering and properties of metal matrix composites*", J. Materials Processing Technology 175, 2006, pp. 316–323.-
- [7] H. Borgstrom, P. Harlin, M. Olsson, T. Paiar, Y. Wangd, L. Nyborg., "*Possibilities and constraints of implementing starch consolidated high speed steel in prototyping*", Materials Science and Engineering A 475, 2008, pp. 34–38.-
- [8] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder Diffraction File, "*Alphabetical Index. Inorganic Phases*", Philadelphia, 1992.-
- [9] M. Pagnola, E. Ferrari, A. Ozols y H. Sirkin, "*Sinterizado en Fase Líquida de Composites Magnéticos en base Fe-P*", presentado en 92ª Reunión Nacional de Física AFA 07, Salta, Argentina, 2007.-
- [10] Chaman Lall, "*Soft Magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*", Cap 3, Princeton, Metal Powder Industries Federation, 1992, pp 49-87.-
- [11] Goldstein J.I., Goldstein J.I., "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*", Cap 3, Plenum Press (New York) (1992) 395-398.-
- [12] T.B. Massalky, "Binary Alloy Phase Diagram", American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1986, p 587.-



En memoria del Ingeniero Carlos Ayala

(29 de enero de 1951 - 14 de septiembre de 2007)

El 18 de septiembre de 2007 me tocó la triste tarea de tener que darle la última despedida a un compañero.

Y no fue fácil encontrar palabras si ese compañero era el Charly.

No quisiera hacer una apología vacía de contenido real, y voy a tratar de resumir los aspectos que creo que todos vamos a recordar.

Charly era una persona transparente, y con él no cabían las segundas intenciones. Cuando algo no le gustaba, lo expresaba con bronca, y era capaz de defender su postura frente a cualquiera.

Hablando sobre él en esos días, el adjetivo “solidario” surgió más de una vez entre sus compañeros, y es que Charly no dudaba cuando tenía que dar una mano.

Tengo la sensación de que se compró una camioneta casi exclusivamente para poder ayudar, ya sea para llevarles ropa a las Damas de Rosa del Hospital, para colaborar con la Aldea Infantil, para llevar materiales a escuelas del Alto, o para hacer un viaje para el que se le cruzara en el camino.

Era Técnico en Automotores e Ingeniero Aeronáutico de la Universidad de La Plata, y desde 1984 participó activamente en los proyectos del Grupo Metalurgia del Centro Atómico, especializándose en fundición, convirtiéndose en un experto en el método de cera perdida, que no vamos a poder reemplazar, trabajando en el desarrollo de aleaciones para implantes quirúrgicos, operando el horno de inducción como nosotros la PC, y sin dejar su vocación por las turbinas eólicas o hidráulicas, vinculadas con su formación académica.

Pero no quiero reproducir un frío currículum, sino destacar lo que más valoro, que era su inquebrantable espíritu de trabajo, sin miedo a ensuciarse las manos, o a estar permanentemente salpicado por los barros cerámicos que él se empeñaba en desarrollar y mejorar.

Como si fuera poco, todo ese trabajo casi silencioso, que llevaba adelante porfiadamente, comprando muchas veces los insumos con su propio dinero, no se lo guardaba para él, sino que lo volcaba con gran vocación docente a los chicos del Colegio Industrial, que apreciaban que les enseñara alguien que sabía cómo hacer las cosas, pero por haberlas hecho antes con sus manos, y no por haberlo leído en un libro.

Tal vez le costaba escribir un *paper* elegante, pero si se trataba de engrasarse las manos, no se echaba atrás. Ojala tuviéramos varios Charlies en nuestro lugar de trabajo.

Charly ya estaba trabajando en nuestro Grupo cuando llegué al Centro Atómico Bariloche, hace ya 23 años, aprendí muchas cosas de él, y todavía nos cuesta acostumbrarnos a su ausencia.

Hugo Corso
Grupo Metalurgia
Centro Atómico Bariloche Comisión Nacional de Energía Atómica