

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

2017: Vol 37 No. 2 (p. 119-274)

pISSN: 0255-6952

eISSN: 0244-7113

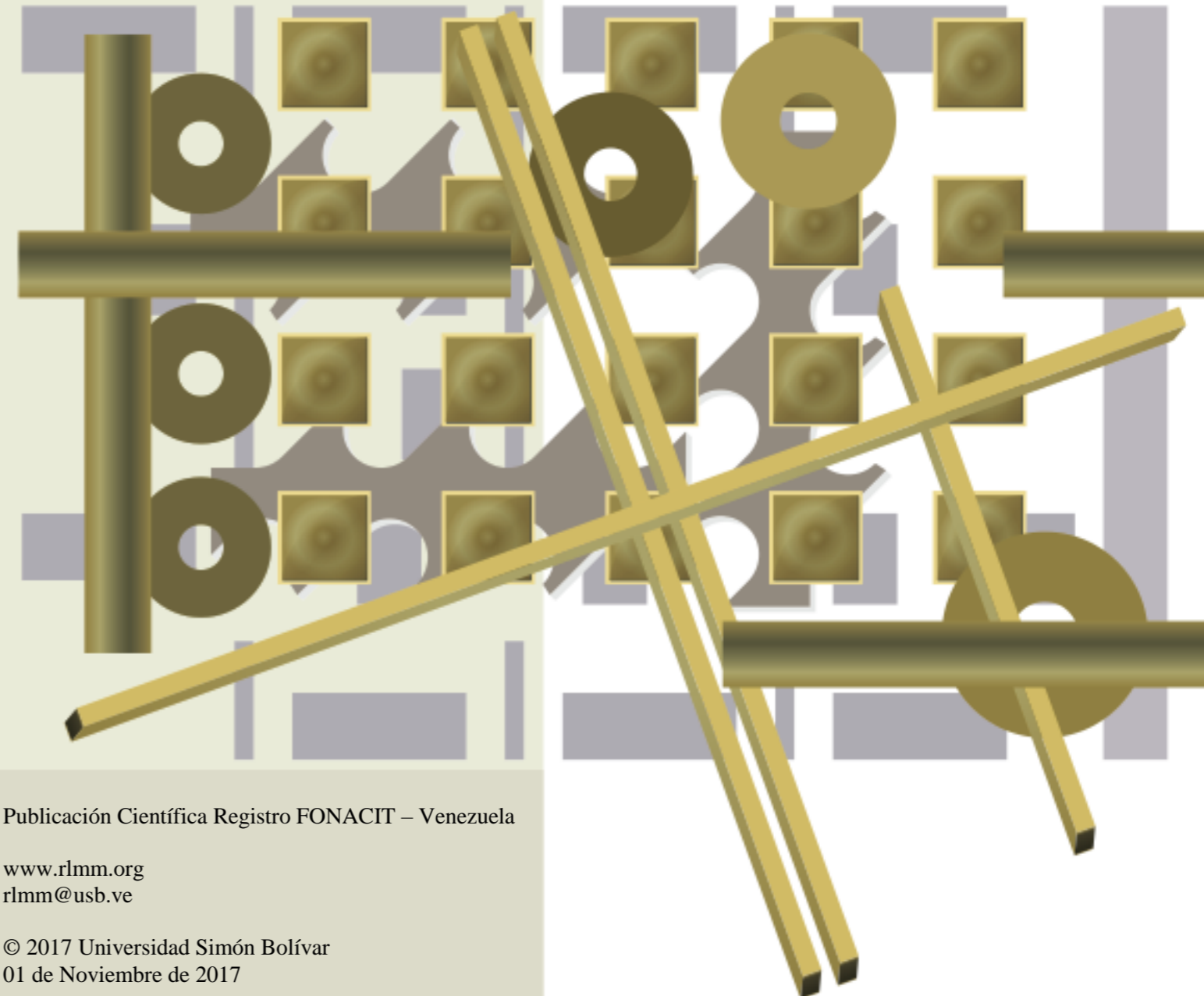


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 37 No. 2 (p. 119-274)



Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar (USB). Edf. MEM, 2do Piso, Of. 207C. Sartenejas, Baruta - Miranda, Aptdo 89000. Caracas 1080-A. Venezuela.
Teléfonos (Phone numbers): Directo: 0058-212-9063387 y 3389, ext. 104; 0058-212-9063930 / 3931 Fax: 0058-212-9063388

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2017 Universidad Simón Bolívar
01 de Noviembre de 2017

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(*Materials Characterization*) Universitat Politècnica de Valencia, España

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(*Ceramics*) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(*Metals*) Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*
(*New Materials and Processes*) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales *Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*
(*Polymers and Biomaterials*) Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politècnica de Catalunya, Barcelona, España
Dr. Rose Mary Michell
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(*Materials Characterization*) Instituto de Tecnología de Materiales Universitat Politècnica de València, España.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L. (Texas, USA)

Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

Dr. Carmen Pascente (Oregon, USA)

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)

González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

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

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 37, No. 2 (2017)

CONTENTS: Volume 37 Nr. 2 (2017)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 119

ARTÍCULOS INVITADOS

TÉCNICAS PARA LA FABRICACIÓN DE ANDAMIOS POLIMÉRICOS CON APLICACIONES EN INGENIERÍA DE TEJIDOS (TECHNIQUES FOR MANUFACTURING POLYMER SCAFFOLDS WITH POTENTIAL APPLICATIONS IN TISSUE ENGINEERING)

Marcos A. Sabino, Marielys Loaiza, Janaína Dernowsek, Rodrigo Rezende, Jorge V.L. Da Silva

***Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017, 37(2): 120-146**

ARTÍCULOS REGULARES

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NITRATO DE CERIO Y EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO EN LA SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2050-T8 (EFFECT OF THE ADDITION OF CERIUM NITRATE AND THE AGING TIME DURING THE SYNTHESIS OF HYBRID TEOS-GPTMS SOL-GEL COATINGS ON THE AA2050-T8 ALUMINIUM ALLOY)

Erika N. Remolina, Carlos A. Hernández, Ana E. Coy Echeverría, Fernando Viejo Abrante, Nelly C. Alba de Sanchez

***Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017, 37(2): 147-159**

ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN UNA ALEACIÓN AA7075 SOMETIDA A LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS T6 Y T7 (KINETIC STUDY OF PHASE PRECIPITATION OF AN AA7075 ALLOY UNDER T6 AND T7 TEMPER)

Ney J. Luiggi A., María del V. Valera M.

***Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017, 37(2): 160-178**

SÍNTESIS A TEMPERATURA AMBIENTE DE SILICOALUMINOFOSFATOS MESOPOROSOS USANDO DIFERENTES AGENTES DIRECTORES (SYNTHESIS AT ROOM TEMPERATURE OF MESOPOROUS SILICOALUMINOPHOSPHATE PREPARED USING DIFERENT SURFACTANTS)

Ernesto L. Bastardo-Gonzalez, Yusleica Quijada, Franklin J. Méndez, Joaquín L. Brito

***Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017, 37(2): 179-185**

CHARACTERIZATION OF BISMUTH OXIDE THIN FILMS DEPOSITED VIA UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING (CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE OXIDO DE BISMUTO DEPOSITADAS MEDIANTE SPUTTERING CON MAGNETRON DESBALANCEADO)

Giovany Orozco-Hernández, Laura López-Córdoba, Helber Esquivel-Puentes, Jhon Jairo Olaya, José Edgar Alfonso Orjuela, Carlos Pineda-Vargas

***Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017, 37(2): 186-194**

CARÁCTER VISCOELÁSTICO DEL ALUMINIO AA6061 POR EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA MICROESTRUCTURA, CARACTERIZADO POR RESISTIVIDAD ELÉCTRICA, MICROSCOPIA Y MODELOS CUANTITATIVOS (VISCOELASTIC CHARACTER OF THE AA6061 ALUMINUM BY EFFECT OF THE TEMPERATURE AND THE MICROSTRUCTURE, CHARACTERIZED BY ELECTRICAL RESISTIVITY, MICROSCOPY AND QUANTITATIVE MODELS)

José L. Ochoa M., Adrian R. Arias P.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 195-218

EFFECT OF TEMPERATURE AND SUBSTRATE ROUGHNESS ON THE ADHESION OF COATINGS OF Ni ALLOY DEPOSITED BY FLAME SPRAY (EFECTO DE LA TEMPERATURA Y RUGOSIDAD DEL SUSTRATO SOBRE LA ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE UNA ALEACIÓN DE Ni DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA)

Martha Yasmid Ferrer, Fabio Vargas, Carlos Mauricio Moreno, Gabriel Peña

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 219-227

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y NATURALEZA DE LA REACCIÓN ALCALINA DE JAROSITA DE TALIO (SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND NATURE OF THE ALKALINE REACTION OF THALLIUM JAROSITE)

Hernán Islas, Francisco Patiño, Martín Reyes, Mizraim U. Flores, Iván A. Reyes, Elia G. Palacios, Sayra Ordoñez, Víctor H. Flores

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 228-236

ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES DE FASE POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROANÁLISIS QUÍMICO EN JUNTAS SOLDADAS AA5083-H116 CON PROCESO GMAW-P Y GAS DE PROTECCIÓN 80Ar19He1O₂ (STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS BY X-RAY DIFFRACTION AND ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETRY MICROANALYSIS IN WELDED JOINTS AA5083-H116 WITH GMAW-P PROCESS AND SHIELDED GAS MIXTURE 80Ar19He1O₂)

Enrique Esteban Niebles Nuñez, Jimmy Unfried Silgado, Jaime Elías Torres Salcedo, Antonio Jose Ramirez Londoño

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 237-249

SCANDIA STABILIZED ZIRCONIA MATERIALS CODOPED WITH Gd, Ho AND Yb. NITRIDATION AND STABILITY (MATERIALES DE CIRCONIA ESTABILIZADAS CON ESCANDIO Y CODOPADAS CON Gd, Ho, Y Yb. NITRURACIÓN Y ESTABILIDAD)

Neil J. Martínez, E. Schweda, C. Seijas, J. J. Mijares, F. Cordero

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 250-257

SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO Y CARACTERIZACIÓN DE FOSFATO TRICÁLCICO DOPADO CON MAGNESIO Y ZINC (SOLID-STATE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM AND ZINC DOPED TRICALCIUM PHOSPHATE)

Ismael H. García Páez, Reinaldo Ardila Melo, Martha L. Pinzón Bedoya

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 258-266

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 267-272

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017, 37(2): 273-274

EDITORIAL

Nos complace presentar el presente número 2 (segundo semestre del año 2017) del volumen 37 de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. En este número se publican 10 artículos regulares de autores iberoamericanos y un artículo invitado.

La colección COMPLETA de la RLMM se encuentra digitalizada y a disposición de todos de manera gratuita (open access) en nuestra página web:

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

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

el cual contiene todos los artículos publicados por nuestra revista desde 1981 hasta el año 2008 (además de los números suplementarios publicados en 2009). El resto de la colección se encuentra publicada en el formato nuevo de la página web.

Queremos una vez más destacar nuestra reciente indexación el ScieELO Citation Index.

Desde el año 2015 hemos ingresado a los índices compilados bajo la red WEB OF SCIENCE de Thomson Reuters en la categoría de ScieELO Citation Index que agrupa a 700 prestigiosas revistas de Iberoamérica. Esto significa que al hacer búsquedas en la Web of Science usando el criterio de “todas las bases de datos” (“all data bases”), las publicaciones en la RLMM y citas a las mismas son tomadas en cuenta para cálculos de número de publicaciones indexadas e índices “h”. Esta nueva indexación amplía todavía más la divulgación de los artículos publicados en nuestra revista, la cual ya está indexada desde el año 2009 en SCOPUS.

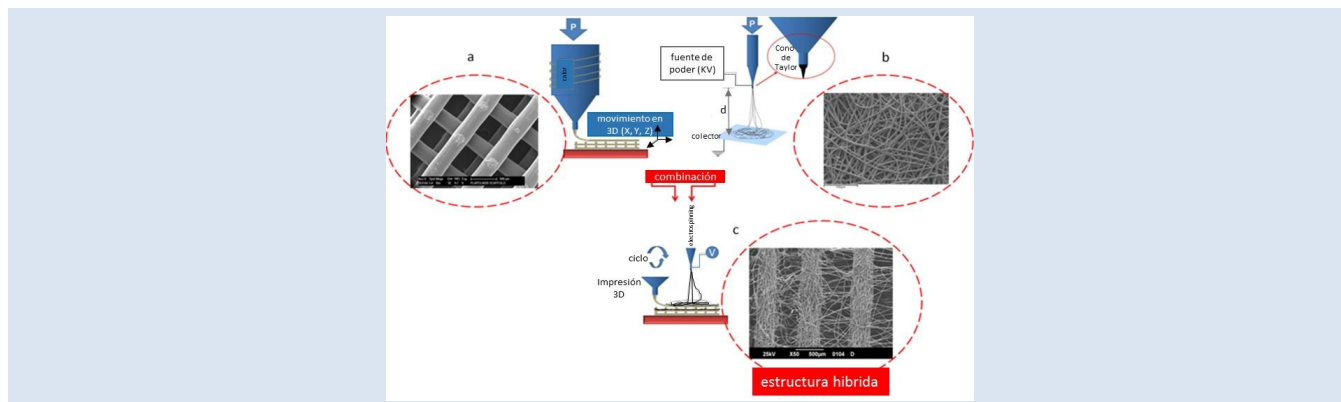
Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

TÉCNICAS PARA LA FABRICACIÓN DE ANDAMIOS POLIMÉRICOS CON APLICACIONES EN INGENIERÍA DE TEJIDOS

Marcos A. Sabino^{1*}, Marielys Loaiza^{1,2}, Janaína Dernowsek³, Rodrigo Rezende³, Jorge V. L. Da Silva³

1: Grupo B5IDA, Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. 2: Dpto. de Química, Complejo Académico El Sabino, Univ. Nac. Exp. Francisco de Miranda, Falcón, Venezuela. 3: Divisão de Tecnologias Tridimensionais, Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), Campinas, SP, Brasil

*Email: msabino@usb.ve



RESUMEN

La fabricación por manufactura aditiva (MA) ha sido investigada y desarrollada desde los últimos 20 años. Esto ha conllevado también al avance de otras áreas como la ingeniería de tejidos. La novedad y la ventaja de estas técnicas recaen en el hecho de que en lugar de fundamentar el proceso en la eliminación de material, ésta crea piezas tridimensionales capa por capa y con mucha precisión directamente de modelos CAD (Computer Aided Design), con altas complejidades geométricas y usando materiales que no podrían ser producidos a través de procesos de fabricación tradicionales. Durante estas últimas dos décadas, se ha hecho un progreso significativo en el desarrollo y comercialización de nuevos e innovadores procesos de MA y prototipado rápido (PR), así como de numerosas aplicaciones con muchos avances en la industria aeroespacial, automotriz, biomédica, biomecánica, farmacológica y otros campos. Este artículo revisa los principales procesos y aplicaciones de esta actual y novedosa tecnología, y va acompañado con resultados de algunos proyectos de investigación donde han participado los autores. También presenta cuales son los desafíos y necesidades futuras en estas tecnologías, y a su vez considera otras metodologías y tecnologías que compiten a la par de la MA y PR, como lo son el electrohilado o electrospinning, desarrollo de hidrogeles y la impresión de órganos o bioprinting.

Palabras Claves: manufactura aditiva, prototipado rápido, electrohilado, andamios, polímeros biodegradables, impresión de órganos, ingeniería de tejidos.

TECHNIQUES FOR MANUFACTURING POLYMER SCAFFOLDS WITH POTENTIAL APPLICATIONS IN TISSUE ENGINEERING

ABSTRACT

Build object using additive manufacturing (AM) has been researched and developed over the past 20 years. This has also led to the advancement of others areas as well as tissue engineering. The novelty and advantage of these techniques lie in the fact that instead of basing the process in material removal, it creates three-dimensional objects layer by layers and very accurately directly from CAD (Computer Aided Design) models, with high geometric and material complexities that could not be produce through traditional manufacturing processes. In the report literature over the past two decades, it has made significant progress in the development and commercialization of new and innovative processes of AM and rapid prototyping (RP), as well as numerous applications have now created many advances in aerospace, automotive, biomedical, biomechanics, pharmacology and other fields. This article reviews the main processes and applications of this current and new technology, and is accompanied with results of some research projects where the authors have participated. It also presents what challenges and future needs in these technologies, and in turn considered other methodologies and technologies that compete with the AM and RP, such as electrospinning, hydrogels and organ printing or bioprinting.

Keywords: additive manufacturing, rapid prototyping, electrospinning, scaffold, biodegradable polymers, bioprinting, tissue engineering.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, lo que se podría llamar la edad actual de la medicina, la ingeniería de tejido (también reconocida por algunos autores como medicina regenerativa) ha ido tomando una fuerza y una viabilidad en cuanto a los estudios de investigación multidisciplinarios [1,2,3], muchos de los cuales ya ha mostrado resultados probados, centrados en la regeneración y recuperación de tejidos, y que han estado más enmarcados en los últimos tiempos en cuanto a tejidos: óseo [4], piel [5], cartílago [6], etc. La creación de tales estructuras, denominadas andamios, deben cumplir ciertos requisitos, es decir deben ser tridimensionales (3D), porosas y con poros interconectados, biocompatibles y biodegradables (preferiblemente) [1-3, 7]. La ingeniería de tejidos también ha ido dando paso a un área también novedosa que es la impresión de órganos [8], aunque esta es un área dentro de la cual hay muchos aspectos del punto de vista metabólico y fisiológico. Esto hace que a través de las tecnologías actuales se pudiesen reproducir órganos (o parte de órganos) que cumplan funciones vitales y puedan reproducir las mismas tal y como lo hace el organismo humano.

En las últimas décadas, los profesionales dedicados a la ingeniería de tejidos, donde resaltan esfuerzos de licenciados químicos, ingenieros de materiales, físicos, biólogos, médicos, odontólogos, farmacéuticos, ingenieros químicos, entre otros, han conceptualizado su trabajo, estableciendo criterios y apuntando a mover una plataforma de ingeniería de tejido holística, paso a paso en aplicaciones clínicas, que incluyen el diseño y fabricación de estos andamios (*scaffolds*), el aislamiento y caracterización celular, proliferación celular, diferenciación celular, uso de bioreactores, etc. [9]

Pero ¿Qué son estos andamios o estructuras 3D?. Los andamios son soportes o estructuras tridimensionales temporales, en los que las células pueden crecer y formar tejidos, por lo que al momento de diseñarlos y fabricarlos, se deben tener en consideración aspectos que van desde la técnica o método a utilizar para su fabricación, como el control de la topografía y rugosidad de la superficie, porosidad, forma y tamaño de poro, lo cual es importante para aumentar la migración de las células en su interior y en la superficie de los mismos [1-3, 7, 10]. La obtención de andamios permite entonces

que estos *template* tridimensionales actúen como una estructura soporte que debe tener características y propiedades que le permitan biomimetizar [11] el tejido que se pretende regenerar sobre sus bases, es decir que sirva como una matriz extracelular (MEC) [12] que permita que se dé la adhesión y su posterior proliferación y diferenciación celular. Hasta la verificación de la formación de tejido neonato sobre éste y que luego conlleve a la formación de un tejido nuevo con sus propias características biológicas, mecánicas, etc.

Para la fabricación de andamios, se deben considerar varios aspectos que son fundamentales [7,10]: (1) estos deben poseer geometrías que permitan direccionar la regeneración tisular o la generación de nuevo tejido a la par de que ocurre la formación de ese nuevo tejido, así como de los sistemas de vascularización y aquellos que permiten el intercambio de fluidos y nutrientes biológicos; también para el descarte de los desechos que se generen; y es por ello que deben ser estructuras porosas y que exista interconexión entre ellos. (2) los andamios, tienen también que proporcionar temporalmente unas propiedades mecánicas adecuadas a las funciones para las cuales fue diseñado y fabricado; esto recae en el hecho de poder seleccionar los biomateriales adecuados para poder garantizar estas propiedades. (3) La degradación es un aspecto fundamental, pues lo que se espera es que a medida que el nuevo tejido se va formando, el andamio vaya permitiendo su fijación en esa estructura 3D y que los productos de degradación que vayan generando no presenten carácter tóxico, sino que siga permitiendo a la estructura que sea biocompatible en el tiempo. Es por ello que generalmente los andamios son fabricados a partir de polímeros sintéticos que presenten biocompatibilidad y biodegradabilidad, se pueden usar también biopolímeros (como por ejemplo alginato, quitosano, colágeno, etc.) [13,14], inclusive proteínas [15], así como también hacer materiales compuestos [16] (usando materiales inorgánicos como las biocerámicas como lo son la hidroxiapatita, fosfato de calcio, etc.). Y finalmente otro aspecto a tomar en consideración son las características superficiales que deben presentar esos andamios, lo cual evidentemente está asociado a los procesos de biocompatibilidad, y a las posibles modificaciones superficiales que se puedan hacer a estos andamios (como por ejemplo la inserción química de péptidos como RGDS, RGDV, PDSGR,

VTXG, etc. [10, 17,18]) o a tratamientos físicos tipo plasma [19] entre otros.

Este artículo de revisión está enfocado en presentar información general sobre los procedimientos o métodos de fabricación de andamios usados en ingeniería de tejidos, y cuáles son las perspectivas futuras en esta interesante y multidisciplinaria área. El artículo va acompañado de algunos resultados experimentales que son producto de la investigación de los autores.

Desde las ultimas 3 décadas, muchos grupos de investigación [1-3, 7, 10-14, 20, 21] han venido desarrollando técnicas novedosas para dar forma a biomateriales (bien sean de naturaleza polimérica, cerámica, metálica o material compuesto) en estructuras 3D complejas que exhiban unas propiedades esperadas para determinadas aplicaciones en la ingeniería de tejidos o medicina regenerativa. Y han sido los materiales poliméricos los que han venido aportando más avances en este particular, dada su versatilidad química [22], propiedades reológicas [23], mecánicas o elástico-plásticas [24], y de posibilidad de añadir aditivos químicos [25] o inclusive fármacos [26] o biomoléculas [27]. También está la formulación de materiales compuestos [28], que son necesarios para garantizar un mejor desempeño físico-químico, mecánico, farmacológico y quirúrgico de estos andamios. Teniendo siempre como clave que serán aspectos relacionados con el diseño [29], selección de material, biocompatibilidad, biodegradabilidad y métodos de fabricación, lo que le dará a los pacientes y a los médicos la seguridad que posteriormente le conferirá el éxito a los mismos.

Para estas consideraciones de diseño y de propiedades finales de los andamios se deben tener en cuenta la relación estructura química-propiedades de estos materiales poliméricos (sean de origen natural o sintético, mezclas de ambos, o de materiales compuestos). Por ejemplo es bien sabido que materiales poliméricos que exhiben una alta cristalinidad muestran un incremento en sus propiedades mecánicas, pero son más difícilmente degradables [30]. Técnicas de procesamiento que puedan, por ejemplo, inducir degradación termo-oxidativa, induzcan mejoras en la capacidad degradativa de estas estructuras, pero a expensas de reducir su resistencia, y el tiempo de vida del andamio [31]. Otra atención de suma importancia que se debe tener, es que la inclusión de ciertas

biomoléculas en estos andamios, bien sea por alguna modificación que haya sido implementada en su superficie, o colocada en su formulación, algún factor de señalización celular, fármaco, aditivo, etc, no pueden ser inactivadas durante el proceso de fabricación de estos andamios [17, 26,27], por lo que a veces no es tan sencillo decidir cuál es la tecnología o metodología a escoger para su obtención. Es allí también, donde el carácter multidisciplinario de la ingeniería de tejidos se perfila, pues es para estos casos donde la discusión entre investigadores de diferentes áreas (biología, física, química, ingeniería, medicina, farmacología, etc.) se hace realmente necesaria para poder garantizar su fabricación y buen desempeño [32].

Entonces, las técnicas de fabricación para ingeniería de tejidos dependen en muchos casos del polímero en cuestión, de sus características superficiales y de la función potencial que debe tener el andamio [13,14,17]. La mayoría de las técnicas envuelven tratamientos térmicos y de presión, así como el uso de solventes (orgánicos) que deben ser debidamente eliminados [33]. Los costos también deben ser considerados. Muchas de las propuestas actuales consideran que durante el proceso de fabricación de los andamios sea posible la incorporación de líneas celulares, lo cual a nuestro modo de ver está todavía en etapa de discusión y de validación, dado que justamente estas técnicas de manufactura que involucran aplicación de calor, o de presión, o del uso de solventes o reactivos químicos, siempre son unas limitantes al momento de pensar en que deben estar presentes células al mismo momento en que estos andamios con fabricados.

Mientras tanto, cada técnica presenta sus ventajas y desventajas, pero cada una de ellas debe ser considerada como la técnica más apropiada para reunir todos los requerimientos que son necesarios para la recuperación de un tejido en particular. A continuación se presentan los aspectos más importantes de las técnicas más usadas y reportadas, que dieron sus primeros aportes en la generación de estos andamios, así como las que actualmente se están usando y aun en etapa de desarrollo, dado que cada día aparecen nuevas y más novedosas opciones para fabricar soportes para esta interesante área como lo es la ingeniería de tejidos.

1.1 Hilado y tejido de fibras

El tejido de fibras es una de las técnicas, junto con

la de lixiviación de partículas y evaporación de solventes, que se usó inicialmente para la obtención de membranas y andamios tridimensionales, teniendo mucho alcance dada la sencillez de las mismas y sus bajos costos. Matrices 3D porosas pueden ser construidas por la unión de fibras de polímeros, generando una especie de nodos en los puntos de unión entre las fibras, bien sea por la utilización de un polímero secundario, o usando una fusión controlada entre estos, aplicando algún tipo de sellado térmico. Por ejemplo, fibras de PGA se han unido mediante la incorporación en la solución de poli(L-Láctico) PLLA, luego estos son enfriados y se da la posterior eliminación del PLLA usando un solvente que es selectivo sólo a este polímero [34].

En el caso de un poliéster-eter biodegradable como la Poly(p-dioxanona) (PPDX) la cual ha sido muy usada para la fabricación de suturas [35] también se empleó esta técnica para el desarrollo de estructuras

3D mediante el proceso de hilado y luego fusión controlada [36]. En este caso primeramente se forman los filamentos a través de un proceso de hilación desde el fundido (como lo muestra la figura 1).

Luego estos filamentos son recolectados cuidadosamente y embebidos dentro de un molde (en este caso se usó una capsula de aluminio), la cual es sellada y sometida a un proceso de fusión controlado para no permitir la fusión total y desorientación de las fibras, sino solamente generar una fusión superficial (considerando la temperatura de fusión *onset* del polímero) que permita generar la unión interfacial entre fibras o sinterización [36], como se muestra en la figura 2.

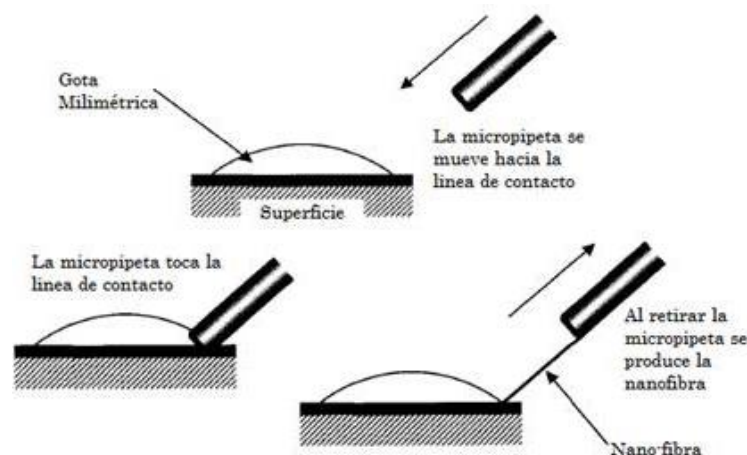


Figura 1. Proceso de hilado desde el fundido.

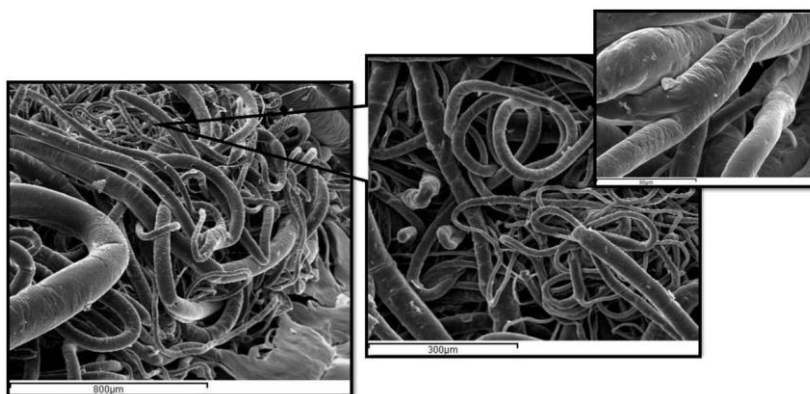


Figura 2. Microfotografía MEB de un sistema de hilado y tejido de fibras (por confinamiento) de polímero. Se observa una matriz 3D porosa, construida por la sinterización por fusión de las fibras.

Sin embargo, a pesar de la simplicidad de esta técnica, las dificultades que presenta mayormente es el control de la porosidad, el control de los diámetros de las fibras, la desorientación de las fibras y colapso cuando se usaba el proceso térmico sin un buen control para la unión entre los filamentos.

1.2 Solvent casting y lixiviación de partículas

Casi de manera simultánea, y como una consecuencia de las desventajas que presentaba la técnica anterior para controlar tamaño de poros y diámetro de fibras, surge como una alternativa la técnica de formación de membranas por *solvent casting* y lixiviación de partículas. En este caso el tema del control del tamaño de poros, en muchos casos pudo ser controlado. Es por ello que en este caso, con una buena selección de la sal a usar, se conseguía controlar el tamaño de poros, a altas concentraciones de sal, sin perder su estabilidad física se podía proporcionar una interconectividad de poros, se generaba una buena relación superficie-área-volumen, así como el nivel de cristalinidad. La técnica entonces consiste en realizar un proceso de separación de fases, donde se usa una solución polimérica, y debe tener un buen solvente y que sea deseablemente volátil, donde se coloca un compuesto porógeno (como una sal u otro polímero, preferiblemente soluble en agua) el cual es mezclado, y se deja secar hasta formar una estructura tridimensional, que una vez formada, es sometida a la acción de un buen solvente para el compuesto porógeno pero mal solvente para la matriz polimérica, la cual finalmente va a formar la estructura o red 3D [1, 37]. Esta estructura luego debe ser debidamente lavada para garantizar la eliminación total del porógeno y de posibles restos de solventes. En la siguiente figura 3, se presenta un diagrama esquemático de cómo se puede conseguir este proceso de formación de andamios.

En la figura 4 a continuación, se muestra la obtención de andamios 3D usando los poliésteres policaprolactona (PCL) y mezcla PCL/PPDX (figuras 4A y 4B respectivamente) con la inclusión de sal (NaCl) previamente tamizada. Allí mismo se muestra en las figuras 4C y 4D como esa estructura 3D porosa es cubierta por una monocapa celular luego de la deposición de células condriocitos [38].

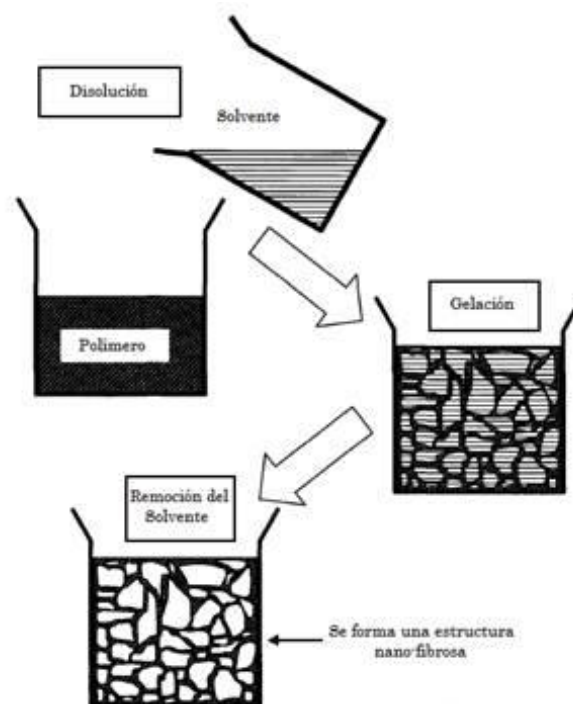


Figura 3. Proceso esquemático para la preparación de andamios usando la técnica de lixiviado.

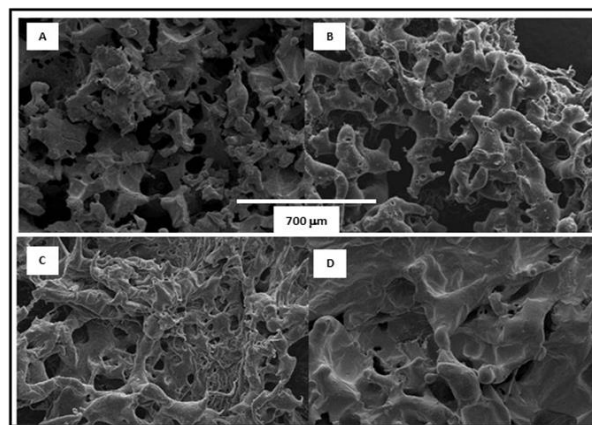


Figura 4. Observación por MEB, de un andamio usando poliésteres biodegradables, a través de la técnica de lixiviación (agente porógeno usado: NaCl).

En otro trabajo, se muestra el uso de un agente porógeno (carbonato de calcio) para fabricar la estructura tridimensional, que corresponde a un material compuesto. En este caso, se usó Poliacido Láctico (PLA) como matriz, un PLA modificado con anhídrido maléico como agente compatibilizante y la fase dispersa fue la zeína (una proteína vegetal extraída del maíz), y el carbonato de calcio en forma de polvo. En la figura 5, entonces se aprecia como este agente logra formar la red 3D

de este material compuesto [39].

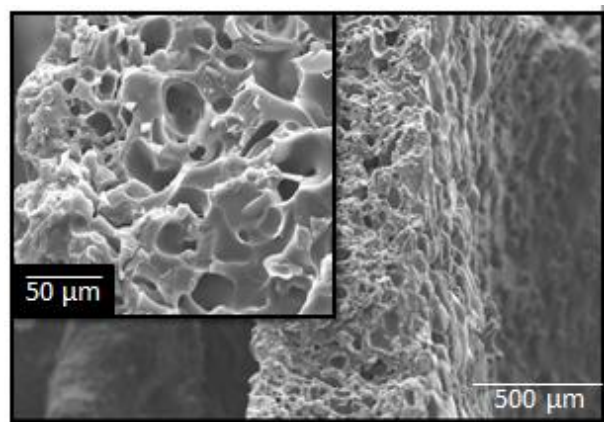


Figura 5. Microfotografía de un andamio poroso de un poliéster /zeina donde se usó como agente porógeno CaCO_3 .

1.3 Espumado con gas

Una preocupación importante con las estrategias clásicas de fabricación de andamios como la evaporación de solventes y lixiviación de partículas, son los posibles restos de esos solventes los cuales conducen a una respuesta inflamatoria en el tejido después de la implantación. Un método que evita cualquier tipo de disolventes orgánicos es el método de fabricación de andamios usando un gas como agente de expansión [40]. La metodología es crear discos de polímero comprimidos (por ejemplo poliésteres) que son ligeramente calentados (al menos por encima de su temperatura de transición vítrea, en aquellos casos donde pueda ser necesario) y luego con $\text{CO}_2(\text{gas})$ a alta presión. A medida que se reduce la presión, la nucleación y formación de poros se generan en la matriz de polímero en función de la cantidad de gas inyectado y en la reducción de la tasa de presión. El tamaño medio de poros varía desde 100 hasta 500 μm . Sin embargo, un inconveniente de este método sigue siendo que la morfología de poros formada corresponde a poros fundamentalmente cerrados, lo cual es una limitante, pues se sabe que los andamios para ingeniería de tejidos deben garantizar interconectividad entre poros para responder a una posterior vascularización y difusión celular. Una solución de este problema, sin necesidad del uso de solventes, ha sido la incorporación de sales y su lixiviación y crear de esta manera una red de poros abiertos en los andamios producidos por espumado con gas [41].

1.4 Moldeo desde el fundido

Un método alternativo para la producción de andamios tridimensionales, es a través de un proceso de inyección en un molde desde el fundido. Esta técnica requiere de mezclar las partículas de un polímero y de un porógeno que se combinan y son inyectadas en un molde en un proceso donde la temperatura debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero (para polímeros amorfos) o de la temperatura de fusión (para los polímeros semicristalinos). Después de la reorganización del polímero, el material compuesto es extraído del molde, enfriado, y se sumergen en un líquido apropiado para lixiviar el porógeno. La estructura porosa resultante tiene la forma exterior exactamente igual que la del molde. Un ejemplo muy útil en este caso es mezclar poliésteres con micropartículas de gelatina para formar el compuesto, y luego lixiviar de esta manera la gelatina en agua destilada o desionizada [42].

1.5 Extrusión

Mientras que la extrusión es un método de procesamiento bien documentado para polímeros industriales y diversas aplicaciones, este método es relativamente nuevo para la fabricación de andamios biocompatibles y porosos. Uno de los primeros trabajos reportados usando esta técnica aplicada a la ingeniería de tejidos, fue el trabajo de Widmer y colaboradores en 1998 [43], quienes utilizaron un copolímero poliácido(Lactico-Glicólico) PLGA y PLLA para formar andamios tubulares para la regeneración del nervio periférico. En este trabajo, se fabricaron inicialmente membranas de estos polímeros utilizando la técnica de “solvent casting”, donde en una solución de los mismos se dispersaron partículas de cloruro de sodio como agente generador de poros. Las membranas se cortaron en un tamaño apropiado se cortaron y fueron cargadas en la extrusora. En la extrusora se aplica calor y presión al material compuesto (polímero/ NaCl) y lo fuerza a pasar través de una boquilla (para dar la forma deseada de cilindro tubular) y lo empuja hacia fuera de la boquilla para formar estos conductos cilíndricos. Después los conductos se enfrían, y se sumergen en agua para lixiviar la sal y se secan a vacío.

1.6 Electrospinning o electro-hilado

Esta técnica fue patentada por Formhals en 1934 [44], en donde un arreglo experimental era descrito para la producción de fibras poliméricas empleando fuerza electrostática. Cuando se producen fibras bajo este método, el proceso se denomina electrohilado, mejor conocido como *electrospinning* [45-47]. En otras palabras, el *electrospinning* es una técnica que permite la creación de micro y nanofibras a través de un chorro de solución polimérica eléctricamente cargada o de polímero en estado fundido. Las fibras obtenidas a través del *electrospinning* se denominan fibras *electrospun* [47].

Los andamios producidos por *electrospinning* son herramientas muy atractivas para la ingeniería de tejidos, dado que estos imitan físicamente (biomimetizan) a una matriz extracelular natural, y es por ello que estos andamios actúan como buenos soportes para la adhesión y desarrollo celular [11].

El equipo de *electrospinning* en su forma más básica, consiste en una pipeta o reservorio para contener una solución polimérica (cuya punta debe ser un capilar metálico muy delgado a través del

cual descenderá el polímero), dos electrodos (formando una configuración punta-placa), y una fuente de voltaje de corriente continua (DC) en el rango de los kilovoltios (kV) [46]. Debido al alto voltaje aplicado, una gota polimérica es halada desde la punta de la pipeta formando cientos de fibras; cada fibra se carga eléctricamente, y dichas cargas generan dobleces o curvas de manera que las fibras poliméricas serpentean hasta que son depositadas en el colector, todo esto generado por la diferencia de potencial que esto induce. Durante ese viaje, el diámetro de cada fibra se reduce, y el solvente es volatilizado durante el viaje, por lo que se garantiza su eliminación. Finalmente, estas fibras son colectadas, al azar, quedando sinterizadas por algún posible resto de solvente, en la superficie metálica dispuesta para ello, y que ha sido conectada a tierra (voltaje cero) [1, 45-47], generando una especie de malla. Seguidamente, se presenta un esquema sencillo del montaje experimental o requerimientos del proceso de *electrospinning*, figuras 6-8 [46].

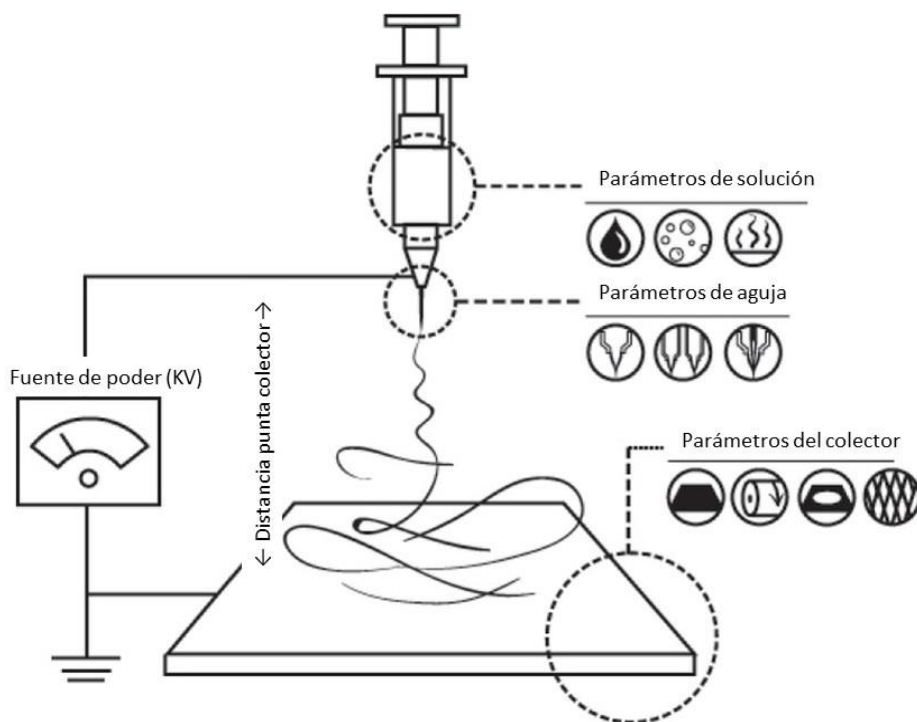


Figura 6. Diseño básico de un equipo de *electrospinning* (vertical) y variables de proceso.

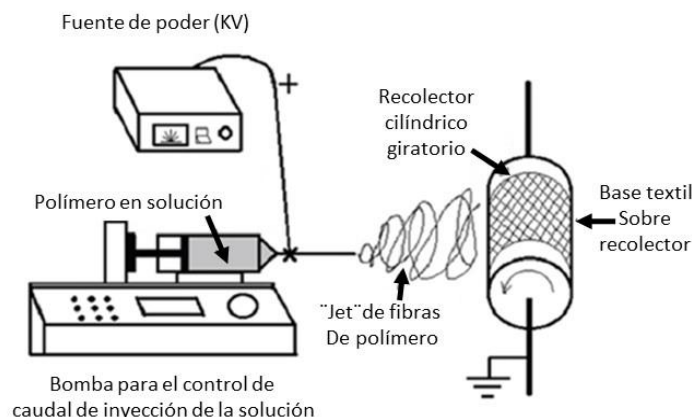


Figura 7. Diseño básico de un aparato de *electrospinning* (horizontal) y partes del equipo.

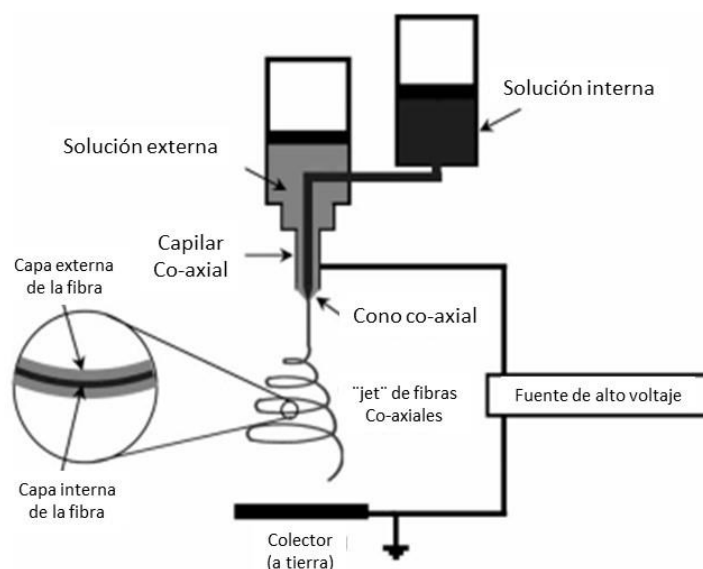


Figura 8. Diseño básico de un aparato de *electrospinning* con sistema co-axial.

El resultado del proceso es una red tridimensional de fibras dispuestas al azar sobre la superficie del colector, porosas, e interconectadas entre sí; para ello, durante el recorrido desde la punta del capilar hacia el colector realizado por la fibra en formación, debe ocurrir la evaporación del solvente empleado para generar la solución polimérica requerida.

Existen importantes características dentro del proceso de *electrospinning* [45]:

- Se debe disponer de un solvente adecuado para disolver el polímero a emplear.
- La presión de vapor del solvente debe ser la adecuada para que su evaporación sea lo suficientemente rápida para que la fibra mantenga su integridad cuando alcance el colector, pero no

tan rápida como para permitir que la fibra se endurezca antes de que alcance el rango nanométrico.

- La viscosidad y tensión superficial del solvente no debe ser tan alta para prevenir que el chorro formado no sea tan pequeño y permitir el drenaje libre de la solución polimérica desde el capilar.
- La fuente de poder deber ser adecuada para superar la viscosidad y tensión superficial de la solución para formar y sostener el chorro desde el capilar.
- La distancia entre el capilar y el colector puesto a tierra, debe ser suficientemente amplia como para que el solvente se evapore a tiempo y las

fibras se formen; además, de que no se creen chispas entre los electrodos.

La técnica de *electrospinning* permite obtener fibras de distintas morfologías, mediante la variación de los parámetros de proceso, modificando los elementos o configuración de ellos. Seguidamente se muestran fibras *electrospun* de diversos tipos de morfologías, como se muestra en la figura 9 [46].

Las tablas 1 y 2, presentan los parámetros en consideración en el proceso de *electrospinning*, cuyas modificaciones permiten obtener fibras de

distintas morfologías como las expuestas en la figura 9. Además de la morfología, algunos de estos parámetros se relacionan con los defectos presentes en las fibras (gotas), e influyen directamente en el diámetro de las mismas [48].

En la figura 10, se muestra el diseño y el equipo de *electrospinning* construido en la división de tecnologías tridimensionales del Centro de Tecnología e Informação Renato Archer (CTI) en Brasil, el cual fue construido por los autores, y que tiene una disposición horizontal.

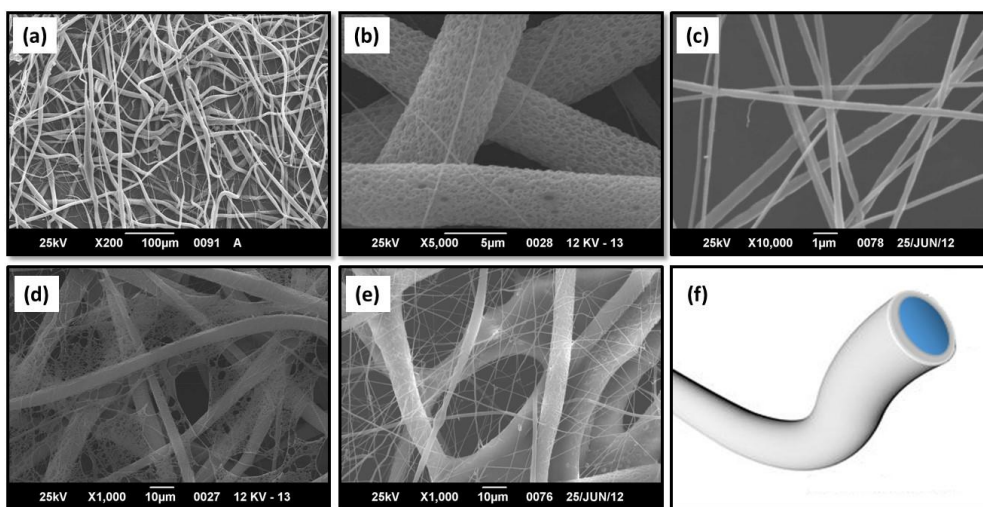
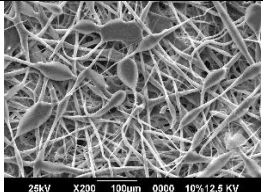
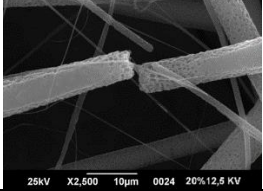
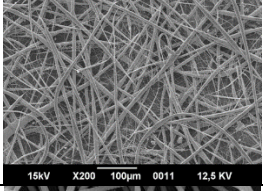
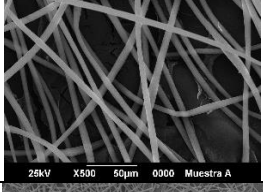
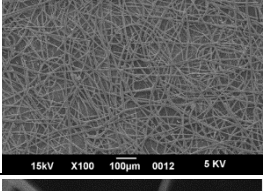
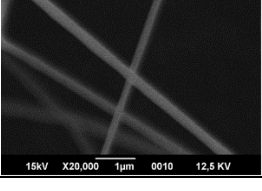


Figura 9. Tipos de fibras electrospun. (a) aplastadas o tipo cintas; (b) microfibras porosas; (c) nanofibras; (d) fibras y membrana tipo velo; (e) mezcla de micro y nano fibras, y fibras ramificadas; (f) diseño de lo que sería una fibra coaxial.

Tabla 1. Variables del proceso de electrospinning [46,47].

Propiedades del polímero	Propiedades de la solución	Características del montaje
Peso molecular	Viscosidad	Propiedades del sustrato
Distribución del peso molecular	Viscoelasticidad	Caudal de alimentación
Temperatura de transición vítrea (Tg)	Concentración	Magnitud del voltaje aplicado
Solubilidad	Tensión superficial	Geometría y arreglo de los electrodos. Distancia punta-colector.
	Conductividad eléctrica	Presión de vapor del solvente
		Humedad relativa

Tabla 2. Efecto de los parámetros de operación en el tipo de fibras y mallas obtenidas.

Parámetro	Variación	Efecto en la malla	Observaciones
Concentración de la Solución	Disminución		Fibras discontinuas interrumpidas en su extensión por la formación de gotas
	Aumento		Discontinuidad generalizada de las fibras con diámetros no consistentes en toda su extensión
Distancia punta-colector	Disminución		Fibras discontinuas y de diámetros inconsistentes en su extensión
	Aumento		Disminución de empaquetamiento de fibras o entramado originando poros más amplios
Voltaje	Disminución		Fibras discontinuas y diámetros inconsistentes en su extensión
	Aumento		Discontinuidad de las fibras, posible disminución del entramado, y fibras con diámetros menores

A continuación se muestran en las figuras 11 y 12, los andamios obtenidos mediante *electrospinning* a partir de dos poliésteres biodegradables, la Poli(ϵ -caprolactona) (figura 11) [49], y el Poliácido láctico (figura 12) [47] usando los equipos de electrospinning de la USB (con disposición vertical) y del CTI (con disposición horizontal) respectivamente.

1.7 Prototipado rápido de formas libres sólidas

Es la técnica más avanzada para la fabricación de andamios, también conocida como sólido de libre

forma (*solid free form*), permite la obtención de un objeto tridimensional previamente modelado con un programa de diseño añadido por computadora (*CAD*), que luego es expresado como una serie de secciones transversales usando un método de fabricación por capas (capa por capa) que es controlado por computadora [50].

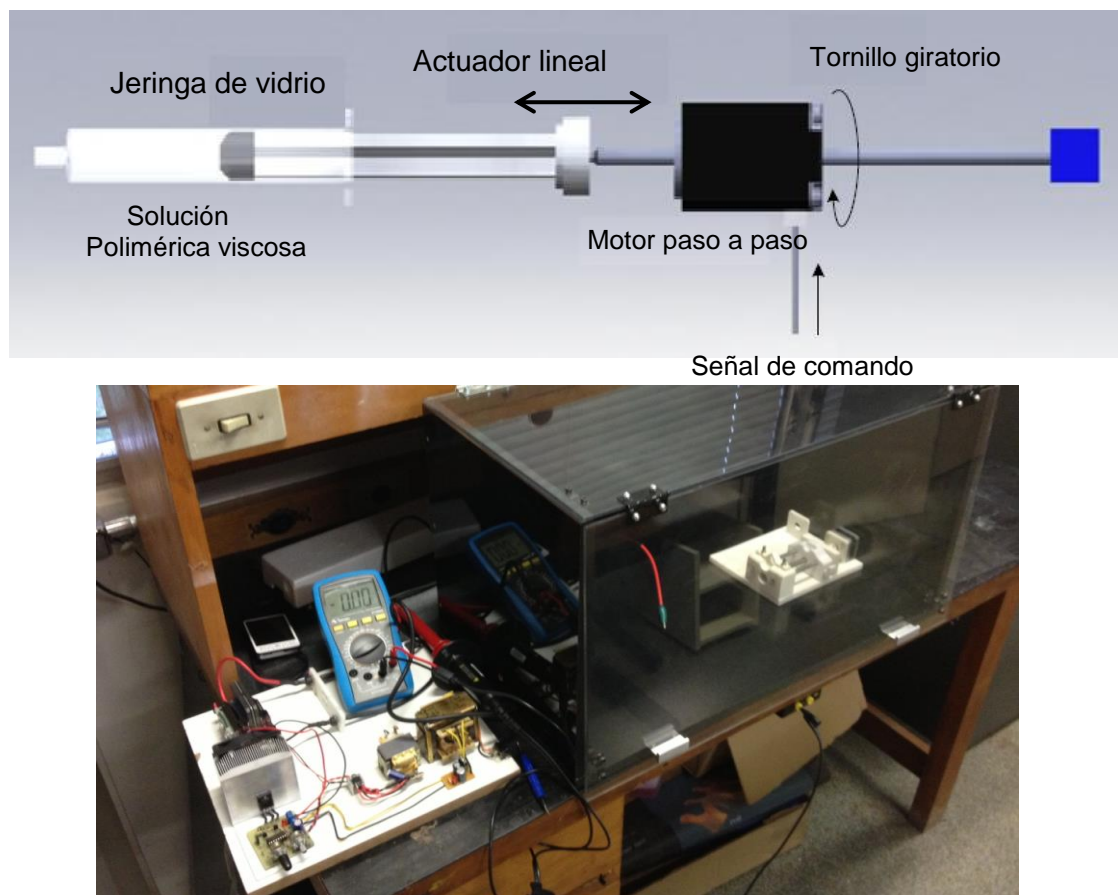


Figura 10. Sistema de operación de un equipo de electrospinning diseñado y construido en el CTI.

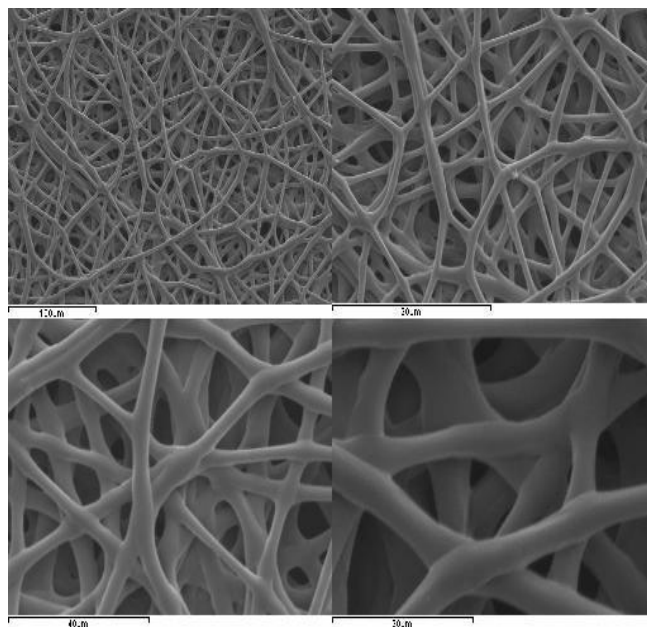


Figura 11. Microfotografías MEB de mallas obtenidas a partir de una solución de PCL/cloroformo (30 % p/v), $d = 25$ cm, $V = 15$ kV. Se observan diámetros uniformes de fibras, diámetro $\varnothing \approx 3-5 \mu\text{m}$, estructura de poros interconectados, con tamaño de poros $\approx 30-50 \mu\text{m}$, y buena sinterización.

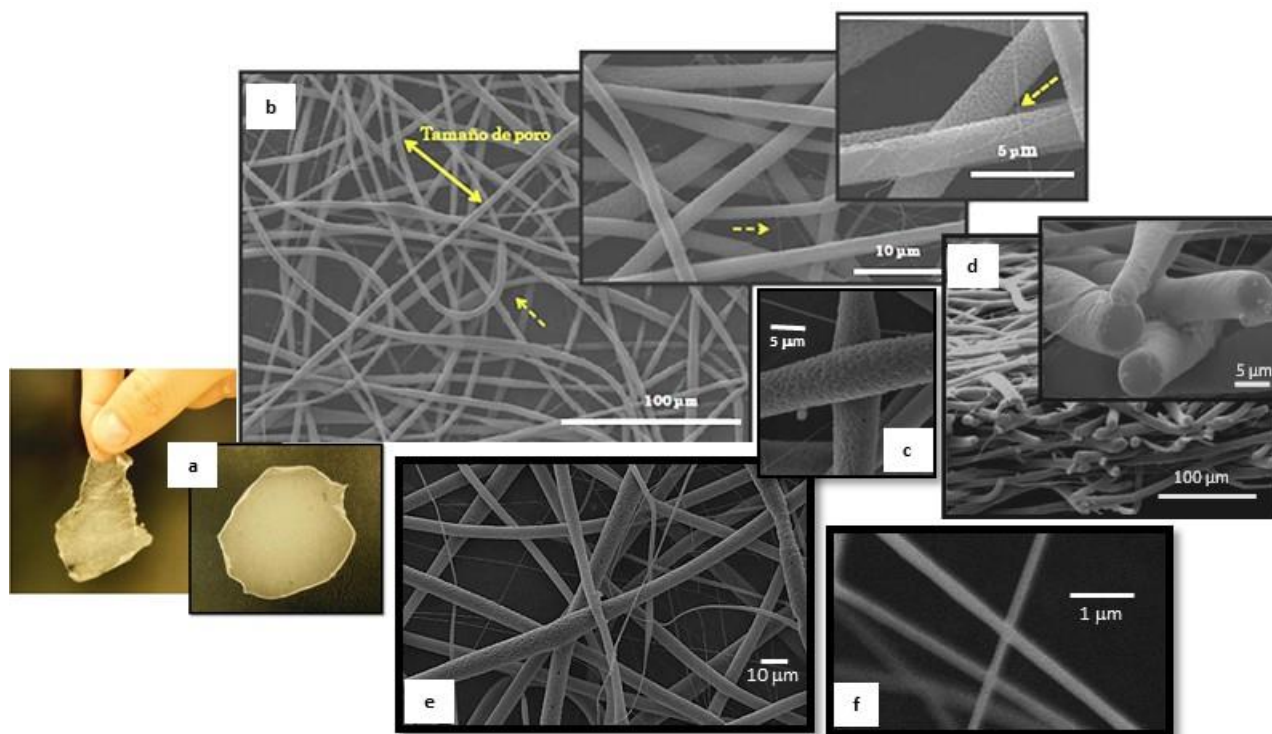


Figura 12. Microfotografías MEB de mallas obtenidas a partir de una solución de PLA/cloroformo (12,5 % p/v), $d = 13$ cm, $V = 11$ kV. (a) malla obtenida; (b) MEB de la disposición de las fibras y poros; (c) superficie porosa de las fibras; (d) espesor de la malla 3D y sinterización de las fibras; (e) mezcla de micro y nano fibras; y (f) detalle de las nano fibras formadas.

Entre las tecnologías de prototipado rápido (PR) están [51]: modelado por deposición de material fundido (FDM, en inglés), sinterización selectiva por láser (SLS, en inglés), estereolitografía (SLA, en inglés), impresión por bioextrusión 3D (3D-P), fabricación por corte y laminado (LOM, en inglés), fotopolimerización por luz UV (SGC, en inglés). Estas técnicas permiten fabricar andamios con arquitectura altamente reproducible y variable en cuanto a composición, permiten controlar tamaño, forma, geometría e interconectividad de la matriz produciendo estructuras biomiméticas. Adicionalmente puede integrarse a la técnica de adquisición de imágenes (tomografías computarizadas, TC) permitiendo que el injerto se ajuste al tamaño, forma, etc. de algún paciente en particular.

Sin embargo, hay limitaciones respecto a la variedad de polímeros que pueden usarse [52]. Cada una de las tecnologías mencionadas difiere en el estado y cantidad de material empleado, traslucidez, calidad superficial, precisión, costos, propiedades de resistencia mecánica, procesos de postcurado, entre

otros. En la tabla 3 se mostrará un resumen de las principales diferencias entre las principales tecnologías nombradas en el prototipado rápido.

La mayoría de los estudios de investigación actuales llevados a cabo por los más importantes centros de desarrollo y uso de prototipado rápido [53, 54], parecen indicar que la evaluación de parte de estas tecnologías en función de costo tiempo favorecen a la bioextrusión y a la FDM con la mejor relación costo-beneficio. [55]. Adicionalmente a los precios competitivos se destacan por las buenas propiedades mecánicas manifestadas por estas estructuras, que pueden ser generadas formas diversas y por ser de fácil colocación [56].

Estos motivos conducen a que en esta revisión, se considere una explicación más detallada de las técnicas de prototipado rápido: Bioextrusión y FDM, ya que han sido las técnicas más implementadas en la biofabricación de implantes por parte de nuestros grupos de investigación. Sin embargo alguna breve reseña se considerara sobre las otras técnicas.

1.8 Sinterización selectiva por láser (SLS)

El sinterizado selectivo por láser (conocido en inglés bajo el nombre de SLS: selective laser sintering), permite imprimir objetos funcionales sin recurrir a un aglutinante intermediario o a una eventual etapa de ensamble [57]. Antes de la impresión, la concepción del objeto es realizada a partir de un software de CAD (por ejemplo: CATIA, SolidWorks, ProEngineer) para que este sea enviado a una impresora en formato numérico. Luego, la impresión se realiza capa por capa, a partir de polvos fusionados, gracias a la temperatura generada por un láser CO₂. Esta tecnología hace posible la fabricación de objetos a partir de una amplia gama de materiales – como metales (titanio, acero y aleaciones) y los polímeros (generalmente poliamidas y policarbonatos), respetando las altas exigencias de las piezas funcionales, como la resistencia mecánica y la resistencia química y a la temperatura. Además, este procedimiento permite obtener piezas con color y sin límites de forma gracias a la ausencia de soportes, logrando al mismo tiempo, un alto nivel de calidad del producto y una gran estabilidad a lo largo del proceso de fabricación. En consecuencia, este proceso es utilizado, no solamente en el área de diseño y en la industria automóvil e aeronáutica, donde tiene su mayor interés y usuarios, sino también en la ingeniería biomédica (donde las piezas impresas deben ser biocompatibles).

1.9 Estereolitografía (SLA)

El concepto básico de la Estereolitografía es formar estructuras 3D mediante la laminación de capas delgadas en dos dimensiones superpuestas para así formar objetos en 3D [58]. Por lo general consiste en el curado o solidificación de un polímero fotosensible líquido por un rayo láser UV proyectado sobre la superficie de un fotopolímero. El láser suministra la energía que induce una reacción química, enlazando un gran número de pequeñas moléculas (monómeros) formando así un polímero altamente reticulado [59]. La Estereolitografía es un método aditivo porque construye objetos capa por capa, y como consecuencia es también generalmente conocida como técnicas de fabricación por capas para generar andamios 3D. En los últimos años esta técnica ha venido siendo popularizadas dado que se usa en la construcción de retratos tridimensionales.

1.10 Fabricación por corte y laminado (LOM)

Se basa en el uso de una hoja de papel encolada que se posiciona automáticamente sobre una plataforma y se prensa con un rodillo caliente quedando adherida a la hoja precedente [60]. La técnica LOM es un proceso automatizado que genera una pieza tridimensional basada en una representación CAD por laminación secuencial de láminas transversales. El sistema óptico consta de espejos que proporcionan el haz láser sobre la superficie en tratamiento a través de una lente focal que lo enfoca con un tamaño aproximado de 25mm. El corte del láser es controlado por una mesa de posicionamiento XY. El proceso de fabricación consta de tres partes: (1) La generación del fichero CAD-STL; (2) Construcción: en la fase de construcción, las capas finas de adhesivo recubierto con material son secuencialmente unidos el uno al otro siendo previamente cortados por el rayo láser. El láser incide sobre la superficie quemando el perímetro indicado por el modelo CAD en cada sección transversal, una vez hecho esto todo lo que se encuentra dentro de los límites se libera de la hoja. La plataforma con la pila de capas desciende y una nueva sección de materiales avanza. Vuelve a ascender la plataforma y el material calentado se superpone para ir uniéndose la pieza repitiendo el proceso; y (3) Finalmente se separa del material de apoyo. El factor temperatura es crítico y ha de mantenerse constante a lo largo del proceso por lo que la maquinaria dispone de un circuito cerrado que asegura este condicionante

1.11 Fotopolimerización por luz UV (SGC)

La tecnología *Solid Ground Curing* (SGC), data del año 1991, y se basa, al igual que la estereolitografía, en la solidificación de un fotopolímero o resina fotosensible [61]. En la fotopolimerización, sin embargo, se irradia con una lámpara de UV de gran potencia todos los puntos de la sección simultáneamente. La tecnología SGC realiza un curado de un fotopolímero capa a capa. En lugar de usar un láser explorador para realizar el curado de una capa dada, la capa completa se expone a una fuente de luz UV a través de una máscara que se coloca encima de la superficie de un polímero líquido. El proceso de endurecimiento requiere de 2 a 3 segundos por capa. Primeramente se genera un modelo CAD dividido por capas para lo cual se puede utilizar un software. Para cada capa se genera una máscara. Se distribuye una capa plana delgada

de fotopolímero líquido sobre la superficie de trabajo y se coloca la máscara encima, se expone entonces a una fuente UV de alta energía. El líquido expuesto a la fuente solidifica y el que queda oculto por la máscara queda en estado líquido. Acto seguido se limpia el área de trabajo retirando el líquido sobrante y se rellenan las áreas abiertas de la capa con cera caliente, la cual servirá de sostén al

enfriarse. Dentro de las consideraciones geométricas de esta técnica se tiene que el tamaño máximo de las piezas es de: 36 x 51 x 51cm, por lo que permite crear piezas grandes y complejas (como estructuras de proteínas, hélices de ADN, modelo de órganos, etc.) [62].

A continuación se presenta una tabla resumen sobre las características de estas técnicas de PR.

Tabla 3. Características de las principales tecnologías de prototipado rápido PR [51].

	SLA	SGC	SLS	LOM	FDM	Bioextrusión
Tecnología	Polimerización	Polimerización	Sinterización	Laminado	Deposición de filamentos	Deposición de polímero fundido
Láser	Si	No	Si	Si	No	No
Materiales	Fotopolímeros	Fotopolímeros	Polycarbonato Poliámidas Ceras	Papel Poliésteres poliamidas	ABS, ceras, Nylons, PLA (deben estar en forma de filamentos)	Polímeros termoplásticos en general. Poliésteres biodegradables
Tamaño de poros (µm)	-		45-100		100-1000	200-1000
Resolución (mm)	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,1
Precisión (mm)	± 0,020	± 0,020	± 0,250	± 0,020	± 0,125	± 0,050
Tamaño máximo de piezas (cm)	50x50x60	36x51x51	30x40	depende de lámina usada	30x30x30	25x30x40
Ventajas	Tecnología madura, rápida y alta precisión	Alta precisión, mejores propiedades mecánicas y no necesita de soporte	Material más económico y de mayor variedad, no necesita de soportes. No necesita de solventes. Alto radio superficie/ Volumen.	Alta precisión, y es más rápido que los otros métodos, materiales baratos	Materiales económicos y mayor variedad, no necesita de soportes, más rápido que SLA. No necesita de solventes. Alto radio superficie/ Volumen.	Materiales económicos y mayor variedad, no necesita de soportes ni de filamentos previamente formados. No necesita de solventes. Grandes tamaños de poros. Alto radio superficie/ Volumen. Permite la inclusión de porógenos.
Desventajas	Modelos traslucidos, quebradizos, necesita de soportes. Pueden tener restos de monómero.	Equipo de alta complejidad y grande que necesita de mucho espacio, y es tecnología cara. Pueden tener restos de monómero.	Las piezas tienen un aspecto laminado, tiene una baja tolerancia	Puede ocurrir deformación de las laminas	Piezas pueden tener apariencia granulada. Depende de que el material este en forma de filamento con diámetros específicos. Altas temperaturas de proceso	Piezas pueden tener alguna deformación, altos % de contracción. Altas temperaturas de proceso

1.12 Bioextrusion

La bioextrusión es una técnica de prototipaje rápido basada también en la técnica clásica de extrusión de polímeros [63], donde los andamios porosos, se hacen por capas de microfilamentos que son direccionalmente extruidos y alineados [64], como se muestra en la figura 13. Mientras que en la figura 14, se observan estructuras 3D obtenidas mediante la técnica de bioextrusión, donde los diámetros promedios de fibras son de 200-250 μm , así como los tamaños de poros.

En la figura 13 se muestra un esquema del equipo de deposición de fibras 3D. Dicho sistema procesa materiales variados con altas presiones y temperaturas, que van desde polímeros sintéticos y naturales, hasta biocompuestos, materiales de alta, media y baja viscosidad. Uno de los retos que tienen hoy día muchas investigaciones es tratar de llevar de manera directa ciertas líneas celulares durante el proceso de fabricación de este tipo de andamios 3D mediante bioextrusión.

Además, actualmente estos equipos pueden poseer un sistema de esterilización incorporado; que

permite la fabricación de andamios con diferentes configuraciones (basados en algún tipo de software), lo que conlleva a que se puedan tener diferentes geometrías de poros y diferentes porosidades y formas de interconectividad entre esos poros. Posee una plataforma y un sistema de deposición móvil en los planos x, y, z; lo que permite justamente construir las estructuras 3D con un cierto número de capas (figura 14). Como se muestra en la siguiente figura, las estructuras obtenidas pueden llegar a ser del orden de $\sim 100\text{-}200 \mu\text{m}$.

A continuación, en la figura 15, se muestra que no solo se puede usar el sistema de bioextrusión para obtener andamios construidos con homopolímeros, sino que también se pueden usar polimezclas. En este caso se muestra una PLA/PCL (en diferentes rangos de composición p/p), se aprecia que a pesar de las diferencias en el punto de fusión de los polímeros que conforman esta mezcla, se pueden obtener estructuras interesantes y con buena estabilidad dimensional [65].

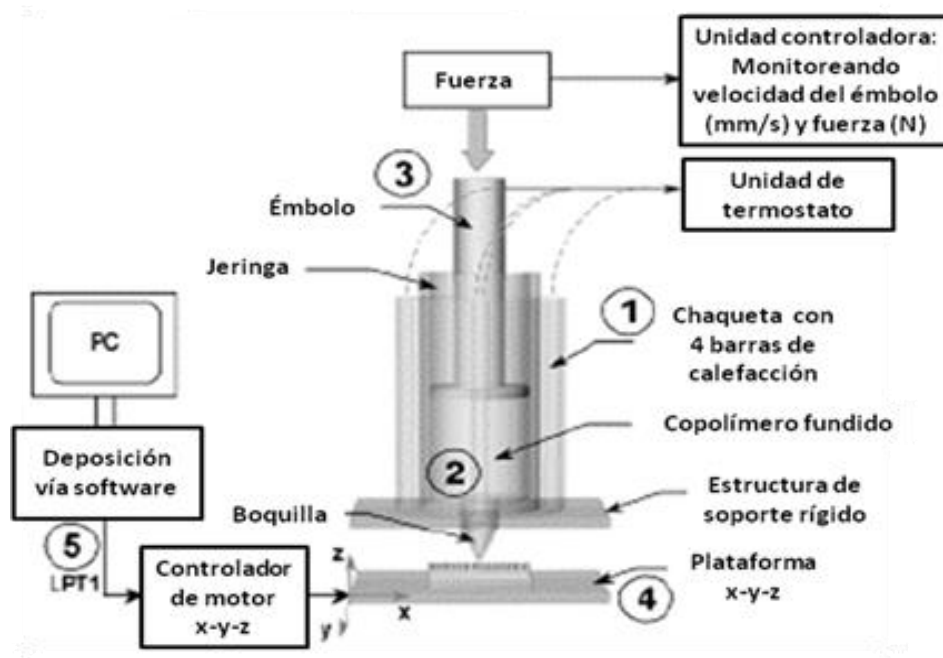


Figura 13. Esquema de un equipo de bioextrusión para deposición de fibras 3D [63].

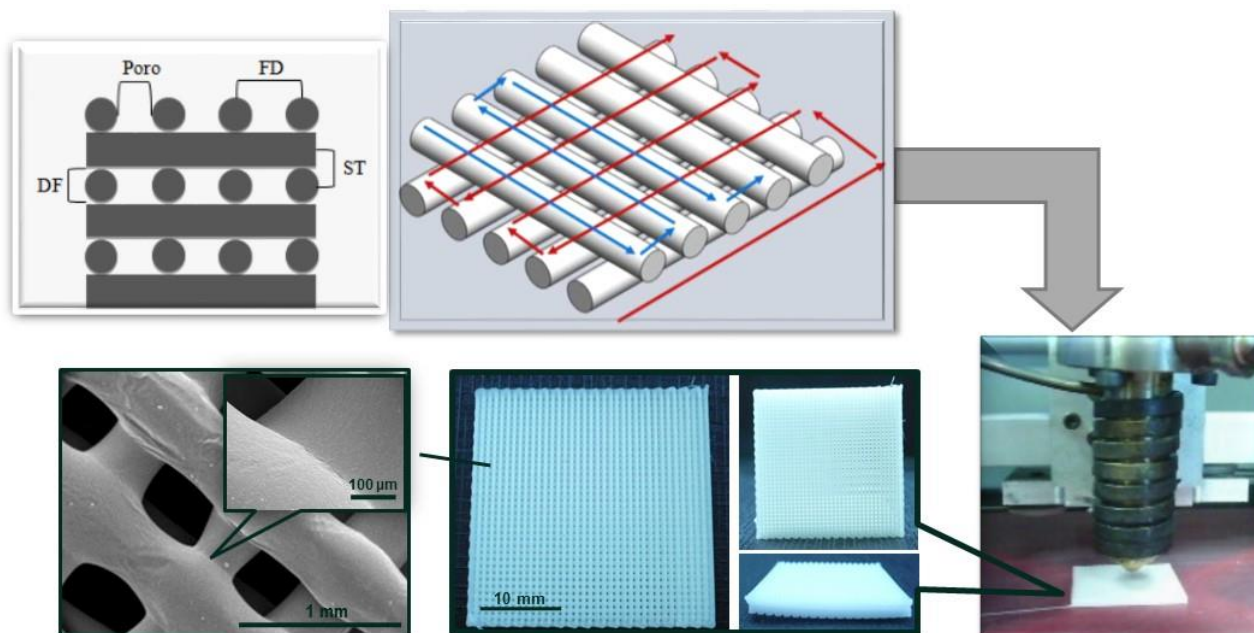


Figura 14. Esquema del desarrollo de estructuras 3D usando una bioextrusora. Fotografía de la maquina durante el proceso de fabricación de un andamio de PCL. Detalle visto por MEB.

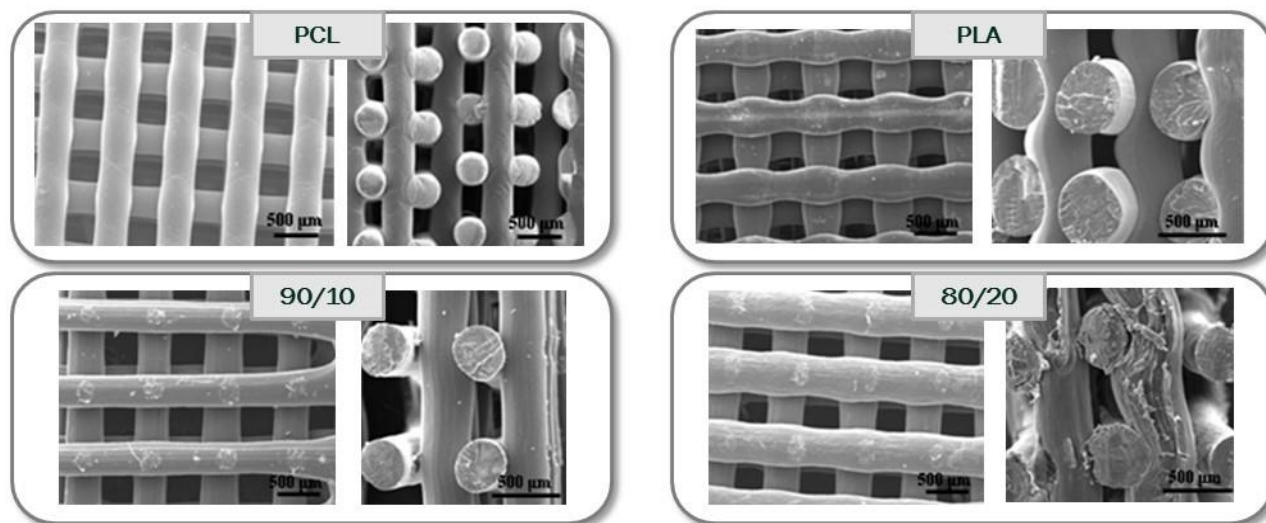


Figura 15. Micrografías MEB de andamios 3D obtenidas mediante bioextrusión, usando los homopolímeros PCL y PLA y polimezclas PLA/PCL 90:10 y 80/20 respectivamente.

1.13 Deposición de material fundido (FDM)

El modelado por deposición de material fundido (FDM, por sus siglas en inglés *Fused Deposition Modeling*) está basado en la deposición sobre una plataforma de capas de material fundido proveniente del calentamiento y ablandamiento de filamentos de polímeros para la fabricación del modelo [66]. Al mismo tiempo otros filamentos blandos forman

apoyo para las superficies libremente suspendidas del modelo, para poder ser construidas. El polímero más empleado en el filamento para el modelo es el ABS (acrilonitrilo butadieno estireno). La máquina de FDM posee una plataforma recubierta con una espuma densa y flexible que se mueve en sentido vertical (eje z) y un cabezal equipado con dos boquillas extrusoras del filamento calentado: una para la alimentación de las capas del modelo

diseñado y otra para la construcción de los soportes. Los filamentos se almacenan en la máquina, la cual es calentada al vacío. Debe evitarse la humedad del material dentro de la boquilla extrusora, de lo contrario se formarán ampollas que impedirán la continuidad de deposición del material fundido. Las boquillas de extrusión son alimentadas a través de dos guías giratorias conectadas a un motor que van transportando los filamentos almacenados en un rollo. El software utilizado por el equipo FDM es una combinación de CAD/CAM, no integrado a la máquina, ésta última se conecta al computador con el sistema CAM (siglas en inglés de manufactura asistida por computador), que se encarga del monitoreo de los comandos de construcción. Para cada capa se generan comandos por los cuales la boquilla va depositando el material fundido. Al finalizar cada capa el cabezal desciende y se lleva a cabo la deposición de más material en una nueva capa. La operación se repite hasta que el modelo haya culminado. Además del ABS, resinas termoplásticas adecuadas a este proceso son también usadas, lo cual incluyen poliésteres (como el PLA

últimamente muy empleado), polipropileno, elastómeros, [67]. La escasa o nula cantidad de material perdido durante y después del proceso implica una limpieza reducida del equipo. La figura 16, muestra un esquema del equipo FDM para prototipado rápido.

Las siguientes figuras 17, 18 y 19, muestran detalles de las geometrías que se pueden diseñar a través de un software de computador (como el *Rhinoceros* [68] que es un software libre usado por el CTI) y como estas geometrías pueden ser totalmente alcanzadas a través de un equipo de PR tipo FDM copiando fielmente la disposición en diferentes ángulos de los filamentos de cada capa de la estructura tridimensional. Posteriormente como esta disposición y buena sinterización entre filamentos e interconectividad entre los poros creados puede ser verificada usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (como lo resume la figura 19).

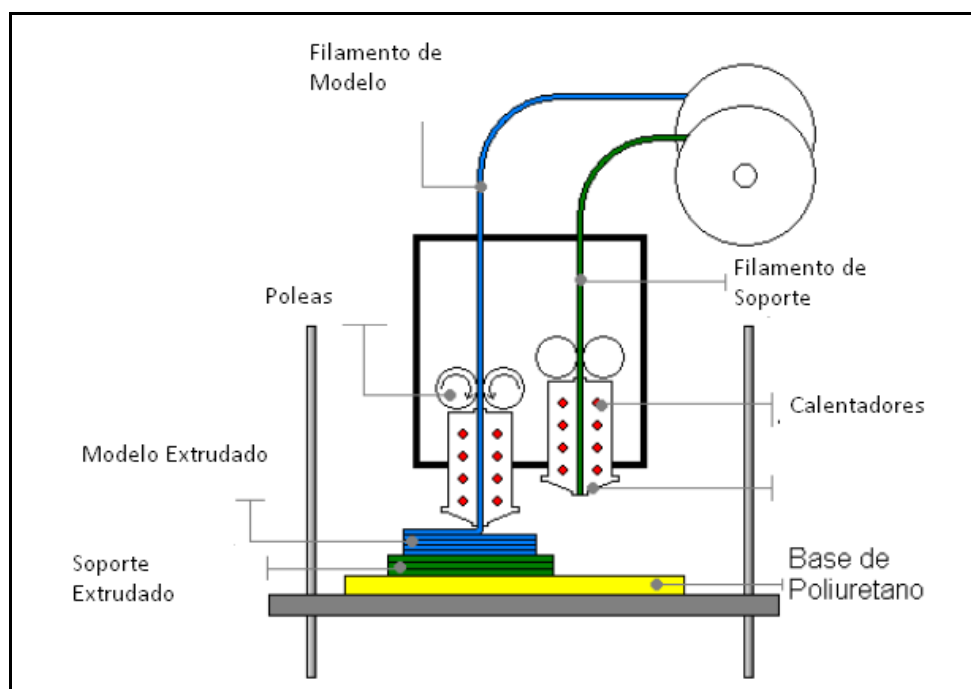


Figura 16. Esquema de una maquina FDM de prototipado rápido.

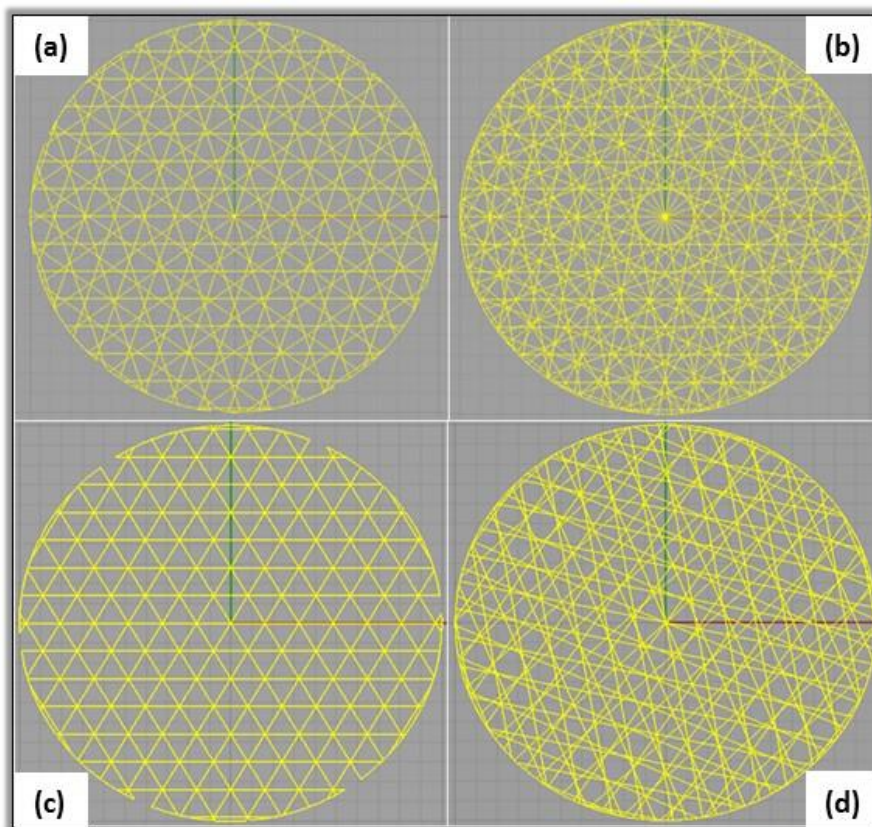


Figura 17. Diseño de andamios, usando el *software Rhinoceros*® *program*; considerando la orientación de la deposición de las fibras capa por capa. Vista superior del diseño. Orientación entre fibras: a) 36 °, b) 40 °, c) 56 ° d) 120 °.

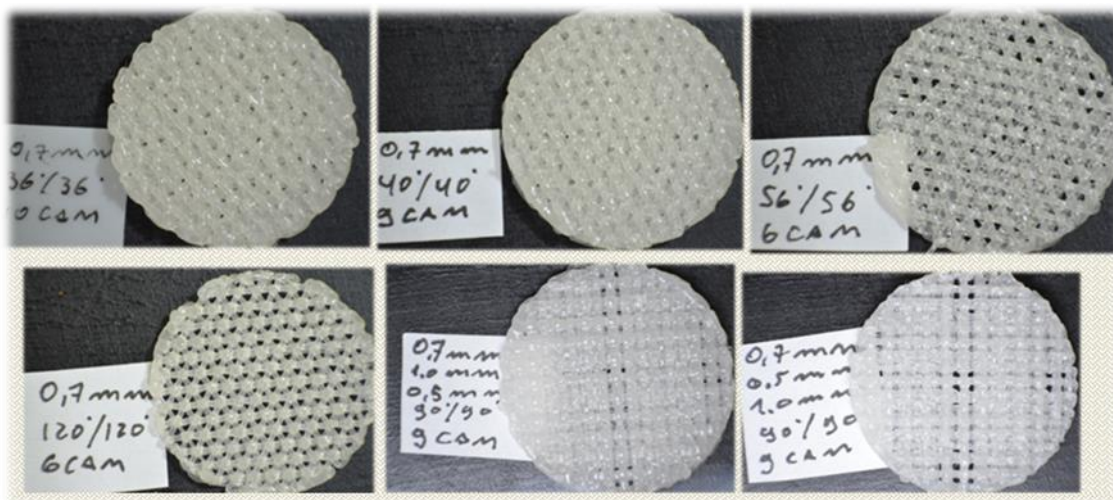


Figura 18. Fotografía de los andamios construidos mediante FDM, siguiendo las indicaciones pautadas por el *software Rhinoceros*® *program*; considerando la orientación de la deposición de las fibras y número de capas (como se mostró en la figura 17 anterior).

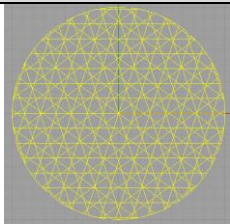
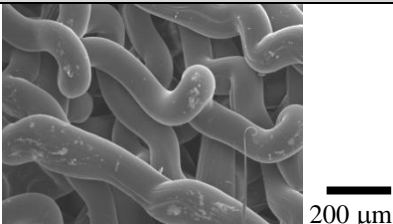
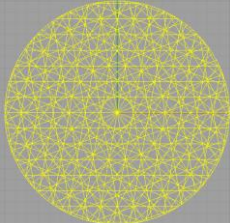
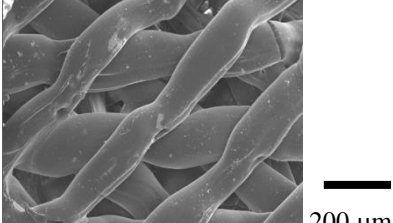
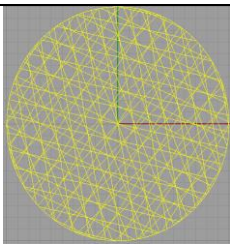
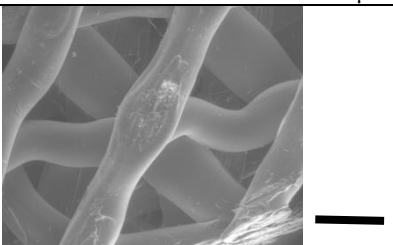
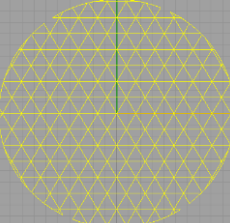
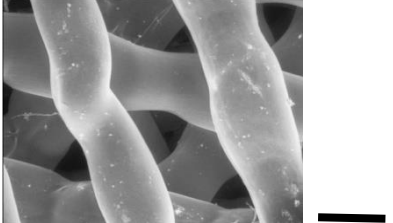
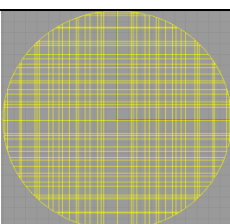
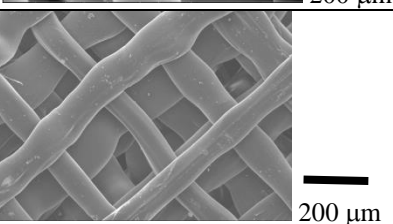
Parámetros	Rhinoceros®	Observación por MEB
0.7mm /36°/36°/ 10 layers		
0.7mm /40°/40°/ 9 layers		
0.7mm /56°/56°/ 6 layers		
0.7mm /120°/120°/ 6 layers		
0.7-0.5-1mm /90°/ 9 layers		

Figura 19. Relación entre el diseño del andamio usando el software *Rhinoceros* ® program, y la observación por MEB de la disposición real de las fibras. Se aprecia que la maquina FDM consigue copiar bien el sentido de deposición de las fibras de acuerdo al patrón de fibras diseñado.

1.14 Sistemas híbridos o de doble escala

Una de las grandes limitaciones que presentan los andamios construidos a través de bioextrusión o FDM es que generalmente se producen poros con tamaños de poros muy grandes, los cuales podrían ser para algunos sistemas celulares muy poco ventajosos para garantizar un adecuado proceso de

adhesión y proliferación celular. A diferencia que el *electrospinning*, como ya fue anteriormente expuesto, que logra biomimetizar bastante bien la matriz extracelular. La desventaja entonces de los sistemas bioextruidos o por FDM, unido con la ventaja de las estructuras obtenidas por el *electrospinning* pueden ser de alto interés para de

ese mundo proponer la construcción de un sistema híbrido, que vendría a ser realmente un sistema de doble escala [69].

Es así, como una de las estructuras tipo andamio donde se pueden combinar técnicas, es la construcción de los denominados sistemas híbridos (desde el punto de vista de varias técnicas usadas) o de doble escala (desde el punto de vista de los diferentes diámetros que se pueden alcanzar en los filamentos que conforman estas estructuras 3D). En este caso se pueden usar las técnicas de bioextrusión, o de FDM y *electrospinning*. Esto no solo permite la combinación de técnicas, sino también la combinación de materiales que pueden ser usados para la fabricación de estos novedosos sistemas.

En este caso, capa por capa se obtiene mediante las técnicas de FDM o Bioextrusión y con un patrón predefinido, un filamento de una masa fundida de polímero y el andamio 3D se va construyendo colocando capas una encima de la otra. De esta forma, la arquitectura 3D final está determinada, y

los filamentos que la constituyen son generalmente gruesos y con grandes tamaños de poros.

Luego de esto se puede incorporar la deposición de filamentos que estarán a micro y nanoescala utilizando *electrospinning*. Entonces, bien sea en la parte superior del andamio ya formado por bioextrusión o FDM, por ambas caras, o entre las capas que lo conforman, se puede aplicar la técnica de *electrospinning*, dejando así entre los poros una malla fina y que biomimetiza una matriz extracelular. La idea se muestra claramente en la figura 20, donde se presenta un esquema del proceso de dos pasos para la fabricación de andamios 3D de doble escala: (a) en primer lugar, una estructura de microfilamentos 3D de PLA fue construida capa por capa mediante un proceso de bioextrusión; (b) en segundo lugar, usando *electrospinning* se depositan fibras ultrafinas de PLA y/o PCL. En las figuras 21 y 22, se muestran detalles, usando microscopia electrónica de barrido, de este tipo de sistema combinado o híbrido.

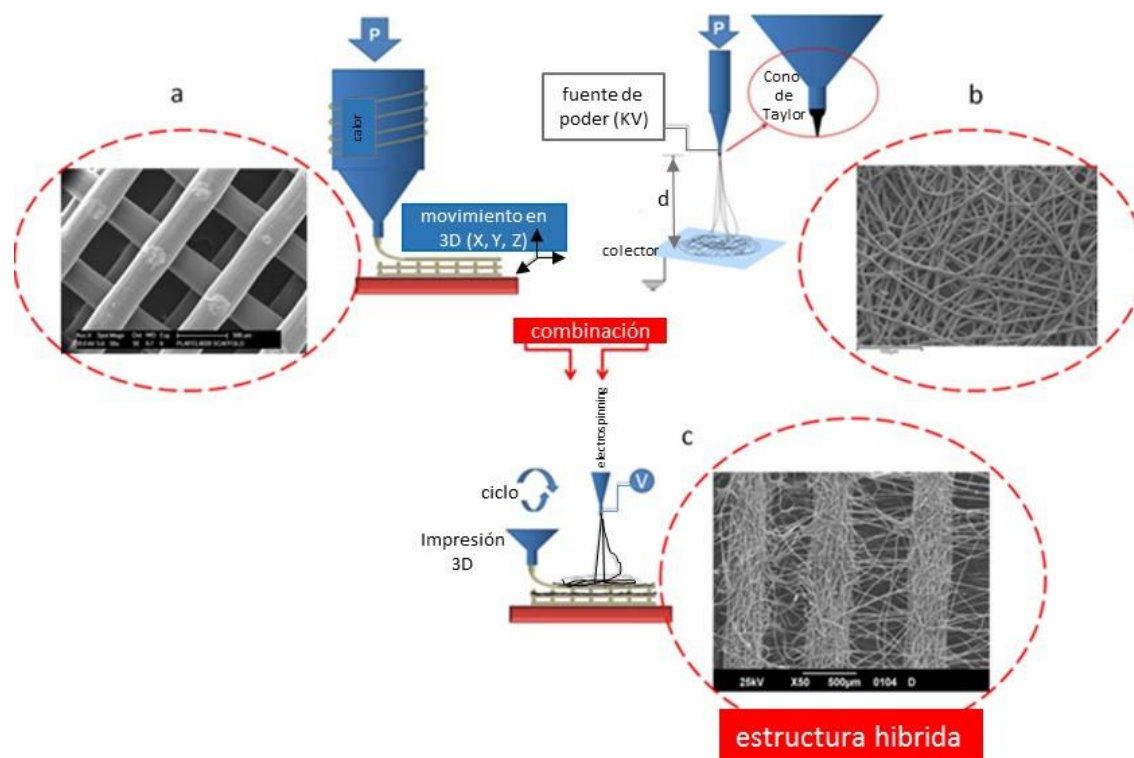


Figura 20. Diseño propuesto de como se pueden combinar las tecnologías (o materiales). Imagen (a) de impresión 3D (bioextrusión o FDM), con (b) la técnica de *electrospinning*; para construir (c) un sistema híbrido.

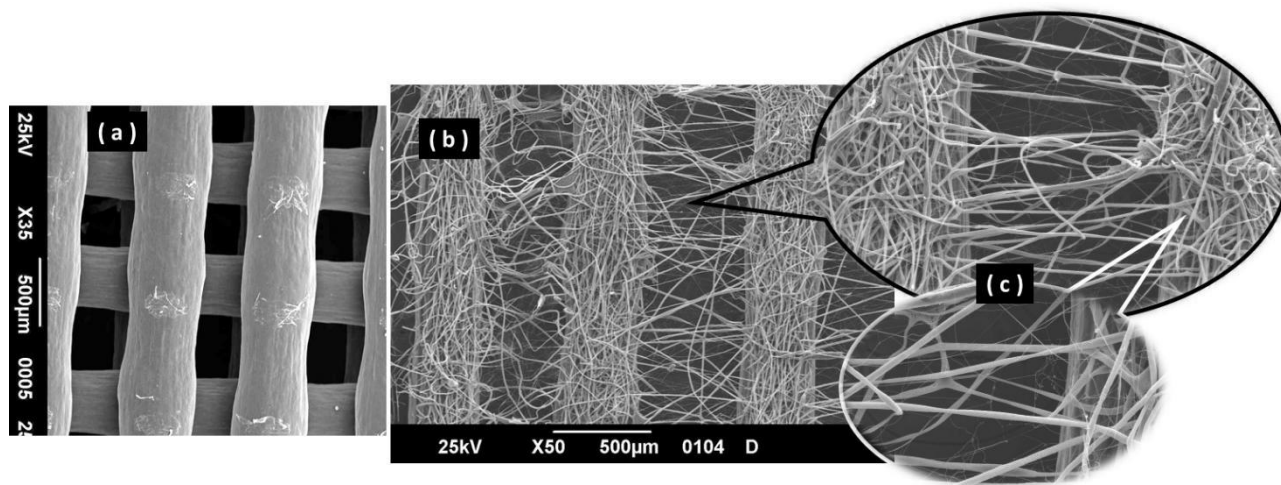


Figura 21. Micrografías SEM del andamio híbrido y a doble escala. (a) andamio 3D de PCL obtenido por bioextrusión, donde se muestran los macro poros. (b) imagen del sistema combinado después de la deposición de micro y nano fibras de PLA usando *electrospinning*. Estos filamentos muestran una orientación preferencial y cubren los macro poros creados por bioextrusión, generando un mejor soporte para cultivo celular. (c) detalle la buena adhesión que tienen los filamentos depositados por *electrospinning* sobre los filamentos previamente creados.

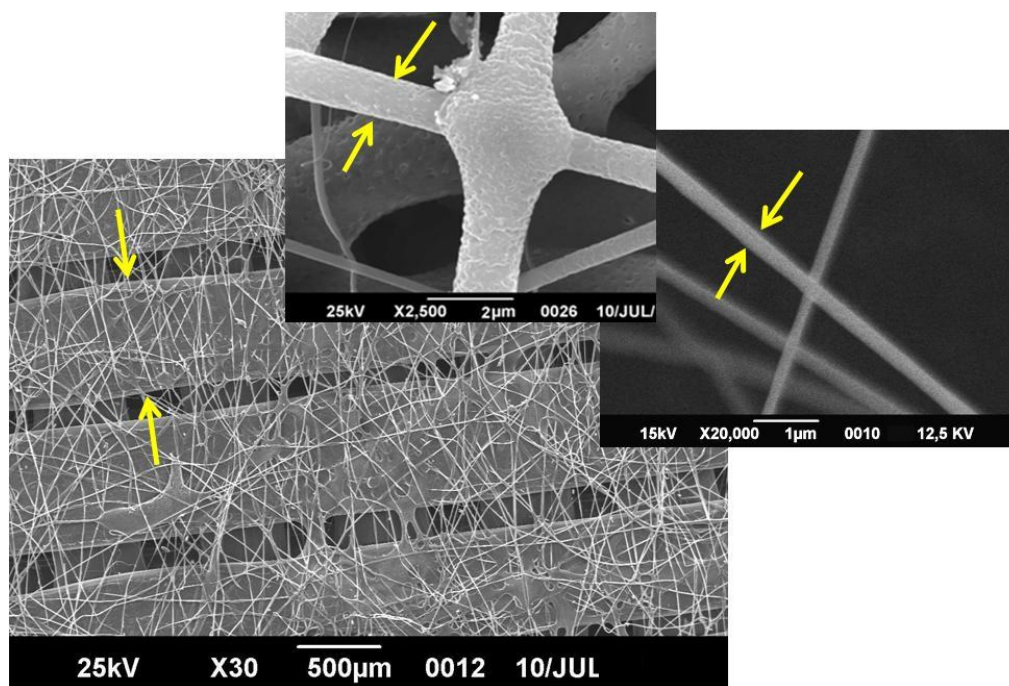


Figura 22. Microfotografía MEB de un sistema híbrido. La base construida por FDM usando PLA, y luego la deposición de fibras de PCL usando *electrospinning*. Se muestran (con las flechas) detalles de los diferentes niveles de diámetro que se pueden alcanzar en estos sistemas combinando tecnologías y materiales.

1.15 Otros tipos de andamios

1.15.1 Hidrogeles

Si bien los hidrogeles no son materiales que se preparen mediante el uso de alguna técnica de manufactura como las mencionadas anteriormente,

los mismos en base a su composición pueden presentar una estructura de red tridimensional tipo andamio, es decir porosa y con interconectividad, que los convierte en potenciales biomateriales para aplicaciones en ingeniería de tejidos [70].

Los hidrogeles son materiales poliméricos

reticulados naturales o sintéticos que al entrar en contacto con el agua, se hinchan y se vuelven blandos y elásticos [71, 72]. Una parte significativa de ellos no se disuelve debido a las reticulaciones (que pueden ser físicas y/o químicas), y debido a la flexibilidad de las cadenas del polímero, es posible que las moléculas de disolvente ingresen en la estructura tridimensional sin menoscabo de su estabilidad dimensional [73].

El carácter hidrófilo de estos geles es debido a la presencia de grupos hidrófilos dentro de la red polimérica 3D tales como: alcoholes, ácidos carboxílicos, amidas y ácidos sulfónicos, entre otros [74], estos geles pueden absorber desde bajos valores de agua (si son altamente reticulados y más rígidos, entre 10-20%) hasta > 1000 % de su peso seco en agua. En base a su estructura química, pueden tener la capacidad de cambiar su comportamiento de hinchamiento, en respuesta a estímulos externos, tales como cambios en el pH, la fuerza iónica, temperatura [70, 75].

En el caso de los trabajos que dirigimos en nuestras investigaciones, trabajamos preferencialmente en sistemas denominados de red interpenetrada. Un hidrogel de Red interpenetrada (IPN) corresponde a una mezcla de dos o más polímeros reticulados, que pueden ser incompatibles, pero están entrelazados

físicamente, formando una estructura tridimensional, y que puede tener como beneficio las características físicas y químicas de la matriz y de la red interpenetrada que los conforma [71].

En el caso del trabajo desarrollado por J. Rojas y Sabino [76], en la formulación de hidrogeles en base acrilamida y con red IPN de oligosacáridos de quitosano y/o Polivinilalcohol, se lograron obtener apósitos flexibles los cuales podrían servir para los procesos de regeneración de piel que haya sufrido quemaduras graves. En esta investigación se verificó la capacidad de absorber y liberar fármacos como antibióticos, antiinflamatorios, etc. En la siguiente figura 23, se muestra uno de los apósitos (acrilamida/PVA) y su morfología interna observada mediante microscopía electrónica (MEB). En esa misma figura se muestran también hidrogeles obtenidos a partir de soluciones viscosas de quitosano, el cual fue reticulado usando genipina que es un agente reticulante extraído naturalmente y que posee carácter biocompatible.

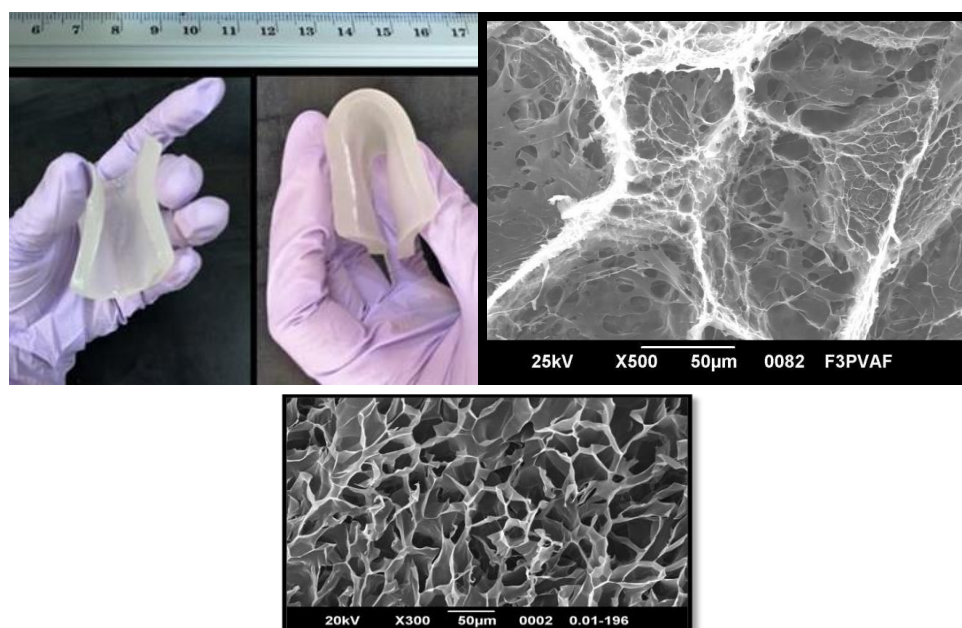


Figura 23. Superior: Fotografía de los andamios interpenetrados Acrilamida/PVA sintetizados en forma de láminas flexibles (apósitos), y su morfología interna observada por MEB. Inferior: morfología interna de hidrogeles de Quitosano reticulados con genipina.

1.15.2 Bioprinting

Bioprinting 3D es el proceso de creación de patrones o estructuras donde se colocan células en un espacio cerrado usando algunas de las tecnologías de impresión 3D, donde se espera que la función celular y su viabilidad se conservan dentro de la construcción previamente impresa [77,78]. En general, *Bioprinting* 3D utiliza el método de adicionar capa por capa para crear estructuras de tejido similar a las que se utilizan en campos de la ingeniería de tejidos. La técnica *Bioprinting* cubre una amplia gama de materiales. Actualmente, muchas nuevas investigaciones afirman que el *Bioprinting* se puede usar para imprimir tejidos y órganos para ayudar al suministro y la liberación de fármacos. Además, el *Bioprinting* 3D ha comenzado

a ser incorporado como un método para la impresión de andamios. Por ejemplo, según estos reportes, estos andamios se pueden utilizar para regenerar articulaciones y ligamentos [79]. La primera patente relacionada con esta tecnología fue presentada en los Estados Unidos en 2003, y luego de todo el proceso de análisis fue concedida en el 2006, por lo que la hace una de las técnicas más novedosas en la última década [80].

Entonces, esta tecnología de impresión, que puede ser usada para la impresión de órganos artificiales *Bioprinting* 3D [81], usa la analogía con la tecnología de prototipado rápido, y se puede dividir en tres pasos más importantes: pre-procesamiento, procesamiento y post-procesamiento (ver figura 24).

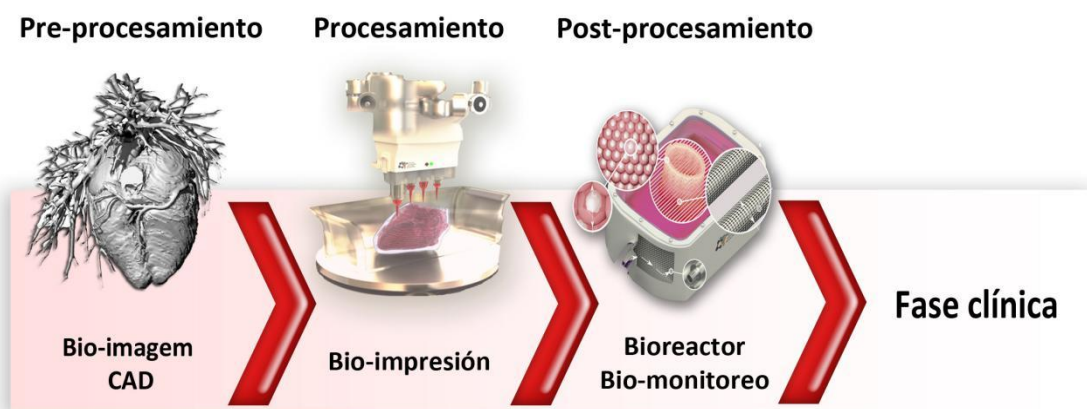


Figura 24. Etapas principales en la tecnología *Bioprinting* para impresión de órganos.

Etapa de Pre-procesamiento

La etapa de pre-procesamiento se puede definir como el desarrollo del diseño asistido por computador, es decir corresponde al "plano o modelo" del tejido humano u órgano en 3D, basado en el uso de modalidades de imágenes clínicas (como Tomografías) y softwares especiales de prototipado rápido [77,78]. Esto genera lo que se conoce como *Blueprint* que no es más que el archivo STL que conforma la instrucción real para el *bioprinter* robótico y manda hasta ese equipo las instrucciones de cómo imprimir o construir un tejido 3D. Esta es una etapa fundamental, ya que no es posible la bio-impresión de órganos y tejidos humanos sin el desarrollo de estos "planos o modelos" basados en CAD, como lo muestra la

figura 25.

Es por eso, que la realización de la tecnología de prototipado rápido es imposible sin las herramientas computacionales, la informática y el software correspondiente. La adquisición de imágenes clínicas utilizando modernas técnicas de imagenología, tomografías, resonancia magnética, etc., y transformándolas en diseño asistido por computador (CAD) y archivos STL generados son pasos realmente importantes y esenciales en el proceso de *Bioprinting*. Los modelos matemáticos podrían también ser utilizado para la cinética de predicción de la siembra de células, el crecimiento de tejido, la oxigenación y la vascularización en las construcciones de tejidos usando *Bioprinting* [82, 83].

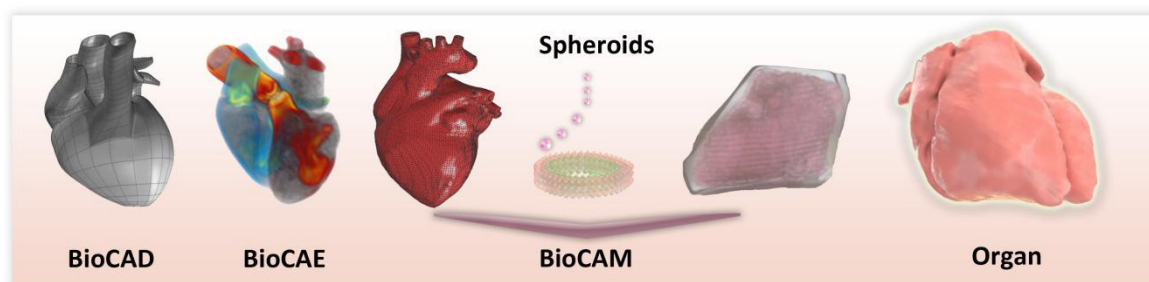


Figura 25. Del “plano o modelado” a las estructuras finales. Donde se plantea el uso de micropartículas (denominadas *spheroids*) que son colocadas por capas.

Etapa de Procesamiento

El procesamiento o el *Bioprinting* robótica (como tal) asistido por computador incluyen la preparación de la "bioink" tinta o esferoide que es una micro estructura de tejido auto-ensamblado; el desarrollo del "bio-paper" o hidrogel procesable y biocompatible; y el uso de "bioprinter robótico" que no es más que un dispensador robótico de alta precisión y controlado por un computador. Ya hay varios *bioprinters* 3D disponibles en el mercado y dispensador de robótica. El centro de tecnología CTI en Campinas (Sao Paulo – Brazil) cuenta con el equipo BIOFAB@CTI que es una bio-impresora 3D [84] que puede ser usada para estos fines.

Etapa de Post-procesamiento

El resultado inmediato de la técnica de *Bioprinting* no es el órgano funcional y viable [84]. Es importante darse cuenta de que se necesita de tiempo para que estos esferoides del tejido bioimpreso se fusionen y el tejido bioimpreso se compacte, remodele y madure, con la finalidad de tener entonces estructuras que correspondan a tejidos (neonatos) funcionales [86]. Es decir, con el fin de convertir estas estructuras bio-impresas en un tejido funcional o en un órgano adecuado para su implantación clínica en el cuerpo humano deberá efectuarse un proceso de fusión de tejidos, activación del proceso de remodelación tisular y la maduración del tejido funcional. Este proceso debe realizarse en cámara de perfusión diseñado especialmente o que son conocidos como "bioreactores"; y el tiempo que precisa para que esto ocurra es relativamente corto tiempo (requiere de días o semanas, no de meses). En un Bioreactor de perfusión basado en "la maduración acelerada del tejido" requiere de una monitorización no invasiva y no destructiva de la maduración del tejido bio-

impreso [87]. Esta etapa de post-procesamiento es probablemente el paso más esencialmente crucial en la tecnología de impresión de órganos, y para que este post-procesamiento sea eficaz así como la maduración de un tejido acelerado requerirá del desarrollo de nuevos tipos de bioreactores, de tecnologías de maduración de tejidos más eficientes, así como de métodos no-invasivos y un biomonitoreo no destructivo. Es por eso, que a pesar de que se hacen esfuerzos en este tipo de tecnología desde la última década, aun son muchos los retos que se deben vencer para poder garantizar el desarrollo de un tejido u órgano artificial a partir de esta novedosa tecnología.

2. CONCLUSIONES

Para satisfacer las necesidades de diversos tejidos en cuanto a sus procesos de reconstrucción y reemplazo, diversas estrategias de ingeniería han intentado proporcionar de manera artificial, soluciones biológicas permanentes.

Como componentes claves de cualquier aplicación de la ingeniería de tejidos, los andamios requieren para garantizar su biocompatibilidad de una alta porosidad, tamaño de poros e interconectividad, superficie o topografía y características químicas adecuadas para que ocurra la adhesión, proliferación y migración celular, así como también la difusión de nutrientes y vascularización. También requieren que sean biodegradables y con una buena integridad mecánica temporal.

La técnica de procesamiento de andamios que sea seleccionada puede tener un profundo efecto sobre las propiedades finales y la geometría de los andamios. Los esquemas de fabricación en esta revisión y su desarrollo en el tiempo ofrecen una solución práctica y prometedora para la fabricación de andamios que puedan reparar y regenerar diferentes tipos de tejidos (duro, suave, elástico,

etc.). Cada método presenta sus ventajas distintivas (por ejemplo la facilidad de procesamiento, la capacidad de incorporar moléculas bioactivas, o el aumento de las propiedades estructurales, entre otras) y sus limitaciones (ejemplo algunos polímeros son mejores para una técnica u otra, el uso de biopolímeros que a veces ofrecen buena biocompatibilidad, pero son difíciles de procesar y no presentan las mejores propiedades mecánicas, la posible presencia de restos de disolventes orgánicos, equipos sofisticados requeridos, y los costos, etc.). Por lo tanto no existe una técnica universal para la fabricación de andamios y para todas las aplicaciones de ingeniería de tejidos. Dependiendo del tipo de tejido y el grado de daño del tejido, del proceso de regeneración, y las propiedades del andamio se deben priorizar con el fin de seleccionar el método de fabricación y material más adecuado. En la actualidad, los "ingenieros de tejidos" y otros profesionales, dado el carácter multidisciplinario de esta interesante área, están trabajando para incorporar a los andamios moléculas bioactivas, fármacos y también el gran reto de incorporar líneas celulares durante el proceso de fabricación. El reto siempre ha sido también desarrollar materiales inteligentes y producir estructuras con propiedades mecánicas que coincidan con la de un tejido específico, y de esa manera mejorar el tiempo de producción y por tanto sus costos. Los hidrogeles se presentan además como otro tipo de estructura tridimensional porosa y con carácter blando que puede ayudar a los procesos regenerativos de ciertos tejidos. Actualmente, respecto a las técnicas de Bioimpresión, se están dedicando esfuerzos para poder entender y biomimetizar la generación de órganos artificiales, pero todavía no se tienen resultados contundentes, dado que no solo implica la generación de una estructura soporte sino que esta cumpla con las funciones metabólicas y fisiológicas características de cada órgano.

Finalmente, estas tecnologías y procedimientos aquí considerados van a permitir obtener esas interesantes estructuras 3D cuyo objetivo final es ayudar a que haya una integración tejido-implante, durante el proceso de regeneración, y mejorando considerablemente la biofuncionabilidad y biocompatibilidad del mismo.

3. AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer a varias instituciones y personas relacionadas con

todos y cada uno de los resultados mostrados en este artículo de revisión.

Universidad Simón Bolívar (USB): GPUSB 1, Lab Superficies del Lab E, Lab de Alta Tensión, Grupo B5IDA, Departamento de Química, Decanato de Estudios de Postgrado, Decanato de Investigación, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda (UNEFM), Departamento de Química. División de Tecnologías Tridimensionales DT-3D, Centro de Tecnología e Informação CTI (Campinas-SP, Brasil). FAPESP Proceso: 2012/19302-4. Programa PCI/CTI, Processo Institucional CNPq 454796/2015-3, Processo da Bolsa: 170137/2016-3, CNPq *Regenerative Medicine project* 467643/2014-8 y *The Brazilian Institute of Biofabrication* (INCT-BIOFABRIS) 2008/57860-3.

4. REFERENCIAS

- [1]. Lanza R, Langer R, Vacanti JP. Principles of tissue engineering. Academic press Elsevier, NY, 3rd edition., 2007, Cap 1,4 y 5.
- [2]. Johnna S. Temeno, Antonios G. Mikos. Biomaterials. 2000; 21: 431-440.
- [3]. Armentano I, Dottori M, Fortunati E, Mattioli S, Kenny JM. Polymer Degradation and Stability. 2010; 95: 2126-2146.
- [4]. Healy KE, Guldberg RE. J. Musculoskelet Neuronal Interact. 2007; 7(4): 328-330.
- [5]. Mansbridge J. J. of Biomaterials Science. 2008; 19: 955-968.
- [6]. Chang CH, Lin FH, Kuo TF, Liu HC. Biomedical Eng. App., Basis & Communications. 2005; 17:61-71.
- [7]. Walker JL, Santoro M. Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications. 2017 (January); pp 181–203.
- [8]. Mironov V, Boland T, Trusk T, Forgacs G, Markwald RR. Trends in Biotechnology. 2003; 21: 157-161.
- [9]. Korossis SA, Bolland F, Kearney JN, Fisher J, Ingham E. Topics in Tissue Engineering. 2005; Eds. N. Ashammakhi & R.L. Reis. pp 1-23.
- [10]. Norman JJ, Desai TA. Annals of Biomedical Eng. 2006; 34(1): 89–101.
- [11]. Yang XB, Bhatnagar RS, Li S, Oreffo ROC. Tissue Engineering. 2004; 10(7-8): 1148-1159.
- [12]. Badylak SF, Freytes DO, Gilbert TW. Acta Biomaterialia. 2009; 5:1–13.
- [13]. Naira LS, Laurencin CT. Prog. Polym. Sci. 2007; 32:762–798.
- [14]. Van Vlierberghe S, Dubruel P, Schacht E.

- Biomacromolecules. 2011; 12 (5):1387–1408.
- [15]. Tessmar JK, Göpferich AM. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007; 59: 274–291.
- [16]. Chua CK, Leong KF, Tan KH, Wiria FE, Cheah CM. *J. of Materials Science: Materials in Medicine*. 2004; 15(10):1113–1121.
- [17]. Silva SS, Luna SM, Gomes ME, Benesch J, Pashkuleva I, Mano JF, Reis RL. *Macromol. Biosci*. 2008; 8:568–576.
- [18]. Kim TG, Park TG. *Tissue Engineering*. 2006; 12: 221–233.
- [19]. Iohara K, Fujita M, Arijji Y, Yoshikawa M, Watanabe H, Takashima A, Nakashima M. *J. of Endodontics*. 2016; 42(3): 397–401.
- [20]. Gerhardt LC, Boccaccini AR. *Materials*. 2010; 3: 3867–3910.
- [21]. Alvarez K, Nakajima H. *Materials*. 2009; 2: 790–832.
- [22]. Moon JH, Yang Sh. *Chem. Rev*. 2010; 110 (1): 547–574.
- [23]. Pietrucha K. *Int. Journal of Biological Macromolecules*. 2005; 36: 299–304.
- [24]. Porter MM, Imperio R, Wen M, Meyers MA, McKittrick J. *Advanced Functional Materials*. 2014; 24: 1978–1987.
- [25]. Grafahrend D, Heffels KH, Beer MV, Gasteier P, Möller M, Boehm G, Dalton PD, Groll J. *Nature Materials*. 2011; 10: 67–73.
- [26]. Butler MS, Buss AD. *Biochemical Pharmacology*. 2006; 71: 919–929.
- [27]. Malafaya PB, Silva GA, Reis RL. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007; 59: 207–233.
- [28]. Serra T, Planell JA, Navarro M. *Acta Biomaterialia*. 2013; 9: 5521–5530.
- [29]. Hollister SJ. *Advanced Materials*. 2009; 21(32–33): 3330–3342.
- [30]. Brito Y, Sabino MA, Ronca G, Müller AJ. *J. of Applied Polymer Science*. 2008; 110: 3848–3858.
- [31]. Caruso AB, Dunn MG. *J. of Biomedical Materials Research*. 2005; 73A (4): 388–397.
- [32]. Gentile P, Chiono V, Carmagnola I, Hatton PV. *Int. J. Mol. Sci*. 2014; 15(3): 3640–3659.
- [33]. Zhao Q, Dunlop JWC, Qiu X, Huang F, Zhang Z, Heyda J, Dzubiella J, Antonietti M, Yuan J. *Nature Communications*. 2014; 5: 4293–4300.
- [34]. Kim B-S, Mooney DJ. *J. Biomed. Mater. Res*. 1998; 41: 322–332.
- [35]. Sabino MA, Albuérne J, Müller AJ, Brisson J, Prud'homme RE. *Biomacromolecules*. 2004; 5(2): 358–370.
- [36]. Loaiza MC, Bobadilla M, Müller AJ, Sabino MA. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*. 2009; S2: 131–132.
- [37]. Taboas JM, Maddox RD, Krebsbach PH, Hollister SJ. *Biomaterials*. 2003; 24: 181–194.
- [38]. Chaim IA, Sabino MA, Mendt M, Müller AJ, Ajami-H D. *J. of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2012; 6(4): 272–279.
- [39]. Salazar JR, Arias V, Sabino MA. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*. 2011; S3: 20–21.
- [40]. Kim B-S, Mooney DJ. *Trends in Biotechnology*. 1998; 6(5): 224–230.
- [41]. Harris LD, Kim B-S, Mooney DJ. *J. Biomed Mater Res*. 1998; 42: 396–402.
- [42]. Thomson RC, Wake MC, Yaszemski MJ, Mikos AG. *Advances in Polymer Science*. 2005; (122): 245–274.
- [43]. Widmer MS, Gupta PK, Lu L, Meszlenyi RK, Evans GRD, Brandt K, Savel T, Gurlek A, Patrick Jr. CW, Mikos AG. *Biomaterials*. 1998; 19: 1945–1955.
- [44]. Formhals A, Richard SG. US 1975504 A Patent: Process and apparatus for preparing artificial threads; 1934.
- [45]. Ahmed FE, Lalia BS, Hashaikeh R. *Desalination*. 2015; 356: 15–30.
- [46]. Valencia J, Rajesh DA, Malik M. *J. of Applied Polymer Science*. 2010; 115: 3130–3136.
- [47]. Hidalgo IA, Sojo F, Arvelo F, Sabino MA. *Molecular and Cellular Biomechanics*. 2013;10(2): 85–105.
- [48]. Cardozo C, Sabino MA, Ramírez J, Rodríguez JC, Martínez M. II Congreso Venezolano de Redes y Energía; 2009.
- [49]. Salazar JR, Hidalgo IA, Sabino MA. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*. 2014; S6: 23–24.
- [50]. Kim JY, Jin G-Z, Park IS, Kim J-N, Chun SY, Park EK, Kim S-Y, Yoo J, Kim S-H, Rhie J-W, Cho D-W. *Tissue Engineering Part A*. 2010; 16(7): 2229–2236.
- [51]. Webb PA. *J. of Medical Engineering & Technology*. 2000; 24(4): 149–153.
- [52]. Yeong W-Y, Chua C-K, Leong K-F, Chandrasekaran M. *Trends in Biotechnology*. 2004; 22(12): 643–652.
- [53]. Van Krevelen DWF, Poelman R. *The International Journal of Virtual Reality*. 2010; 9(2):1–20.
- [54]. Rezende RA, Pereira FDAS, Kemmoku BDT, Da Silva JVL, Mironov V, Kasyanov V, Vilbrandt T. *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping: Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Research in Virtual and*

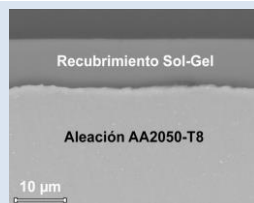
- Rapid Prototyping, Leiria, Portugal. 2011; pp: 121.
- [55]. Rengier F, Mehndiratta A, von Tengg-Kobligk H, Zechmann CM, Unterhinninghofen R, Kauczor H-U, Giese FL. *Int. J. of Computer Assisted Radiology and Surgery*. 2010; 5(4): 335-341.
- [56]. Choi SH, Cheung HH. *Computers in Industry*. 2008; 59: 477-488.
- [57]. Kruth JP, Wang X, Laoui T, Froyen L. *Assembly Automation*. 2003; 23(4): 357-371
- [58]. Melchels FPW, Feijen J, Grijpma DW. *Biomaterials*. 2010; 31: 6121-6130.
- [59]. Bartolo PJ, Mitchell G. *Rapid Prototyping Journal*. 2003. 9(3):150-156.
- [60]. Wimpenny DI, Bryden B, Pashby IR. *J. of Materials Processing Technology*. 2003; 138: 214-218.
- [61]. Liska R, Schuster M, Inführ R, Turecek C, Fritscher C, Seidl B, Schmidt V, Kuna L, Haase A, Varga F, Lichtenegger H, Stampfl J. *J. of Coatings Techn. & Res*. 2007; 4(4): 505-510.
- [62]. Zhang X, Zhou B, Zeng Y, Gu P. *Robotics and Computer Integrated Manufact.* 2002; 18: 41-51.
- [63]. Michaeli W, Frings W, Höcker H, Berghaus U. *Int. Polymer Processing*. 1993; 8(4): 308-318.
- [64]. Domingos M, Chiellini F, Gloria A, Ambrosio A, Bartolo PJ, Chiellini E. *Rapid Prototyping Journal*. 2013; 18(1): 56-67.
- [65]. Loaiza MC, Rezende RA, Da Silva JVL, Bartolo PJ, Sabino MA. *High Value Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*. Eds Bártolo et.al. Taylor & Francis Group. UK ISBN: 978-1-138-00137-4.; 2014; pp: 183-187.
- [66]. Sood AK, Ohdar RK, Mahapatra SS. *Materials and Design*. 2009; 30: 4243-4252.
- [67]. Ahn S-H, Montero M, Odell D, Roundy Sh, Wright PK. *Rapid Prototyping Journal*. 2002; 8(4): 248 -257.
- [68]. Ozan O, Turkyilmaz I, Ersoy AE, McGlumphy EA, Rosenstiel SF. *J. of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2009; 67(2): 394-401.
- [69]. Rezende RA, Sabino MA, Vladimir K, Baptista LS, Silva KR, Noritomi PY, Pereira FDAS, Wen X, Da Silva JVL, Mironov V. *The International Conference on Bioprinting, El Paso-Texas USA, 2013*.
- [70]. Coronado R, Pekerar S, Lorenzo AT, Sabino MA. *Polymer Bulletin*. 2011; 67(1): 101-124.
- [71]. Peñaranda J, Sabino MA. *Polymer Bulletin*. 2010; 65(5): 495-508.
- [72]. González N, Prin JL, Benítez JL, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino MA, Rojas de Gáscue B. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012; 32(1): 136-144.
- [73]. Gadea JL, Cesteros LC, Katime I. *European Polymer Journal*. 2013; 49: 3582-3589.
- [74]. Benoit DSW, Schwartz MP, Durney AR, Anset KS. *Nature Materials*. 2008; 7: 816-823.
- [75]. White EM, Yatvin J, Grubbs III JB, Bilbrey JA, Locklin J. *J. of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2013; 51: 1084-1099.
- [76]. Vieira JN, Posada JJ, Rezende RA, Sabino MA. *Materials Science and Eng C*. 2014; 37: 20-27.
- [77]. Mironov V, Reis N, Der B. *Tissue Engineering*. 2006; 12(4): 631-634.
- [78]. Rezende RA, Kasyanov V, Mironov V, Da Silva JVL. *Procedia Engineering*. 2015; 110: 151-158.
- [79]. Ma Y, Ji Y, Huang G, Ling K, Zhang X, Xu F. *Biofabrication*. 2015; 7(4): 044105.
- [80]. Sheehan T, Mironov V, Kasyanov V, R-Markwald R. *Recent Patents on Biomedical Engineering*. 2011; 4(1): 26-32.
- [81]. Rezende RA, Pereira FDAS, Kasyanov V, Kemmoku DT, Maia I, Da Silva JVL, Mironov V. *Procedia CIRP*. 2013; 5: 276-281.
- [82]. Murphy SV, Atala A. *Nature Biotechnology*. 2014; 32:773-785.
- [83]. Guillotin B, Souquet A, Catros S, Duocastella M, Pippenger B, Bellance S, Bareille R, Rémy M, Bordenave L, Amédée J, Guillemot F. *Biomaterials*. 2010; 31: 7250-7256.
- [84]. Rezende RA, Nogueira JA, Pereira FDAS, Mironov V, Da Silva JVL. *Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais COLAOB. Brasil, 2012*.
- [85]. Guillotin B, Guillemot F. *Trends in Biotechnology*. 2011; 29(4): 183-190.
- [86]. Kolesky DB, Homan KA, Skylar-Scott MA, Lewis JA. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016; 113(12): 201521342.
- [87]. Ozturk MS, Lee VK, Zhao L, Dai G, Intes X. J. *Biomed. Opt.* 2013; 18(10):100501.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NITRATO DE CERIO Y EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO EN LA SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2050-T8

Erika N. Remolina Galvis¹, Carlos A. Hernández-Barrios¹, Ana E. Coy¹, Fernando Viejo^{2*}, Nelly C. Alba³

1: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 2: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 3: Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia.

*e-mail: fviejo@uis.edu.co



RESUMEN

En el presente trabajo se analizó el efecto de la adición del inhibidor de corrosión nitrato de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el tiempo de envejecimiento, en la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li). Para ello se prepararon soles a partir de una mezcla de los precursores tetraetoxisilano (TEOS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) en una relación molar TEOS:GPTMS de 3:1, empleando como catalizador ácido acético y como solvente etanol. El análisis de los procesos de hidrólisis y condensación de los soles sintetizados se llevó a cabo mediante espectroscopia FTIR y ensayos reológicos, mientras que la caracterización de los recubrimientos se realizó a través de espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM), determinación de ángulo de contacto y ensayos de adherencia. Los resultados experimentales demostraron que las características fisicoquímicas de los recubrimientos estuvieron influenciadas por ambas variables analizadas. En este sentido, el aumento del tiempo de envejecimiento permitió la obtención de soles con adecuada mojabilidad, adhesión y mayor carácter hidrofóbico; mientras que, por otro lado, el efecto de la adición de nitrato de cerio en el proceso de hidrólisis y condensación fue aún más significativo, lográndose depositar recubrimientos de calidad notablemente superior incluso para tiempos iniciales de envejecimiento del sol.

Palabras Claves: Corrosión, Aluminio, Recubrimiento, Sol-gel, Híbrido.

EFFECT OF THE ADDITION OF CERIUM NITRATE AND THE AGING TIME DURING THE SYNTHESIS OF HYBRID TEOS-GPTMS SOL-GEL COATINGS ON THE AA2050-T8 ALUMINIUM ALLOY

ABSTRACT

In the present work, the effect of the addition of the corrosion inhibitor cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and the aging time were evaluated during the synthesis of hybrid sol-gel coatings applied on the AA2050-T8 aluminium alloy. Sols were prepared from a mixture of the precursors tetraethylorthosilicate (TEOS) and glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTMS) in a molar ratio TEOS:GPTMS of 3:1, using acetic acid and ethanol as catalyst and solvent respectively. The hydrolysis and condensation process of the hybrid sols was monitored by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and rheological tests, whereas sol-gel coatings were characterized using attenuated total reflectance infrared spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurements, and scratch tests. The experimental results showed that the physicochemical characteristics of the hybrid sol-gel coatings obtained were influenced by both the aging time and the addition of the corrosion inhibitor. In this regard, an increase of the aging time resulted in uniform coatings with an adequate adhesion and greater hydrophobic features. On the other hand, the effect of the addition of cerium nitrate in the gelation process was more significant, producing coatings with superior physicochemical features, even for short aging times.

Keywords: Corrosion, Aluminium, Coating, Sol-gel, Hybrid.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a las condiciones de operación y regulaciones ambientales cada vez más exigentes con relación al consumo de combustible, la industria aeronáutica ha tenido la necesidad de implementar nuevos materiales en busca de reducir el peso de sus componentes sin perder prestaciones mecánicas. En este sentido, las aleaciones de aluminio son empleadas con gran frecuencia para numerosas aplicaciones debido a su excelente relación resistencia/peso y su buena tolerancia al daño [1]. Especial atención se ha centrado sobre las aleaciones Al-Cu-Li, debido a su excelente resistencia mecánica, elevada tolerancia al daño y baja densidad [1-3]. Tal es el caso de la aleación AA2050-T8 que ha encontrado aplicación en la industria militar para la fabricación de pequeñas piezas como tornillos, remaches y soportes de culata de algunos fusiles [3].

Sin embargo, al alear el aluminio con otros elementos para aumentar las propiedades mecánicas se origina una reducción en la resistencia a la corrosión. En particular, para las aleaciones Al-Cu-Li, la presencia de cobre promueve la precipitación de fases de naturaleza catódica que induce la aparición de fenómenos de corrosión localizada tanto por picadura como intergranular, especialmente en ambientes clorurados; mientras que, la precipitación de fases ricas en litio, de naturaleza anódica, favorece la aparición adicional de un severo problema de corrosión por exfoliación en ese mismo tipo de ambientes [2,3]. De este modo, para poder aprovechar las excelentes prestaciones mecánicas que ofrecen las aleaciones Al-Cu-Li, es necesario diseñar recubrimientos que brinden una adecuada protección contra la corrosión.

Dentro de las alternativas presentes, la ruta sol gel se ha convertido en una interesante alternativa para la producción de recubrimientos de naturaleza cerámica o vítrea, ideales para la protección contra la corrosión de diferentes materiales metálicos como acero inoxidable, aluminio y magnesio [4-7]. Estos recubrimientos se caracterizan por su fácil aplicación sobre estructuras grandes y complejas, el uso de equipos relativamente económicos para su obtención, las bajas temperaturas de tratamiento, sus excelentes características morfológicas, y la significativa resistencia a la corrosión [8-10].

Comercialmente, la síntesis de recubrimientos sol-gel es realizada mediante la ruta del gel polimérico, donde el sol se obtiene mediante reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación de precursores, que dan lugar a la formación de redes poliméricas que se extienden por todo el medio líquido [11,12]. Los precursores empleados para la síntesis de recubrimientos vía sol-gel son clasificados en dos grupos: los precursores de películas inorgánicas y los de películas orgánicas. Los precursores de películas inorgánicas son usualmente alcóxidos metálicos del tipo $M(OR)_n$ donde R es un grupo alquilo, O es un átomo de oxígeno, y M es un ión metálico. En este sentido, los alcóxidos más empleados en el diseño y síntesis de recubrimientos sol-gel son los alcoxisilanos ($Si(OR)_4$), debido a su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis. Entre los alcoxisilanos más ampliamente usados se destaca el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS), convencionalmente empleado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO_2) para catalizadores, membranas y fármacos [9,10]. Los recubrimientos obtenidos mediante el uso de este tipo de precursores, se caracterizan por su elevado grado de adhesión al sustrato metálico y excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, presentan gran tendencia al agrietamiento durante la etapa de secado, por lo que es difícil obtener recubrimientos de adecuada calidad con espesores superiores a un micrómetro.

Por otro lado, se encuentran los precursores de películas orgánicas, de estructura $R'M(OR)_{n-1}$, (normalmente también base silano ($R'Si(OR)_3$ organoalcoxisilano), donde un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R', del tipo amino (APS), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS), etc [13-16]. Este tipo de precursores suelen actuar como agentes de acoplamiento debido a que, al reaccionar entre sí y con otros precursores, aumentan el grado de entrecruzamiento y la flexibilidad de la estructura de sílice. En este sentido, uno de los precursores de películas orgánicas más usados en la síntesis de recubrimientos sol-gel es el glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), debido a que la presencia del grupo epoxi origina estructuras aislantes y de elevada densidad [17]. En general, los recubrimientos orgánicos se caracterizan por su gran flexibilidad, baja tendencia al agrietamiento, espesores considerables y excelentes características morfológicas e

hidrofóbicas. Además, estos recubrimientos también se destacan por poseer bajas temperaturas y tiempos de curado, por lo que son idóneos para la protección de materiales con bajo punto de fusión y elevada susceptibilidad a los tratamientos térmicos, como es el caso de diferentes aleaciones de aluminio, específicamente la aleación AA2050-T8. A pesar de lo anterior, la principal desventaja de estos recubrimientos es su baja adhesión al sustrato metálico.

En la actualidad, se ha propuesto emplear una combinación de ambos tipos de precursores para dar lugar a los denominados “recubrimientos híbridos”. Con ello se busca alcanzar las mejores propiedades de adhesión y estabilidad térmica de las películas inorgánicas, junto con la flexibilidad y baja tendencia al agrietamiento de las películas orgánicas [18-21]. Los recubrimientos híbridos se caracterizan además por su estructura porosa, que permite la incorporación de diferentes especies dopantes que, al ser agregadas en pequeñas cantidades durante el proceso de síntesis, pueden modificar las propiedades químicas, morfológicas y protectoras de los recubrimientos [21-24]. Tal es el caso del cerio (en forma de sal de nitrato, acetato o cloruro), que se emplea comúnmente como inhibidor de corrosión debido a que, al ser incorporado dentro del recubrimiento, actúa difundiendo a través de la porosidad hacia las zonas donde la película ha experimentado algún daño, precipitando en forma de hidróxido insoluble sobre los sitios catódicos [23]. Este fenómeno proporciona al recubrimiento un efecto de autocurado, haciéndolo aún más atractivo con objeto de obtener sistemas de protección contra la corrosión más duraderos.

Sin embargo, los estudios realizados hasta la fecha muestran que la incorporación de especies activas como dopantes, durante la síntesis del sol, puede afectar de manera significativa las reacciones sol-gel, alterando drásticamente los tiempos de envejecimiento y propiedades finales de los recubrimientos [24].

Basado en estas premisas, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la influencia de la adición de nitrato de cerio y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de recubrimientos sol-gel base TEOS-GPTMS, depositados sobre la aleación de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li) de aplicación en la industria aeronáutica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material objeto de estudio

El material objeto de estudio fue la aleación AA2050-T8 proporcionada por la compañía Alcan Aerospace (Reino Unido) y cuya composición nominal (% peso) es: 3,2-3,9 Cu; 0,7-1,3 Li; 0,2-0,6 Mg; 0,2-0,5 Mn; 0,2-0,7 Ag; 0,10 Fe; 0,1 Ti; 0,08 Si; 0,06-0,14 Zr.

2.2 Síntesis y caracterización de soles híbridos base y dopados con nitrato de cerio

Los soles híbridos fueron preparados utilizando una mezcla de tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de películas inorgánicas y 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS) como precursor de películas orgánicas. Inicialmente, ambos precursores fueron mezclados con una relación molar de 3:1, empleando etanol como solvente, y ácido acético (0,5% vol.) como catalizador en una relación en volumen con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS de 1:1 y 0,5:1, respectivamente. Después, se añadió nitrato de cerio (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en concentraciones molares de 0,5; 1,5; y 2,5 % respecto a los precursores. Durante la síntesis de los soles se mantuvo agitación continua de 250 rpm, posteriormente se suspendió la agitación y los soles fueron almacenados para ser estudiados a diferentes tiempos de envejecimiento. Toda la experimentación fue llevada a cabo a temperatura ambiente (25 °C).

Con objeto de estudiar el efecto de la adición de cerio en las reacciones de hidrólisis y condensación durante el proceso de gelificación, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia infrarroja de los precursores y de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Así mismo, dichos soles fueron también caracterizados mediante ensayos reológicos en función del tiempo de envejecimiento, empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 utilizando la aguja ULA 0.0. Estas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 ± 1 °C) y las medidas de viscosidad se registraron hasta el punto de gelificación. Finalmente, de forma complementaria el pH de los soles fue monitoreado constantemente para estudiar su efecto en el proceso de gelificación.

2.3 Deposición y caracterización de los recubrimientos híbridos

Previo a la síntesis de los recubrimientos, la aleación AA2050-T8 fue desbastada con papel abrasivo hasta una granulometría 600. La deposición de los soles sobre las muestras se realizó mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, y un tiempo de inmersión de 2 min para garantizar la adhesión del recubrimiento al sustrato metálico. A continuación, las muestras fueron secadas al aire libre por 30 min y, posteriormente, sometidas a un tratamiento térmico de secado-curado donde permanecieron 4 horas a 60 °C seguido de otro a 120 °C, durante 2 horas. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de minimizar la formación de grietas.

La caracterización química de los recubrimientos se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) utilizando el equipo NICOLET iS50 FTIR de Thermo Scientific, mientras que la caracterización microestructural de las películas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio Quanta 650 FEG Ambiental, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y electrones retrodispersados (BSE). Así mismo, se realizaron medidas de ángulo de contacto con base en la norma D7334-08 [25], empleando el equipo DATAPHYSICS-OCS 15EC, con el fin de determinar el carácter hidrofóbico-hidrofílico de los recubrimientos. Cada medida fue tomada 3 veces para garantizar la reproducibilidad y obtener valores promedio. Finalmente, la adherencia de los recubrimientos se evaluó mediante la prueba de rayado empleando el equipo Scratch Test Microtest MTR2 con carga variable de 0 a 30 N y una velocidad de indentación de 0,5 N/s a lo largo de un recorrido total de 5 mm [26].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los soles híbridos

3.1.1 Ensayos reológicos y evolución de pH

En la Figura 1 se presenta la evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento para el sol base y los soles dopados con diferentes concentraciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Todos los soles muestran un aumento progresivo y moderado de la

viscosidad con el tiempo de envejecimiento desde 0,002 Pa·s hasta llegar a un punto crítico (0,023 Pa·s para el sol base y entre 0,006 - 0,009 Pa·s para los soles dopados con cerio) en donde la viscosidad experimenta un cambio brusco de pendiente asociado al inicio de la formación del gel. También se observa que el cerio influye notoriamente en la viscosidad, disminuyendo el tiempo de gelificación hasta aproximadamente 168 horas para los soles con mayor porcentaje de cerio.

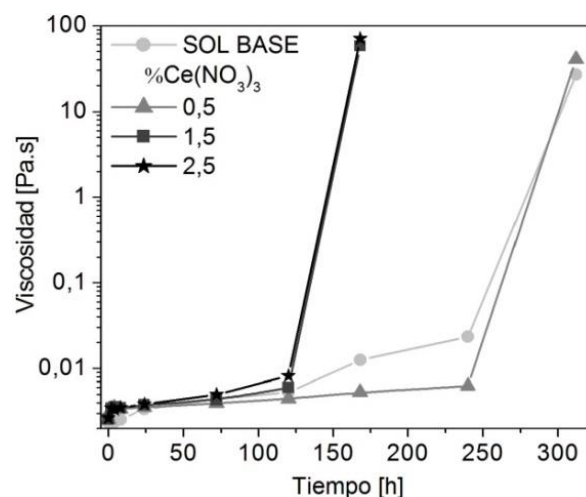


Figura 1. Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento en función del $\% \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Con el fin de comprender en detalle el papel que desempeña el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en el proceso de gelificación, complementariamente se estudió la evolución del pH con el tiempo de envejecimiento para todos los soles, Figura 2. Inicialmente, el sol base presenta un aumento de pH desde 4 hasta valores entre 4,5-5,0, debido al consumo de iones H^+ (que actúa de catalizador en el proceso) durante la activación inicial de los grupos alcóxidos en la etapa de hidrólisis, Figura 2(a). Posteriormente, después de 24 horas de envejecimiento, se presenta un periodo de estabilización asociado a la presencia de un equilibrio entre las reacciones de hidrólisis y condensación debido al consumo y la liberación, tanto de moléculas de agua como de iones H^+ . Finalmente, cuando el proceso de hidrólisis está prácticamente completo, se ve favorecida la liberación de iones H^+ disminuyendo el pH hasta su valor inicial Figura 2(b). Con relación al efecto de la adición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ se observa que, para tiempos iniciales, su presencia disminuye el pH del sol hasta alcanzar valores de 2,5 para el sol de mayor

concentración de cerio. Este hecho está asociado con la hidrólisis de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución acuosa, que libera iones H^+ haciendo la solución cada vez más ácida [27]. Dicha disminución de pH acelera las reacciones de hidrólisis del sol, provocando que la etapa de estabilización del pH se alcance a tan sólo 8 horas de envejecimiento y los tiempos de gelificación se reduzcan significativamente (Figura 1).

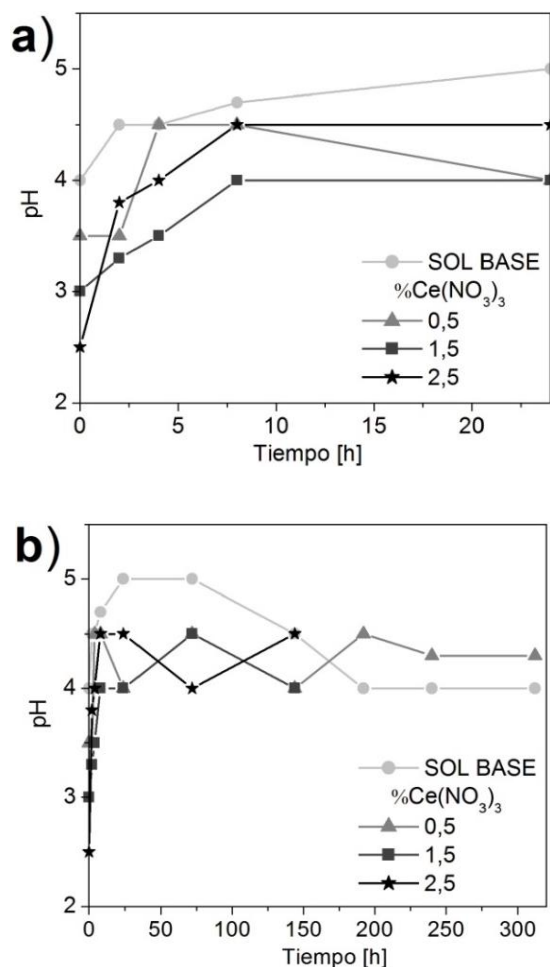


Figura 2. Evolución del pH de los diferentes soles estudiados hasta: a) 24 horas y b) gelificación.

3.1.2 Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de los precursores TEOS y GPTMS empleados para la síntesis de los diferentes recubrimientos, son presentados en la Figura 3.

Con relación al precursor TEOS, Figuras 3(a) y (b), el espectro IR muestra las bandas ubicadas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ asociadas a la vibración de tensión y flexión, del enlace C-H de los

grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo (CH_3) [18,28-30]. Además, se observan bandas a 1110 y 1080 cm^{-1} , así como a 790 y 475 cm^{-1} , pertenecientes a la tensión de los enlaces Si-O-C y Si-O (genérica), respectivamente [10,31-33]. Específicamente, en este precursor, las bandas ubicadas en 1170 y 960 cm^{-1} se encuentran relacionadas con la vibración de balanceo de los enlaces presentes en los grupos etoxilo [29,34,35]. Por otro lado, con respecto al precursor orgánico GPTMS, Figuras 3(c) y (d), además de las bandas en común con el precursor TEOS, se evidencian las bandas relacionadas con el anillo epoxídico a 3050 , 1250 , 910 y 860 cm^{-1} [29,36,37] y las correspondientes a la vibración de los enlaces Si-C y el balanceo de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) de la cadena orgánica a 1190 y 820 cm^{-1} , respectivamente [36,38]. Así mismo, se observa que, para este precursor, la banda relacionada con la tensión Si-O (genérica) aparece a 450 cm^{-1} [31].

De manera comparativa, en la Figura 4 son mostrados los espectros IR del sol base a diferentes tiempos de envejecimiento.

Se observa, además de la presencia de las bandas caracterizadas con anterioridad, dos bandas centradas a 3400 y 1640 cm^{-1} , originadas por la vibración de tensión y flexión, respectivamente, de los enlaces O-H del agua y alcohol presentes en el proceso de síntesis [33,39], Figura 4(a). Asimismo, se evidencia la presencia de la banda ubicada a 960 cm^{-1} , superpuesta sobre la del grupo etoxilo del precursor TEOS y relacionada con la tensión de los enlaces Si-OH originados en las reacciones de hidrólisis [18,28,35]. Por otro lado, se observan las bandas asociadas a la vibración de tensión de los enlaces Si-O (genérica) a 790 cm^{-1} y 450 cm^{-1} , ésta última solapando la banda a 475 cm^{-1} . El análisis por deconvolución permite hacer un seguimiento detallado de las reacciones de hidrólisis y condensación, Figuras 4(b) y (c). En este sentido, se evidencia el avance del proceso de hidrólisis con la disminución de la intensidad de las bandas asociadas a la presencia de enlaces Si-O-C ($1110\text{-}1100$ y $1080\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$), y el aumento de la intensidad de dos bandas ubicadas a $1205\text{-}1200$ y 1170 cm^{-1} , superpuestas sobre las bandas de los precursores y relacionadas con la presencia de grupos Si-OH en el GPTMS y el TEOS, respectivamente. Además, el análisis de la banda situada en 1025 cm^{-1} , asociada a la vibración de los enlaces Si-O-Si, indica que la

condensación de las especies hidrolizadas también se está llevando a cabo [31,35,38,39]. Finalmente, las bandas centradas a 1130 y 1050-1045 cm^{-1} son originadas por la vibración de tensión de los enlaces Si-O (genérica) y C-O (principalmente del alcohol),

respectivamente [33,35].

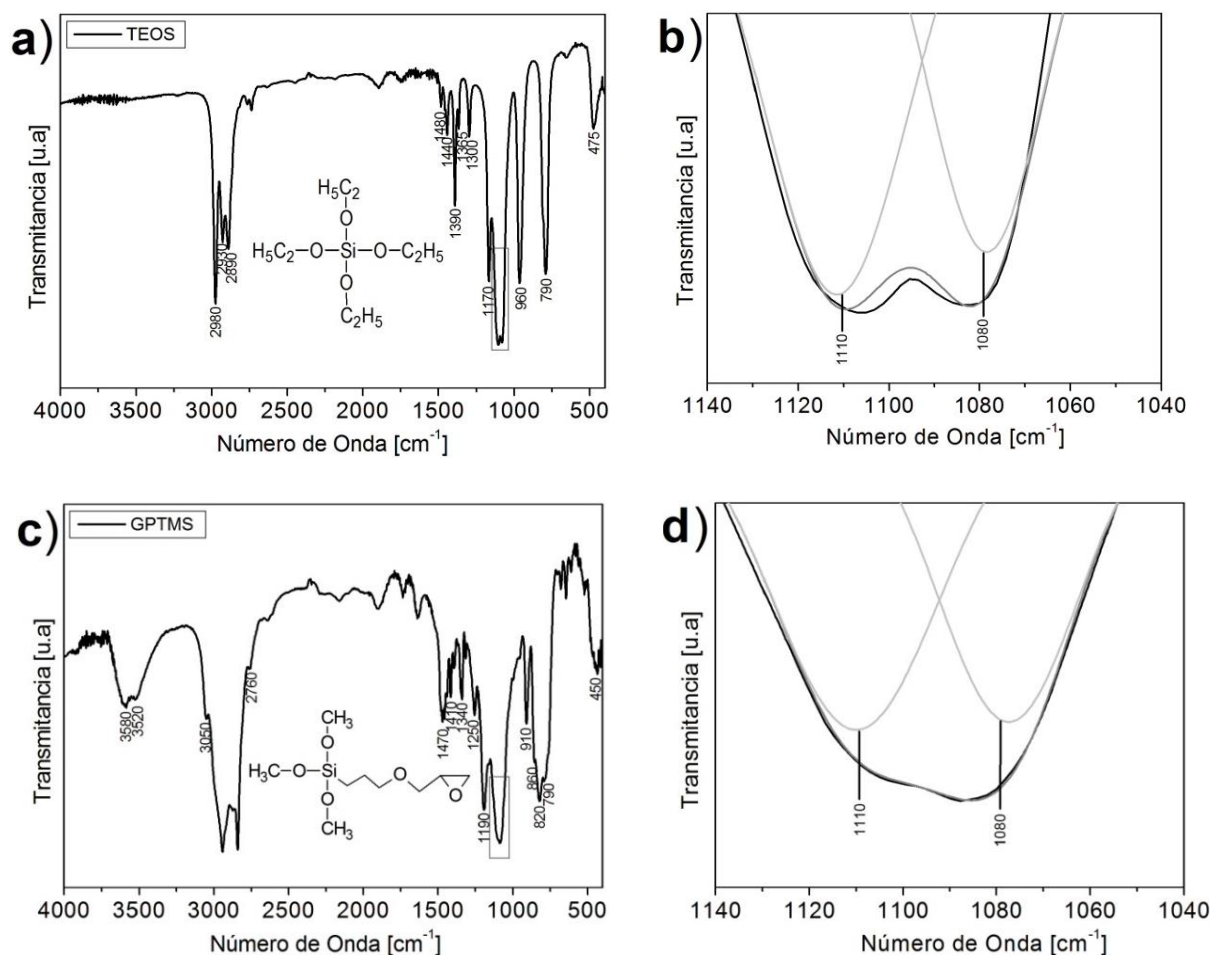


Figura 3. Espectros FTIR de los precursores empleados en la síntesis sol-gel y sus correspondientes deconvoluciones en la región 1150-1040 cm^{-1} : a) y b) TEOS; c) y d) GPTMS.

Con respecto a la influencia del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en los procesos de hidrólisis y condensación, en la Figura 5 se muestran los espectros IR del sol dopado con 2,5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos de envejecimiento. La diferencia más notoria radica en la presencia de la banda a 1380 cm^{-1} asociada con la vibración del enlace N-O [40], y relacionada con la presencia del ion nitrato procedente de la disociación de la sal del inhibidor, Figura 5(a). Así mismo, en la Figura 5(c) se observa que las bandas asociadas con los procesos de hidrólisis (1205-1200, 1170 y 960 cm^{-1})

y condensación (1025 cm^{-1}) presentan una intensidad mayor que en el sol base para la mitad del tiempo de envejecimiento (168 horas), indicando que la presencia de cerio en el sol acelera las reacciones sol-gel, lo cual está en concordancia con los resultados observados en los ensayos reológicos.

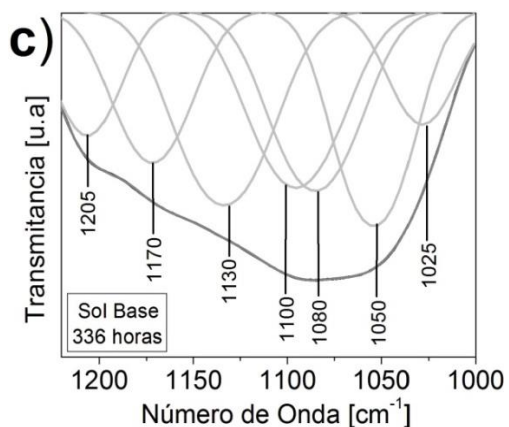
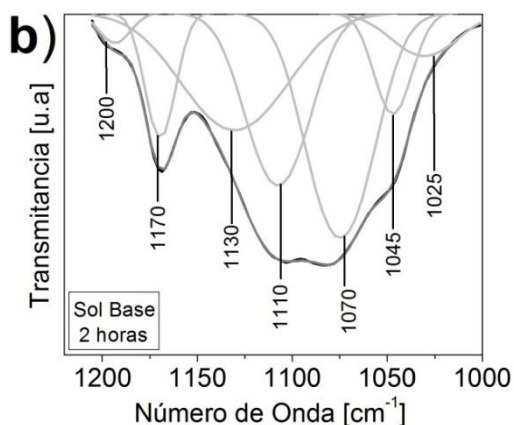
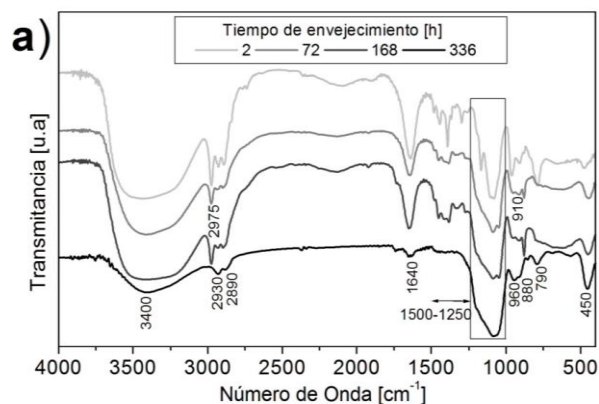


Figura 4. a) Análisis FTIR del proceso de hidrólisis y condensación del sol base hasta gelificación; deconvolución de los espectros obtenidos para: b) 2 horas y c) 336 horas.

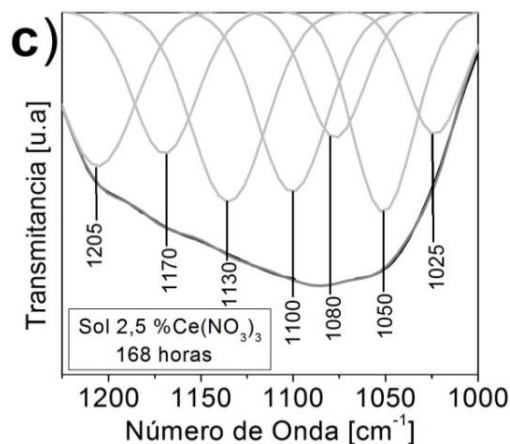
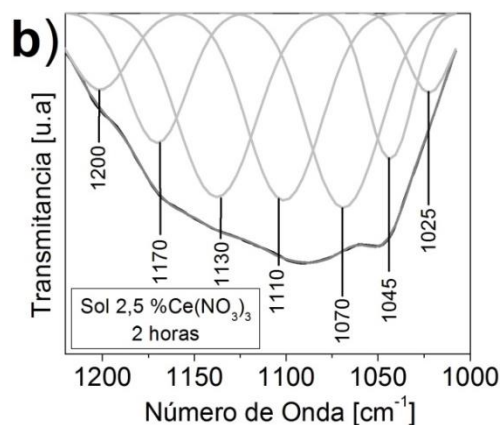
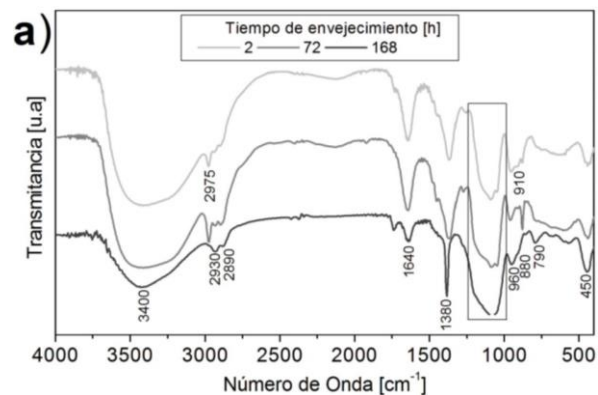


Figura 5. a) Análisis FTIR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 2,5 %Ce(NO₃)₃ hasta su gelificación; deconvolución de los espectros obtenidos para: b) 2 horas y c) 168 horas.

3.2 Caracterización de los recubrimientos híbridos

3.2.1 Análisis ATR-FTIR

En la Figura 6 son presentados los espectros IR de los recubrimientos obtenidos a partir del sol base y dopados con 2,5 %Ce(NO₃)₃, depositados sobre la aleación AA2050-T8 a diferentes tiempos de envejecimiento.

En primer lugar, se observa la presencia de bandas en torno a 3400, 1640 y 960 cm⁻¹, lo que indica que aún existe grupos silanol (Si-OH) remanentes [18, 28, 31, 35, 41], y que la condensación no es completa (Figura 6(a)).

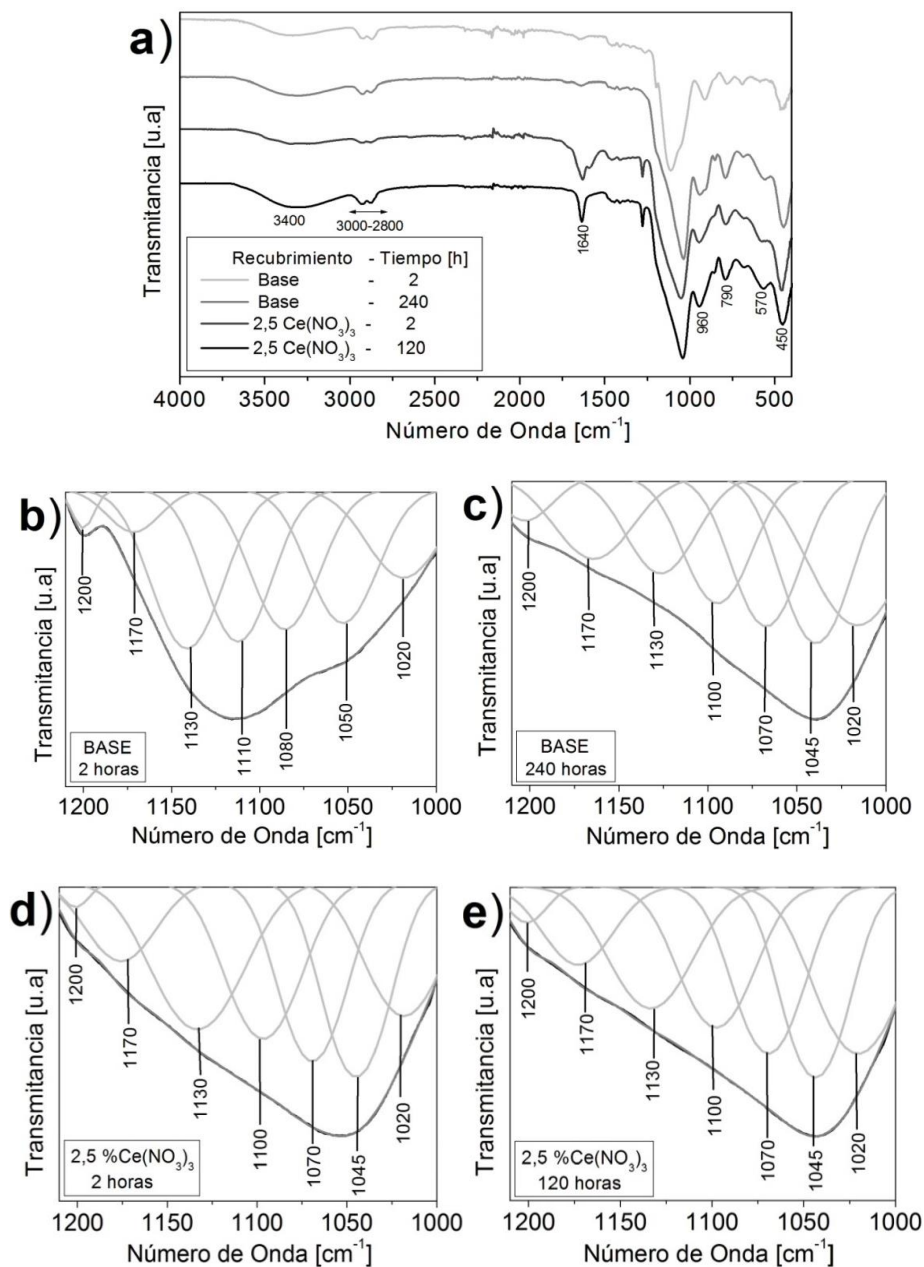


Figura 6. a) Análisis ATR-FTIR de los recubrimientos realizados con el sol base y dopado con 2,5 %Ce(NO₃)₃. Deconvoluciones para el sol base: b) 2 horas y c) 240 horas; y dopado con 2,5 %Ce(NO₃)₃: d) 2 horas y e) 120 horas.

Con relación al recubrimiento obtenido a partir del sol-base, se evidencia que para tiempos de envejecimiento de 2 horas predominan las bandas relacionadas con el grupo Si-O-C a 1110-1100 y 1080-1070 cm^{-1} [34,35], Figura 6(b), señalando que el recubrimiento está constituido principalmente de los precursores sin reaccionar; mientras que, después de 240 horas aumenta considerablemente la intensidad de la banda asociada con el enlace Si-O-Si a 1020 cm^{-1} [31,35,38,39], Figura 6(c), así como también la intensidad de las bandas originadas por la vibración Si-O (genérica) a 790 y 450 cm^{-1} [10,31,32], posiblemente debido a la formación de estructuras poliméricas de SiO_4 , lo que indica una densificación de la red de sílice como consecuencia del avance de las reacciones de hidrólisis y condensación.

En cuanto al recubrimiento dopado con 2,5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, se confirma que a sólo 2 horas el proceso de hidrólisis y condensación ha avanzado considerablemente, de tal forma que la intensidad de la banda relacionada con los enlaces Si-O-Si (1020 cm^{-1}) es más intensa que en el recubrimiento base al mismo tiempo de envejecimiento, Figura 6(b) y(d). El anterior efecto se intensifica a las 120 horas, Figura 6(e), donde a la mitad del tiempo de envejecimiento las intensidades de las bandas se igualan con las del espectro del recubrimiento base, Figura 6(c), confirmando nuevamente la aceleración de las reacciones sol-gel causado por la presencia del cerio.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 7 muestra las micrográficas electrónicas de los recubrimientos base y dopados con 2,5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, depositados sobre la aleación AA2050-T8 a diferentes tiempos de envejecimiento.

Se observa que para tiempos cortos de envejecimiento, los recubrimientos base presentan baja uniformidad y continuidad, asociado al bajo grado de avance de las reacciones hidrólisis y condensación del sol, con presencia de mayoritaria de precursor sin hidrolizar (Figura 7(a)). Sin embargo, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, el avance de las reacciones sol-gel permite incrementar la mojabilidad del sol sobre el sustrato metálico y obtener recubrimientos de mayor homogeneidad (Figura 7(b)). Es de aclarar que, para tiempos superiores a 240 horas, el sol presentó una viscosidad tan elevada que no permitió la deposición

del recubrimiento. Por otro lado, los recubrimientos con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ presentan, para todos los tiempos de envejecimiento, características morfológicas notablemente superiores a las de los recubrimientos base, lo que está asociado al mayor grado de hidrólisis y condensación de los soles dopados, Figuras 7(c) y (d). Todos los resultados anteriores concuerdan con el análisis FTIR realizado previamente (ver Figura 6(a)).

De forma complementaria, en la Figura 8 se muestran las micrográficas de sección transversal de los recubrimientos. Se observa que el espesor incrementa con el tiempo de envejecimiento y con la adición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, alcanzando valores máximos en torno a 10 μm . Este resultado está relacionado, por un lado, con el incremento del grado de hidrólisis y condensación del sol (reflejado en el aumento de la viscosidad) y, por otro, con la incorporación del cerio dentro de la estructura a través de la formación de enlaces adicionales [42], que permite la densificación de la red. Así mismo, no se evidenciaron signos de agrietamiento aparente para cualquiera de los recubrimientos depositados bajo las condiciones estudiadas.

3.2.3 Ángulo de contacto

En la Tabla 1 se muestran las medidas de ángulos de contacto para los recubrimientos sol-gel con diferentes tiempos de envejecimiento y concentraciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, depositados sobre la aleación AA2050-T8.

Tabla 1. Ángulo de contacto ($^\circ$) para los diferentes recubrimientos híbridos sol-gel en función del tiempo de envejecimiento y la concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Tiempo (horas)		
	2	120	240
0	72 \pm 2	-	75 \pm 2
0,5	67,0 \pm 0,5	-	86 \pm 2
1,5	67,7 \pm 0,5	70 \pm 1	-
2,5	80 \pm 1	88 \pm 1	-

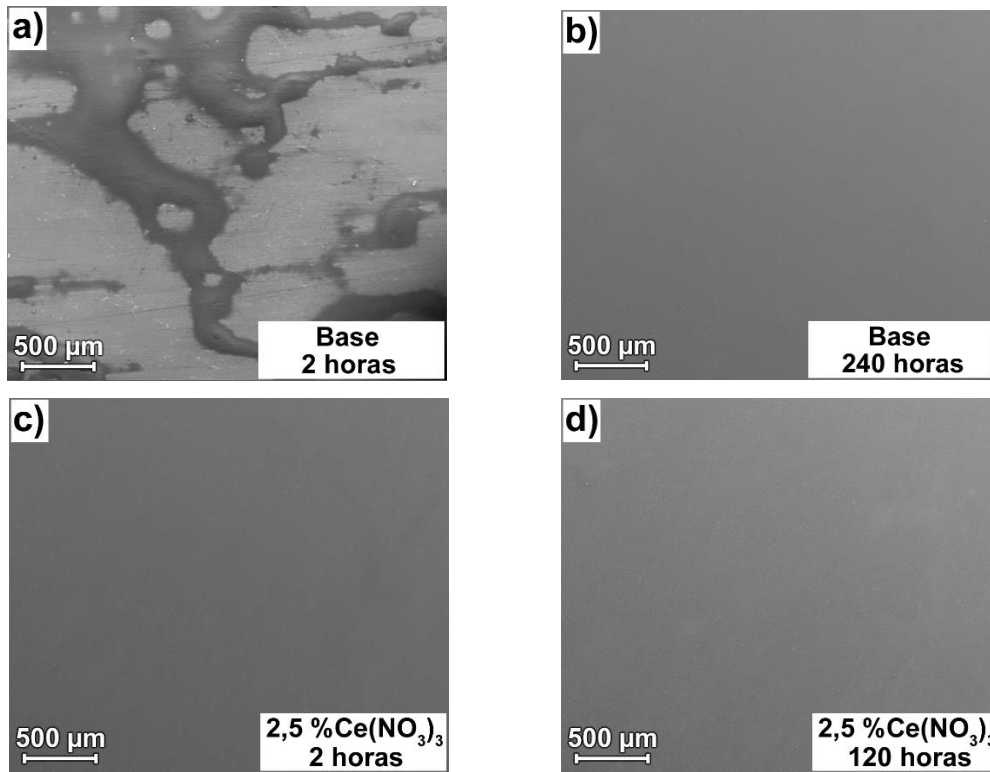


Figura 7. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos sol-gel: a) y b) base, c) y d) dopados con 2,5 %Ce(NO₃)₃, a diferentes tiempos de envejecimiento.

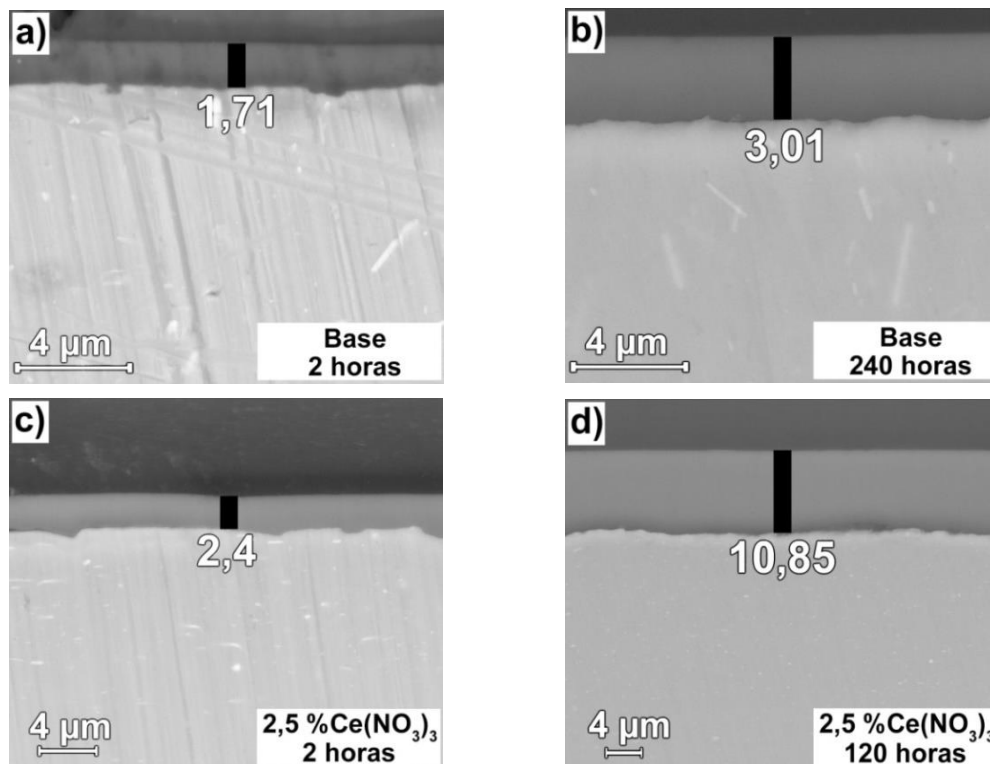


Figura 8. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos sol-gel: a) y b) base, c) y d) dopados con 2,5 %Ce(NO₃)₃, a diferentes tiempos de envejecimiento.

El ángulo de contacto de todos los recubrimientos se encuentra en el rango de 67 - 88° (inferior a 90°) por lo que presentan una hidrofobicidad moderada [25]. Así mismo, se observa que el aumento del tiempo de envejecimiento y de la concentración de $Ce(NO_3)_3$ mejoran progresivamente el carácter hidrofóbico de los recubrimientos, lo que se encuentra asociado al grado de hidrólisis y condensación del sol. En este sentido, para tiempos iniciales de envejecimiento se encuentra más favorecida la reacción de hidrólisis, predominando la formación de grupos Si-OH libres, de carácter hidrofílico, cuya presencia conduce a una reducción del ángulo de contacto; sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecimiento se

aceleran, no sólo las reacciones de hidrólisis, sino también las de condensación, lo que genera una mayor densificación de la red de SiO_2 , dificultando la penetración del agua e incrementando el valor del ángulo de contacto. Este efecto es más evidente en los recubrimientos depositados a partir de los soles dopados con $Ce(NO_3)_3$.

3.2.4 Ensayo de adherencia

En la Figura 9 se presentan los resultados del ensayo de adherencia realizado a los recubrimientos obtenidos a partir del sol base y del sol dopado con 2,5 % $Ce(NO_3)_3$, a diferentes tiempos de envejecimiento.

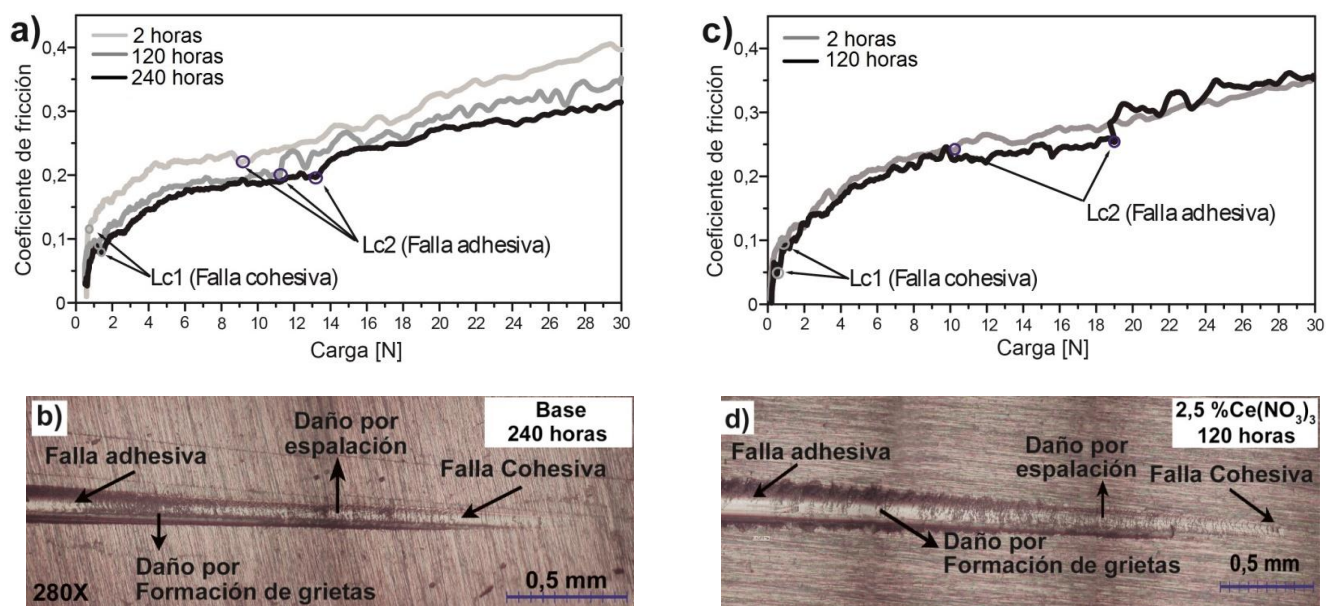


Figura 9. Análisis del ensayo de adherencia de los recubrimientos sol-gel: a) y b) base, c) y d) dopados con 2,5 % $Ce(NO_3)_3$, a diferentes tiempos de envejecimiento.

De las gráficas obtenidas en el ensayo se puede determinar el primer tipo de falla cohesiva, que se presenta en todos los recubrimientos realizados con el sol base para cargas de aproximadamente 1 N (Lc1), Figura 9(a), indicando que la película presenta buena adherencia con el sustrato y que su degradación ocurre por fallas parciales en su estructura. Por otro lado, también es posible distinguir la carga crítica de falla adhesiva (Lc2), donde el recubrimiento pierde sus características de adherencia y se desprende del sustrato metálico. Dicha carga experimenta un incremento de 9 a 13 N a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento

del sol, hecho que estaría atribuido al mayor grado de hidrólisis que permite la aparición de gran número de grupos silanol disponibles para de la formación de enlaces Si-O-Al y, por ende, incrementa la adhesión entre recubrimiento y sustrato metálico.

Con relación a los recubrimientos sol-gel dopados con 2,5 % $Ce(NO_3)_3$, se observa que todos presentaron las mismas características cohesivas que el recubrimiento base, con una falla (Lc1) producida a cargas de 1 N, Figura 9(c). Sin embargo, se evidencia que los recubrimientos mejoran sus

propiedades adhesivas con la adición del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, alcanzando a soportar hasta una carga de 19 N, resultado asociado de nuevo al mayor grado de hidrólisis del sol dopado al momento de depositar el recubrimiento.

Finalmente, las macrografías ópticas de las huellas resultantes del ensayo de adherencia, confirman el tipo de falla que presenta cada uno de los recubrimientos, Figuras 9(b) y (d). De esta forma, a medida que se incrementa la carga sobre la superficie, se evidencian dos tipos de daños progresivos: uno por espalación y otro por formación de grieta, ambos de tipo cohesivo, asociados directamente con el comportamiento mixto orgánico-cerámico característico de los recubrimientos de naturaleza híbrida [26].

4. CONCLUSIONES

Las características fisicoquímicas de los recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS depositados sobre la aleación de aluminio AA2050-T8, estuvieron influenciadas por el grado de hidrólisis y condensación del sol, que a su vez se encontró afectado tanto por el tiempo de envejecimiento como por la adición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

El aumento del tiempo de envejecimiento permitió obtener soles con mayor grado de hidrólisis y condensación, hecho que favorece, por un lado, la presencia de grupos silanol necesarios para conseguir una adecuada mojabilidad y, por ende, recubrimientos con buena adhesión y homogeneidad; y por el otro, la obtención de películas con mayor grado de condensación, lo que conlleva a una red de SiO_2 más densa con mayor efecto barrera.

La adición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como agente dopante inhibidor mejoró sustancialmente las características fisicoquímicas del recubrimiento. Su presencia aceleró, desde tiempos iniciales de envejecimiento, aún más el grado de hidrólisis y condensación con respecto al sol base sin dopaje, permitiendo obtener recubrimientos más homogéneos, con mayor grado de adhesión e hidrofobicidad. Lo anterior, fue atribuido a la significativa reducción inicial del pH del sol causada por la hidrólisis de la sal de cerio durante los primeros estadios del proceso sol-gel.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad

Industrial de Santander (Colombia) por la financiación de este proyecto (Apoyo de Infraestructura para Formación Doctoral, Código 1749) y a la Escuela de Ingeniería Química de dicha universidad por su inestimable apoyo en la realización del presente trabajo. Así mismo, agradecen al Prof. George E. Thompson de la Universidad de Manchester y a Alcan Aerospace Ltd. por el suministro de la aleación empleada en el presente estudio.

6. REFERENCIAS

- [1]. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann., 2005, Cap. 3: Wrought aluminium alloys.
- [2]. Viejo F, Aburas Z, Coy AE. Surf. Interface Anal. 2010; 42: 252-257.
- [3]. C. Lequeu PH, Smith KP, Daniélou A. J. Mater. Eng. Perform. 2010; 19: 841-847.
- [4]. Vasconcelos DCL, Carvalho JAN. J. Non-Cryst Solids. 2000; 273: 135-139.
- [5]. Fedrizzi L, Rodriguez FJ. Electrochim. Acta. 2001; 46: 3715-3724.
- [6]. Masalski J, Gluszek J. Thin Solid Films. 1999; 349: 186-190.
- [7]. Andreatta F, Aldighieri P. Electrochim. Acta. 2007; 52: 7545-7555.
- [8]. Massimo G. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997; 8: 443-449.
- [9]. Aparicio M, Villegas MA, Durán A. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1997; 36: 2-3.
- [10]. Rubio F, Rubio J, Oteo JL. SpecL. 1998; 31 (1): 199-219.
- [11]. Riegel B, Kiefer W. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002; 24: 139-145.
- [12]. Zheng S, Li J. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54: 174-187.
- [13]. Hana Y, Taylorb A, Mantle M. J. Non-Cryst Solids. 2007; 353(3): 313-320.
- [14]. Lazgha M, Saleh K, Guigon P. Chem. Eng. Res. Des. 2010; 88: 686-692.
- [15]. Kim EK, Won J, Do J, Dug S, Kang YS. J. Cul. Her. 2009; 10: 214-221.
- [16]. Caselis JV, Rodríguez L, Rosas ER. SMCSYV. 2010; 23: 114-118.
- [17]. Hernández CA, Hernández LM, Duarte NZ, Peña DY, Coy AE, Viejo F. Iteckne. 2013; 10: 249-258.
- [18]. Contreras GA, Nieves C, Remolina EN, Hernández CA, Liu Z, Coy AE, Viejo F. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35(2): 222-236.

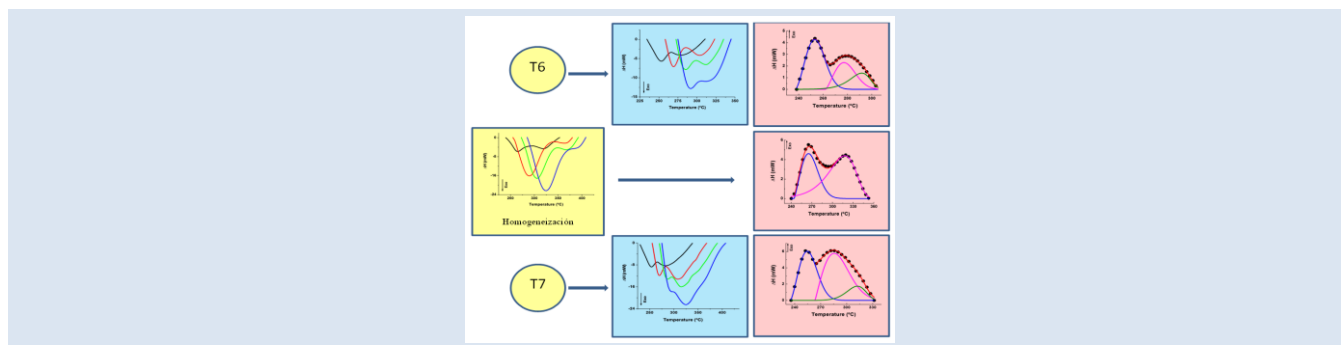
- [19]. González J, Pérez JF. SMCSYV. 2000; 11: 1-16.
- [20]. Castro Y, Ferrari B, Moreno R, Duran A. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 2010; 39 (6): 705-710.
- [21]. Costa R, Vasconcelos W. J. Non-Cryst Solids. 2002; 304: 84-91.
- [22]. Posthumus W, Nagusin PC. J. Colloid Interface Sci. 2004; 269: 109-116.
- [23]. Phanasgaonkar A, Raja VS. Surf. Coat. Technol. 2009; 203 (16): 2260-2271.
- [24]. Rosero NC, Pawel F, Roman J. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54 (3): 301-311.
- [25]. Norma ASTM D7334-08, Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: Active Standard, Vol. 05.06: American Society for Testing and Materials, 2013.
- [26]. Norma ASTM C1624, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Active Standard, American Society for Testing and Materials, 2002.
- [27]. Morris V, Fleming PG, Holmes JD, Morris MA. Chem. Eng. Sci. 2013; 91: 102-110.
- [28]. Limpo J, Rubio J, Oteo JL. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1993; 32: 31-35.
- [29]. Hernández CA, Remolina EN, Contreras GA, Parada NJ, Coy AE, Viejo F. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; 34(2): 251-261.
- [30]. Andrade GI, Figueiredo E, Piscitelli AA, Vasconcelos WL, Mansur HS. J. of Mat. Sci. 2008; 43: 450-463.
- [31]. Chattopadhyay DK, Zakula D, Webster C. Prog. Org. Coat. 2009; 64: 128-137.
- [32]. Nocun M, Siwulski S, Leja E, Jedliński J. Opt. Mater. 2005; 27: 1523-1528.
- [33]. Matos MC, Ilharco LM, Almeida RM. J. Non-Cryst Solids. 1992; (147-148): 232-237.
- [34]. Peña R, Rubio AF, Rubio J. J. Mater. Sci. 2007; 42: 595-603.
- [35]. Smith AL, et al. Spectrochimica Acta. 1960; 16 (1-2): 87-105.
- [36]. Sapic IM, Bisticic L, Volovsek V, Dananic V, Furic K. Spectrochim. Acta A. 2009; 72: 833-840.
- [37]. Guido E, Colleoni C, Clerck K, Plutino MR, Rosace G. Sensor. Actuat. B-Chem. 2014; 203: 213-222.
- [38]. Nyquist, R. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. 1 ed. U.S.A: Academic Press., 2001.
- [39]. Vejayakumaran P, Rahman IA, Sipaut CS, Ismail J, Chee CK. J. Colloid Interface Sci. 2003; 328: 81-91.
- [40]. Tsaryuk V, et al. J Alloy Compd. 2000; 300-301: 184-192.
- [41]. Bellamy, LJ. The Infrared Spectra of Complex Molecules. 2 ed. U.S.A: Chapman and Hall., 1980.
- [42]. Druart ME, Recloux I, Thai TT, Ershova S, Snyders R, Olivier MG. Surf. Coat. Tech. 2016; 304: 40-50.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN UNA ALEACIÓN AA7075 SOMETIDA A LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS T6 Y T7

Ney J. Luiggi A.¹, María del V. Valera M.¹

1: GFM–Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

nluiggi@udo.edu.ve ; mvalera05@gmail.com



RESUMEN

Los tratamientos térmicos (TT) T6 y T7 se utilizan para reforzar la resistencia mecánica y la resistencia al agrietamiento bajo tensión de las aleaciones de aluminio de la serie 7000. Esto se logra debido a que dichos tratamientos regulan la precipitación y disolución de diferentes precipitados cuya fracción en volumen varía al interior y en los contornos de los granos. Hasta ahora se ha utilizado medidas de DSC en la caracterización de las diferentes transformaciones exo y endotérmicas asociadas a los procesos de precipitación y disolución de esas fases, recayendo sobre los máximos de dichas reacciones el peso del análisis térmico característico. Si bien esto es cierto en reacciones simples, en reacciones complejas propias de las aleaciones multi-componentes estos máximos son el resultado de numerosos procesos. Hasta ahora en la literatura los picos mejores definidos experimentalmente corresponden a las reacciones de disolución de fases por lo que se han reportado frecuentemente sus parámetros cinéticos, no así para los parámetros de la precipitación. De allí que se propone estudiar la cinética de precipitación de las fases η' , η y S en una aleación AA7075 sometida a los TT T6 y T7 a través de la deconvolución de sus picos obtenidos por DSC. Se utilizan funciones de transferencia asimétrica de Weibull y el modelo cinético de Sestak–Berggren combinado con el método de isoconversión para determinar los parámetros cinéticos de cada reacción. A través de dichos parámetros se establece que el patrón de precipitación de la fase η' es similar para ambos TT, no así para las fases η y S, siendo el mecanismo físico responsable de la precipitación de dichas fases, predominantemente, la migración de aleantes favorecida por la pre-precipitación inicial de zonas Guinier Preston que sirve de precursoras de los procesos subsiguientes.

Palabras claves: Precipitación de fases, Aleación AA7075, Tratamientos T6 y T7, Deconvolución.

KINETIC STUDY OF PHASE PRECIPITATION OF AN AA7075 ALLOY UNDER T6 AND T7 TEMPER

ABSTRACT

T6 and T7 tempers are used to reinforce the mechanical strength and resistance to stress cracking of the aluminum alloys of the 7000 series. This is achieved because such treatments regulate the dissolution and precipitation of various precipitates which varies the volume fraction inside and the grain boundaries. Hitherto have been used DSC measurements to characterize the different exo and endothermic transformations, which are associated With precipitation and dissolution of phases that Occur during that process, relapsing on the reaction peak values the principal weight of the characteristic thermal analysis. While this is true on simple reactions, on typical complex reactions of multicomponent alloys these peaks are the result of numerous processes. So far in the literature best experimentally defined peaks correspond to phase dissolution reactions, being frequently reported their kinetic parameters, but not for the parameters of the precipitation reaction. Hence it aims to study the kinetics of precipitation of phases η' , η and S on an AA7075 alloy subjected to the T6 and T7 tempers through deconvolution of the peaks obtained by DSC. Asymmetric transfer functions of Weibull and the Sestak–Berggren kinetic model combined with the isoconversion method to determine the kinetic parameters of each reaction are used. Through these parameters it is established that the pattern of precipitation of the η' phase is similar for both temper, but not for the η and S phases, being the physical mechanism responsible of precipitation of these phases predominantly the migration of alloying elements favored by the initial pre-precipitation of Guinier Preston zones, serving as precursor of subsequent processes.

Keywords: Phase precipitation, AA7075 alloy, T6 and T7 treatments, deconvolution.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de la serie 7000 son aleaciones de forja cuyas propiedades mecánicas pueden ser potenciadas al ser tratadas térmicamente. Su utilidad es incuestionable tanto a nivel civil como militar [1, 2] debido a su elevada resistencia mecánica y por su resistencia a la corrosión bajo tensión obtenida bajo los tratamientos térmicos específicos de dos pasos T6 y T7 [3–8]. Estos tratamientos al ser integrados en uno de tres pasos (RRA) [9–14] permite la obtención de una aleación con cualidades mecánicas óptimas. Numerosos trabajos, a través de diferentes técnicas, han caracterizado micro-estructuralmente a estas aleaciones, evidenciando, dependiendo de la concentración de aleantes, una serie de reacciones que pudiesen resumirse como sigue [5, 15–17]:

Solución Sólida → Zonas Guinier Preston I →
Zonas Guinier Preston II → Fase η' → Fase η
→ Fase T → Fase S

La fase metaestable η' -Mg₂Zn₁₁ [18]- MgZn [5,8] cristaliza en una estructura hexagonal con parámetros de red $a = 0.496$ nm y $c = 1.40$ nm [19, 20, 21]. La fase η -MgZn₂ [18] también es hexagonal con parámetros $a = 0.5221$ nm y $c = 0.8567$ nm [19], mientras que la fase S-Al₂CuMg [18] cristaliza en una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 0.431$, $b = 0.956$, and $c = 0.747$ nm [22], y la fase T-Al₂Mg₂Zn₃[23]- AlMg₄Zn₁₁[18]- se presenta bajo una estructura cristalina cúbica [16].

La presencia de diferentes tipo de dispersoides, también, ha sido detectada [24, 25], lo que sin duda reduce la explicación de propiedades generales, en particular las mecánicas, a un problema de cantidad y distribución de precipitados y de defectos, todos regulados por el tratamiento o los tratamientos termo-mecánicos aplicados. Los cambios micro-estructurales, tanto isotérmicos como no isotérmicos, responsables de las propiedades del material pueden ser ponderados a través del estudio de la cinética de reacción de fases y los parámetros propios de esa cinética.

Gómez *et al.* [26] presentan un resumen general sobre los diferentes enfoques que teóricamente se han utilizado para el estudio de reacciones en estado sólido y donde resalta la teoría de reacción química como el esquema de mayor uso en la evaluación de los parámetros cinéticos. En esta teoría los

mecánicos físicos responsables de la reacción son introducidos a través de una función cinética, cuya unicidad es cuestionable ya que para una misma data experimental se pueden obtener diferentes parámetros cinéticos dependiendo del modelo usado; dicho en otras palabras, los parámetros cinéticos se hacen modelo-dependiente. Con la intención de corregir estas debilidades, y tener en cuenta no solo la etapa de crecimiento de precipitados en el proceso de formación de las fases sino también la etapa de nucleación, se han realizado modificaciones tendientes a obtener una mejor información de la data experimental [27, 28]. Por otro lado la teoría de isoconversión [29–31], independientemente del modelo cinético utilizado, permite determinar la energía de activación aparente de la reacción, reduciendo de esta manera la ambigüedad generada por la teoría de reacción. Evaluada la energía de activación, el rango de ambigüedad de los otros parámetros cinéticos disminuye.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se ha constituido en una herramienta básica para el estudio de la cinética de reacción en el estado sólido, en particular muchos trabajos han sido publicados en aleaciones de la serie 7000 [3, 5, 15, 32–33], debido a la sensibilidad mostrada por esta técnica a los cambios de energía medibles asociados a las transformaciones microestructurales. Sin embargo y a criterio de los autores, se deben tener en cuenta ciertas consideraciones interpretativas sobre muchos estudios realizados: 1. Para reacciones simples, donde solo una reacción es dominante, el análisis térmico reflejado en la literatura es robusto y no queda duda en su interpretación. 2. Pero para reacciones complejas donde coexisten numerosas reacciones tal análisis debe ser tomado con precaución. En el caso particular de las aleaciones comerciales de aluminio, compuesta de muchos elementos de aleación, ocurre simultáneamente la precipitación de diferentes fases conjuntamente con la redistribución y aniquilación de defectos estructurales, y del desplazamiento de las juntas de granos reguladores de la difusión atómica, conduciendo, obviamente a una respuesta calorimétrica compleja [7, 34–36]. Los termogramas en esos casos reflejan variaciones de flujo de calor también complejas caracterizadas por una reacción “envolvente” que recibe la contribución de cada una de las reacciones particulares participantes.

Más allá de lo útil e interesante que resulta poder correlacionar las propiedades mecánicas con la distribución y propiedades de precipitados, en este trabajo queremos visualizar los cambios en los parámetros cinéticos en la medida que se ejecutan los diferentes pasos de los TT T6 y T7. DeIasi *et al.* [3, 4] simulan la evolución del flujo de calor mediante una reacción de primer orden y evalúan los parámetros cinéticos, entalpía y entropía de disolución de fases, de una aleación AA7075 sometidas a los TT T651 y T751. Ghost *et al* [37] determinan los parámetros cinéticos de una aleación AA7150 sometida al tratamiento T7, focalizándose en la cinética de disolución de las Zonas Guinier–Preston y de las fases η' , η y S. Utilizan el modelo cinético de Johnson–Melh–Avrami con valores de $N = 1, 3/2$ y 2 con el fin de seleccionar el mecanismo físico que permite la reproducción de su data. Un similar análisis es realizado por Wei *et al.* [38] en una aleación Al–Zn–Mg–Cu–Li sometida a los tratamientos T6 y T7. En cada caso se utiliza la temperatura del pico de reacción como la temperatura a la cual la máxima razón de la reacción es alcanzada, criterio objetable en procesos complejos de reacción donde el máximo de la reacción envolvente es la suma de procesos individuales.

El objetivo de este trabajo consiste en separar la reacción envolvente obtenida por DSC en una aleación AA7075 sometida a los TT T6 y T7 y caracterizar de manera individual cada reacción participante mediante la evaluación de sus parámetros cinéticos. El trabajo está organizado como sigue: en la sección 2 se expondrá la base teórica y metodología de cálculo, en la sección 3 los aspectos experimentales y finalmente en la sección 4 se mostrarán los resultados y discusión.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Teoría Cinética

La evolución isotérmica de la extensión de conversión α durante una reacción, en la teoría de reacción química aplicada al estado sólido [39–41], viene dada por la relación

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(\alpha) = \frac{\Delta H}{A} \quad (1)$$

Donde K es la constante de reacción y la función F se asocia con los mecanismos físicos que generan la reacción. El término a la derecha de la ecuación 1

establece la relación entre los aspectos propios de la rapidez de reacción y las medidas experimentales de calorimetría, siendo ΔH el flujo de calor y A represente el área bajo la curva de flujo de calor medida en unidades de flujo de calor por tiempo. La evolución no-isotérmica o en temperatura de α se obtiene de la expresión (1) considerando la razón de calentamiento ($\Phi = \frac{dT}{dt}$), de tal forma que:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{K(T)F(\alpha)}{\Phi} = \frac{\Delta H}{A'} \quad (2)$$

donde A' se mide en unidades de flujo de calor por temperatura.

Considerando que K cumple con la relación de Arrhenius, entonces el pre-factor K_0 , la energía de activación Q y el mecanismo físico definido por $F(\alpha)$ definen el triplete cinético que caracteriza la reacción.

$$K = K_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (3)$$

La literatura reporta una amplia variedad de modelos cinéticos que cubren las reacciones que ocurren en estado sólido [42–44]. Diferentes mecanismos conducen a diferentes funciones F . El punto de partida para el estudio de la cinética de formación de una nueva fase debería involucrar la consideración adecuada del proceso de nucleación; sin embargo, la mayoría de estos modelos cubren principalmente la etapa de crecimiento, donde de forma particular se incluyen los efectos propios de la reacción. En tabla 1 se presenta de manera resumida las funciones cinéticas asociadas a los diferentes mecanismos que ocurren con mayor frecuencia durante los cambios de fases. Todas esas funciones, excepto A_N y M_{nm} , establecen una dependencia fija con α lo que se traduce en una forma funcional única, en cambio A_N es el producto de dos funciones, una fija $(1-\alpha)$ decreciente y una función logarítmica dependiente de N . Este modelo conocido como modelo de Johnson–Mehl–Avrami–Erofeev–Kolmorokov [45–47] es de uso frecuente; sin embargo, su rango de validación y realidad de parámetros obtenidos ha sido cuestionado en ciertos casos. El esquema mixto M_{nm} , llamado modelo de Sestak–Berggren combina también dos funciones variables, una decreciente y otra creciente cuya forma funcional depende de los

exponentes n y m [48–50]. La valoración de los parámetros m y n permite reproducir la mayor cantidad de cinéticas consideradas en la literatura [34]. Es importante reseñar que las expresiones AN y Mnm presentan un rango común de existencia para valores particulares de sus parámetros N , m y n [50].

Los mecanismos de reacción reseñados en la tabla 1 se asocian con la siguiente simbología:

R2: Reacción controlada por los contornos de la fase (área de contracción).

R3: Reacción controlada por los contornos de la fase (volumen de contracción).

F1: Nucleación aleatoria seguida por un crecimiento instantáneo de núcleos (Ecuación de Avrami–Erofeev $n = 1$).

AN: Nucleación y crecimiento aleatorio de los núcleos a través de diferentes modelos de nucleación y el crecimiento (Ecuación de Johnson–Melh–Avrami–Erofeev–Kolmogorov $n \neq 1$).

D2: Difusión bidimensional.

D3: Difusión tridimensional (Ecuación de Jander).

D4: Difusión tridimensional (Ecuación de Ginstling–Brounshtein).

L2: Escisión aleatoria de cadena de polímero.

Mnm: Esquema mixto de Sestak–Berggren.

2.2 Deconvolución

El análisis global de señales en sistemas con respuestas múltiples conlleva muchas veces a conclusiones que enmascaran los verdaderos resultados individuales. Tal es el caso del análisis térmico diferencial en aleaciones multi-componentes donde la señal medida abarca una serie de efectos particulares solamente separables siguiendo técnicas matemáticas de deconvolución. La deconvolución es una herramienta de gran importancia en el tratamiento y procesamiento de señales, basado en el principio de linealidad e invariancia temporal de dicha señal. La integral de convolución define la señal de salida generada por uno o varios impulsos de entradas $X(t)$ debido a una función de transferencia $g(t)$ [51, 52]:

$$Y(t) = X(t) * g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (4)$$

El problema opuesto de la convolución es la deconvolución, donde conocida la salida $Y(t)$ y la

función de transferencia $g(t)$ se logra determinar las posibles funciones de entrada que generan dicha salida. La deconvolución puede interpretarse como un problema inverso, esto es, conocida la salida y en principio, también la respuesta al impulso, se busca estimar la señal de entrada [51]. En nuestro caso la señal de salida la constituye el flujo de calor medido por DSC, y disponemos de amplio grupo de funciones de transferencia, de tal forma que los impulsos particulares de entrada pueden ser determinados.

Como en nuestro previo trabajo [34], la deconvolución se hace a través del software PeakFit (Systat Software Inc.) y hemos seleccionado como función de transferencia la función de Weibull cuya asimetría permite abarcar una mayor extensión de conversión α . La función de Weibull [53] está definida por

$$W = W_0 \left(\frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1-W_3}{W_3}} \left(\frac{T - W_1}{W_2} + \left(\frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3 - 1} \exp \left[- \left(\frac{T - W_1}{W_2} + \left(\frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3} + \frac{W_3 - 1}{W_3} \right] \quad (8)$$

Donde W y T se asocian a la data medida de flujo de calor y temperatura y los cuatro parámetros de ajuste corresponden a la amplitud del pico (W_0), anchura del pico (W_1), forma y extensión de la curva (W_2) y asimetría del pico (W_3).

3. ASPECTOS EXPERIMENTALES

3.1 Muestras estudiadas

En este trabajo fueron usadas muestras de la aleación AA7075 suministradas por Kaiser Aluminum, of Foothill Ranch, California, USA, cuya composición es presentada en la tabla 2.

3.2 Tratamientos Térmicos (TT)

Las muestras son homogeneizadas y luego, para minimizar su evolución estructural, son templadas en agua fría (3°C). A continuación se aplican los tratamientos térmicos T6 (envejecimiento artificial) y T7 (estabilización por sobre envejecimiento) [53]. En la figura 1 se muestran los pasos seguidos en la aplicación de estos tratamientos.

Tabla 1. Funciones cinéticas $F(\alpha)$, derivadas de $F'(F(\alpha))$, e integral del inverso de F , $g(\alpha) = \int (1/F(\alpha)) d\alpha$, para diferentes modelos cinéticos [42–44].

Símbolo	$F(\alpha)$	$F'(\alpha)$	$g(\alpha) = \int (1/F(\alpha)) d\alpha$
R2	$(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}}$	$2 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}]$
R3	$(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$-\frac{2}{3(1 - \alpha)^{\frac{5}{3}}}$	$3 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$
F1	$(1 - \alpha)$	-1	$-\ln(1 - \alpha)$
A_N	$(1 - \alpha) \cdot [\ln(1 - \alpha)]^{1 - \frac{1}{N}}$	$N \cdot \ln(1 - \alpha) + N - \frac{1}{[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{N}}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{N}}$
D2	$-\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}$	$-\frac{1}{[(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)]^2}$	$(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	$\frac{[3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}]}{2[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]}$	$\frac{\frac{1}{2} - (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}}}{[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
D4	$\frac{3}{2[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]}$	$-\frac{(1 - \alpha)^{-\frac{4}{3}}}{2[(1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^2}$	$(1 - \frac{2\alpha}{3}) - (1 - \alpha)^{-\frac{4}{3}}$
L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$\frac{1}{\alpha^{\frac{1}{2}}} - 2$	$-2 \ln(\alpha^{\frac{1}{2}} - 1)$
M_{nm}	$(1 - \alpha)^n \alpha^m$	$(1 - \alpha)^n \alpha^m \left[\frac{m}{\alpha} - \frac{n}{1 - \alpha} \right]$	$\frac{\alpha^{m+1} (1 - \alpha)^n}{m + n + 1} + \frac{n}{n + m + 1} \int \alpha^m (1 - \alpha)^{n-1} d\alpha$

Tabla 2. Composición nominal de la aleación AA7075 (% peso).

Al	Zn	Mg	Cu	Fe, Si, Mn, Cr, Ti
Balance	5.1 – 6.1	2.1 – 2.9	1.2 – 2.0	0.44

En concordancia con lo reportado en la literatura [3–8] para estos TT pudiésemos prever los cambios microestructurales en cada paso como sigue:

1. El tratamiento de homogeneización diluye gruesos precipitados y defectos creados durante la preparación de la aleación. En nuestro caso se realiza a 480°C durante 30 minutos, pero en la literatura se han considerado diferentes

temperaturas y tiempos de homogeneización. Luego la aleación se temple en agua refrigerada (3°C). Las medidas de DSC luego de este tratamiento permiten visualizar toda la secuencia de formación y disolución de fases. La velocidad de temple controla la cantidad de defectos de temple y los efectos de pre-precipitación que pudiesen ocurrir. Cuando se inicia el calentamiento de la muestra en el calorímetro se tiene una distribución inicial de defectos y agregados atómicos los cuales van a reaccionar al aumento de la temperatura, de allí que se debería detectar: la reagrupación de sitios vacantes y su disolución, formación de zonas Guinier Preston y su disolución, formación de la fase η' y su disolución, formación de la fase η y

su disolución, todo esto para temperaturas por debajo de 450°C y por encima de esta temperatura, dependiendo principalmente de la concentración de Cu y de la relación Zn:Mg la formación y disolución de las fases S y T.

- Mantener la muestra 2 horas a temperatura ambiente, permite estabilizar térmicamente la aleación, regulando la cantidad y distribución de los sitios vacantes de temple, propiciando el inicio de la difusión de los elementos de mayor difusividad como el Zn y el Mg los cuales tienden a formar zonas Guinier–Preston. De allí que la condición inicial luego de este envejecimiento natural debe conducir a termogramas ligeramente diferentes a los de la condición anterior, debido al efecto de los sitios vacantes de temple y a la distribución casi homogénea de una incipiente formación de zonas Guinier–Preston.
- Las 6 horas de envejecimiento en el TT T6 a 100°C refuerza la aniquilación de defectos y profundiza la precipitación de zonas Guinier–Preston, pero ahora con una incipiente formación de precipitados η' , de tal forma que el termograma luego de este paso debería resaltar la disolución de las zonas Guinier–Preston y reforzar la formación de la fase η' ya iniciada y su posterior disolución; a mayores temperaturas el termograma debe manifestar un comportamiento similar al obtenido en las muestras homogeneizadas.
- Finalmente, la última etapa del TT T6, 15 horas a 140°C propicia la precipitación abundante de η' y su transición a la fase η .
- Mientras que en el sobre–envejecimiento a 170°C aplicado en el TT T7 propicia la disolución más expedita tanto de sitios vacantes residuales del paso previo como formación y disolución violenta de zonas Guinier–Preston, precipitación, redistribución y disolución de precipitados η' y precipitación o reconversión de precipitados η' en precipitados η . El sobre–envejecimiento de 6 horas a 170°C permite que una fracción de átomos de Cu dejen la solución sólida y regulen la presencia de la fase η especialmente en los contornos de grano. El termograma para muestras bajo esta condición debe mostrar un gran pico endotérmico para los procesos disolutivos bajo

100°C y una amplia reacción exotérmica que abarca las reacciones que involucran la transición $\eta' \rightarrow \eta$ y la precipitación de η . A temperaturas superiores ocurren reacciones donde el Cu se incorpora al proceso de precipitación.

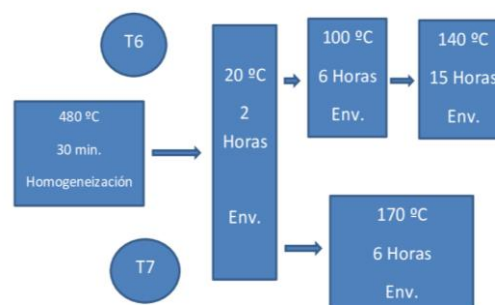


Figura 1. Esquema de los tratamientos térmicos T6 y T7.

3.3 Medidas del flujo de calor

Las medidas de flujo de calor se realizaron en un equipo Perkin Elmer TAC 7/DX DSC entre 20°C y 600°C a diferentes razones de calentamiento. El equipo es calibrado siguiendo el método estándar propuesto por la Perkin Elmer, tanto en temperatura como energía, utilizando Zinc e Indio como materiales de referencia y exigiendo un apartamiento menor al 0.5 % tanto en la temperatura de fusión como en la entalpía. Se usó aluminio de alta pureza como línea base. Los termogramas obtenidos muestran completa concordancia con las reportadas por otros autores y en particular con los resultados de Valera *et al* [55]. Como estamos interesados en la precipitación de fases que ocurren luego del pico de disolución de las zonas de Guinier–Preston, este estudio será restringido a ese rango de temperatura.

Una breve acotación debe ser hecha en torno a la participación de cada reacción en las cinéticas que pretendemos analizar. Los picos y valles de los termogramas son indicativos de que la reacción o combinación de reacciones alcanzan un equilibrio entre las fuerzas impulsoras de la precipitación (o disolución) y el empobrecimiento de la matriz en el caso de precipitación (o de los precipitados en caso de disolución del material que soportaba dicho proceso). Si en la reacción participa un solo elemento, sin duda que la reacción se asocia a dicho máximo; pero la participación de muchos elementos

puede dar lugar a muchas reacciones haciendo muy complicado asignar el máximo a una de esas reacciones. La nitidez de los picos de disolución en los termogramas reportados en la literatura ha conllevado a que los estudios cinéticos se focalicen con preferencia en las reacciones de disolución de fases, dedicando poca atención a la etapa de precipitación; Es por ese motivo que en el presente estudio es dedicado, principalmente, a obtener información de la cinética de precipitación de dichas fases. Se propone separar estas reacciones, que se muestran en los termogramas como una función envolvente compleja, en sus reacciones individuales, y analizarlas a la luz de la teoría cinética expuesta en el capítulo anterior.

Otro aspecto interesante y motivo de polémicas es como limitar el fin de una reacción y el inicio de la otra. Consideramos que tal límite debe estar fijado por la inflexión de la curva de flujo de calor con temperatura. Dicho de otra forma, la derivada segunda del flujo de calor respecto a la temperatura genera el criterio más aconsejable para definir dichos límites. La naturaleza discreta de la data pudiese complicar este criterio. No obstante, el suavizado de la curva ayuda en la obtención del punto de inflexión.

3.3.1 Etapa de homogeneización

En la figura 2 se muestra el resultado correspondiente a la etapa de homogeneización, común a ambos TT, en la región de temperatura posterior a la disolución de las zonas Guinier–Preston y enmarcada en la región de temperatura ubicada entre el punto de inflexión a la derecha de la reacción endotérmica correspondiente a la disolución de las zonas Guinier–Preston y el punto de inflexión a la derecha de la reacción endotérmica correspondiente a la disolución de fases η y S. Entre estos dos puntos se fija la línea base que hace horizontal la data de flujo de calor. En ella se manifiesta dos reacciones exotérmicas bien demarcadas que se desplazan hacia temperaturas más elevadas en la medida que el valor de Φ es más alto.

Igualmente se observa el incremento del área bajo la curva o entalpía producto del efecto térmico introducido cuando Φ crece. Sin embargo, la razón entre el flujo de calor y Φ no muestra tal incremento.

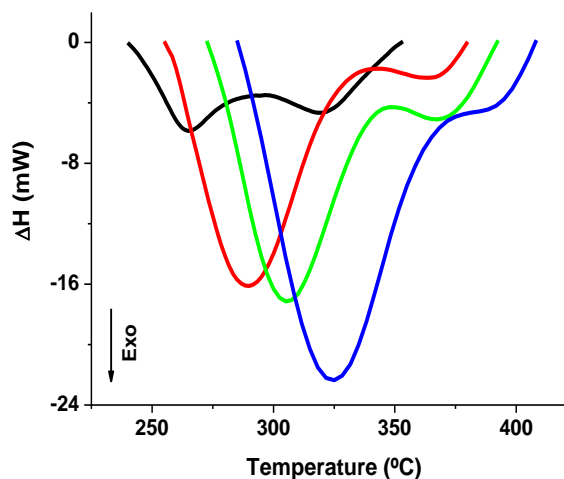


Figura 2. Termograma mostrando el flujo de calor vs temperatura de la aleación AA7075 luego de la etapa de homogeneización del TT T6, a diferentes razones de calentamiento: — 50°C/min, — 100°C/min, — 150°C/min, — 200°C/min.

3.3.2 Etapas intermedias del tratamiento T6

Luego de la homogeneización la aleación se deja 2 horas a temperatura ambiente, lo cual permite una reorganización microestructural, eliminando los sitios vacantes de temple y propiciando el inicio de la precipitación de las zonas Guinier–Preston. El próximo paso es un envejecimiento a 100°C que hace profusa la precipitación de las zonas Guinier–Preston y su transición a la fase η' .

3.3.3 Envejecimiento artificial a 140°C (T6)

La etapa final del tratamiento térmico T6 es el envejecimiento de las muestras por 15 horas a 140°C. El termograma correspondiente a esta etapa es mostrado en la figura 3. Se observan dos reacciones exotérmicas diferentes a las obtenidas en la primera etapa de este TT, siendo la primera reacción dominante y de mayor entalpía que la segunda. Es entorno a esta primera reacción que está asociada la gran resistencia mecánica reportada en esta aleación cuando es sometida a este TT y literalmente debe corresponder a la precipitación de la fase η' , mientras que en la segunda reacción estaría involucrada la fase η .

3.3.4 Etapa de sobre envejecimiento a 170°C (T7)

En cuanto al TT T7, este tiene un paso inicial de homogeneización como el tratamiento T6 seguido

de un sobre-envejecimiento a 170°C por 6 horas. Este envejecimiento es suficiente para propiciar la transición $\eta' \rightarrow \eta$, siendo en principio esta última la fase dominante en la microestructura. La figura 4 muestra el termograma correspondiente al TT T7. Se muestran dos reacciones exotérmicas, siendo la segunda de ella de mayor entalpía que la primera, lo cual sin duda corrobora la mayor presencia de precipitados asociados con la segunda reacción que los obtenidos en el TT T6. Igualmente se observa una ligera inflexión luego del pico de precipitación de la fase η , debido a la incorporación de Cu en el proceso de precipitación.

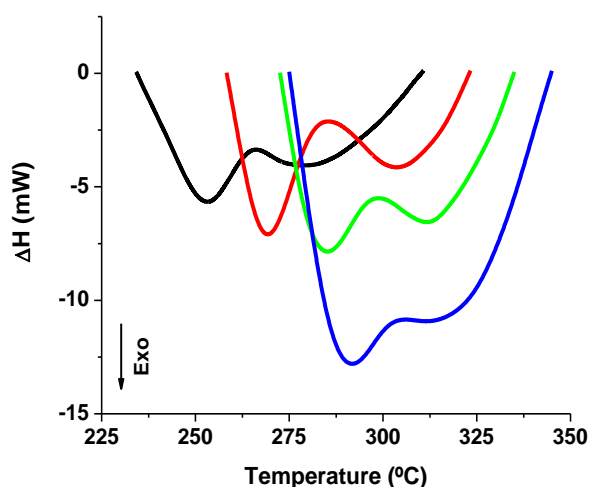


Figura 3. Termograma mostrando el flujo de calor vs temperatura de la aleación AA7075 obtenido después de la etapa final del TT T6, a diferentes razones de calentamiento: — 50°C/min, — 100°C/min, — 150°C/min, — 200°C/min.

Los resultados experimentales acá obtenidos al ser examinados en correspondencia con los resultados reportados en la literatura nos permiten corroborar la secuencia de precipitación que sigue la aleación AA7075 al ser sometida a los TT T6 y T7.

La identificación de fases y su reproducibilidad en un sistema multi-componentes, como lo es la aleación AA7075, es sumamente compleja e incorpora una combinación de fases de equilibrio y de fases metaestables; por lo tanto muy pequeñas variaciones de las condiciones en las que se producen y sintetizan afectan la distribución atómica de sus diferentes componentes y por lo tanto introduce cambios en su microestructura. La velocidad de enfriamiento así como la relación entre

los aleantes principales Zn: Mg: Cu han llevado a numerosos investigadores a identificar para la misma aleación diferentes tipos de fases, compuestos intermetálicos y dispersoides. De allí que se requeriría la suma de diferentes técnicas experimentales para identificar las fases presentes bajo determinadas condiciones. Se recurre en primer lugar al diagrama de fase del sistema Al-Mg-Zn-Cu, donde tres dominios de soluciones sólidas continuas son formados por las fases identificadas a partir del ternario Al-Mg-Zn hasta el ternario Al-Cu-Mg [56] y donde todas las fases de interés en el presente estudio tienen cabida: η' (Mg_2Zn_{11}), η ($MgZn_2$), T ($Al_2Mg_2Zn_3$) y S (Al_2CuMg). Lim et al [23] usando microscopía electrónica de transmisión y DSC, para un grupo de aleaciones dentro de los límites de la AA7175, establecen que la formación de estas fases dependen de la constitución de los elementos aleantes y de la razón de enfriamiento. Reportan la desaparición del pico exotérmico que caracteriza la fase T en sus medidas de DSC cuando la razón Zn/Mg es mayor a 2.8 y velocidad de enfriamiento desde la homogeneización relativamente baja (0.67 Kmin^{-1}). Li et al [16] usando las mismas técnicas establecen que la fase T solo aparece para aleaciones de la serie 7xxx con concentraciones de Mg superior a 3,2% peso y que solo bajo condiciones particulares (límite de Mg en la aleación AA7075) y una concentración de Zn 8,6% de Zn a 460 °C esta fase podría detectarse. Otras fases estables y metaestables, en la región de interés, son reportadas por Saunders [57] mediante técnicas de modelado termodinámico, dependiendo su presencia de las condiciones aplicadas. Zhang et al [58] usando SEM y DSC demostraron que en la aleación Al-Zn-Mg-Cu AA7150 hay al menos tres tipos de fases inducida por temple en rangos de temperatura diferentes en una amplia gama de velocidades de enfriamiento continuo. Este estudio identificó una reacción de alta temperatura en un rango de velocidad enfriamiento de aproximadamente 0.005 a 2 K/s de aproximadamente 450 °C hasta 350 °C, que corresponde al crecimiento de la fase S (Al_2CuMg). Es basado en estos antecedentes y considerando que nuestra aleación contiene una concentración en peso de Mg menor a 3% y además que el temple es realizado en agua refrigerada, las reacciones mostradas se asocian las fases metaestable η' , a la estable η y a la fase estable S, la cual se forma a temperaturas superiores a las temperaturas de

formación de las anteriores.

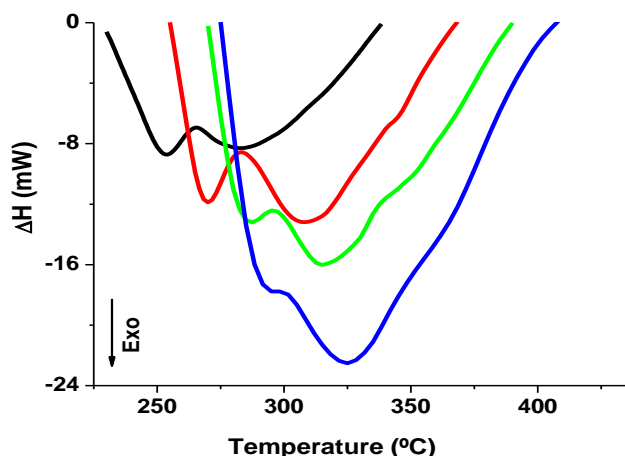


Figura 4. Termograma mostrando el flujo de calor vs temperatura de la aleación AA7075 obtenido después de la etapa final del TT T7, a diferentes razones de calentamiento: — 50°C/min, — 100°C/min, — 150°C/min, — 200°C/min.

4. RESULTADOS

4.1 Deconvolución de los resultados experimentales

Considerando la complejidad de la reacción global o función envolvente generada por la medida experimental del flujo de calor, donde coexisten numerosas reacciones, procedemos primeramente a separarlas en funciones o reacciones simples mediante deconvolución. Se seleccionan a las funciones de Weibull como función de transferencia y se fija el número de picos para una deconvolución aceptable a partir del coeficiente de correlación R^2 . En este trabajo, como en previos trabajos, el número de picos estará fijado por la condición $R^2 > 0.99$. La ventaja de usar funciones de Weibull radica en la consideración de la asimetría de la misma, la cual es controlada por un parámetro de ajuste que se anula en casos de funciones simétricas tipo funciones de Gauss.

En la figura 5 se muestra el resultado de la deconvolución para muestras homogeneizadas. Para diferentes valores de Φ , donde se observa claramente el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la variación del flujo de calor. Con solo dos reacciones individuales se logra cubrir la reacción total y que en concordancia con la literatura deben corresponder a la precipitación de las fases η' y η .

Para bajos valores de Φ ambas fases presentan entalpías similares con una importante región de coexistencia, la cual disminuye en la medida que Φ crece, siendo la entalpía asociada a la fase η' dominante sobre la de la fase η .

En la figura 6 se muestran los resultados de la deconvolución para el TT T6. Nuevamente dos importantes reacciones exotérmicas son observadas, tradicionalmente asociadas con la precipitación de las fases η' y η ; sin embargo, la deconvolución muestra tres reacciones necesarias para cumplir con la condición $R^2 \geq 0.99$. Sin duda la primera reacción debe ser asociada a la precipitación de la fase η' , la segunda a la precipitación de la fase η y la última a la precipitación de una fase que contiene Cu en su estequiometría (Fase S). A nivel de entalpía, la primera reacción es dominante sobre la segunda y ésta sobre la tercera. El incremento de Φ refleja un importante efecto sobre el segundo pico global, mostrando como dominante la precipitación de la fase η' representada por la primera reacción.

En la figura 7 se muestran los resultados de deconvolución para muestras sometidas al tratamiento T7. Nuevamente la reacción global presenta dos picos, pero en este caso la segunda de ellas es dominante sobre la primera. La deconvolución muestra tres reacciones individuales que se asocian con las fases η' , η y S, respectivamente. La segunda de estas reacciones correspondiente a la precipitación de la fase η aparece como dominante para todos los valores de Φ .

En la tabla 2 se muestran los parámetros de deconvolución para cada muestra considerada. Se incorporan en esta tabla, además de los parámetros W_i ($i = 0,3$), el área total A' (total), las áreas particulares de cada reacción A_R y el valor de R^2 . El parámetro W_0 define la altura del pico, W_1 genera su posición en $^{\circ}\text{C}$, W_2 es el parámetro de escala y está relacionado con la anchura de la reacción y W_3 define la asimetría de la función, de tal forma que la información contenida en tabla 2 nos permite establecer de manera comparativa la predominancia de una reacción sobre otra. El carácter difusivo de cada reacción particular es también verificado del comportamiento creciente de W_1 cuando Φ se incrementa. Un análisis sucinto de esta tabla refleja la respuesta dominante de la precipitación de la fase η' sobre la fase η en las muestras homogeneizadas

con una amplia presencia de η en todo el rango de temperatura estudiado y deducido del hecho que W_2 de la segunda reacción es dominante sobre el W_2 de la primera reacción e igualmente su factor de asimetría W_3 . También el área A_R de la segunda reacción se muestra dominante sobre la primera, excepto para $\Phi = 50^\circ\text{C}/\text{min}$ cuyas magnitudes son comparables. El TT T6 genera tres reacciones de precipitación de intensidad W_0 . W_1 para este TT se desplaza hacia las temperaturas elevadas con Φ creciente, W_2 indica la presencia de la tercera reacción en todo el rango de temperatura siendo esta la reacción más asimétrica de las tres. El área A_R de la primera reacción es dominante sobre las otras dos.

Este comportamiento paramétrico de las reacciones confirman lo que experimentalmente ha sido evidenciado: una fase η' (primera reacción) dominante sobre la fase η (segunda reacción) y sobre la fase que contiene Cu (tercera reacción). En cuanto al TT T7 se observa una variación paramétrica diferente, siendo la segunda reacción correspondiente a la precipitación de la fase η la reacción dominante, con una amplia coexistencia de las fases η y S para todos los valores de Φ (intercepción de las reacciones 2 y 3).

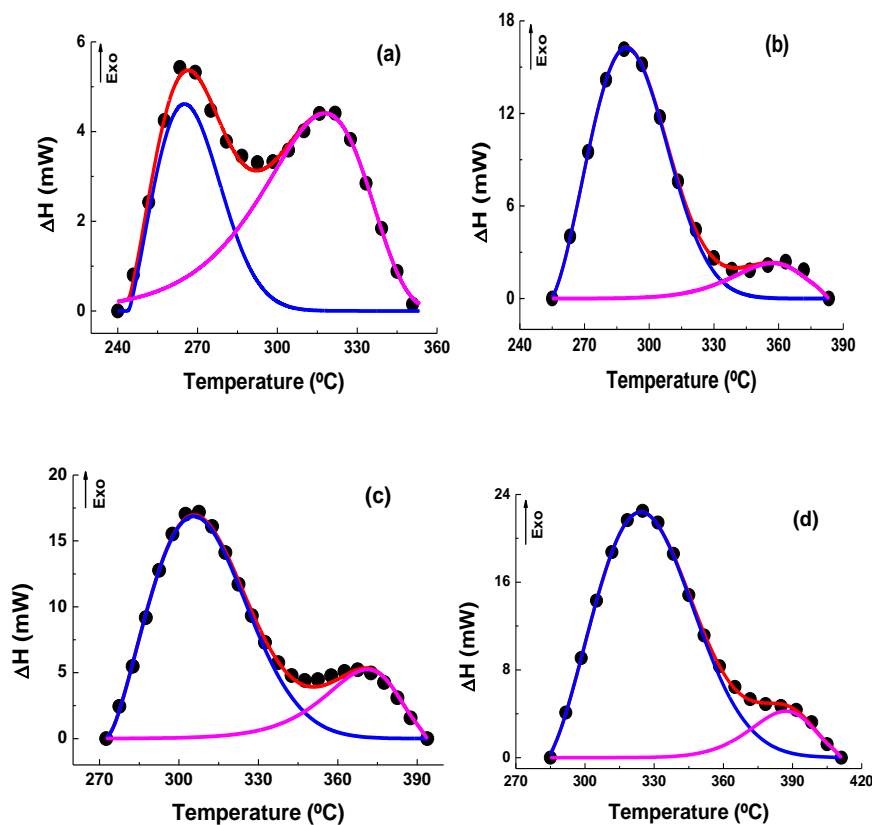


Figura 5. Deconvolución del flujo de calor para muestras de la aleación AA7075 sometida al tratamiento de homogeneización (Primer paso de los TT T6 y T7), a diferentes valores de Φ : a) $50^\circ\text{C}/\text{min}$, b) $100^\circ\text{C}/\text{min}$, c) $150^\circ\text{C}/\text{min}$, d) $200^\circ\text{C}/\text{min}$. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico. — Primera y — segunda reacción de deconvolución usando funciones de transferencia de Weibull.

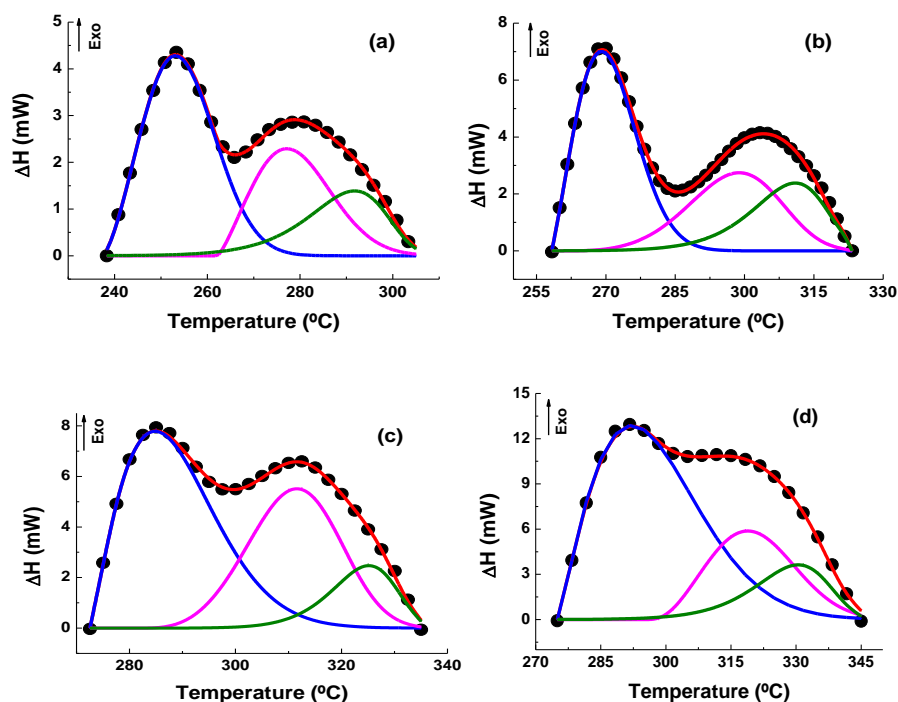


Figura 6. Deconvolución del flujo de calor para muestras de la aleación AA7075 sometida al TT T6 a diferentes valores de Φ : a) $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, c) $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, d) $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico. — Primera, — segunda y — tercera reacción de deconvolución usando funciones de transferencia de Weibull.

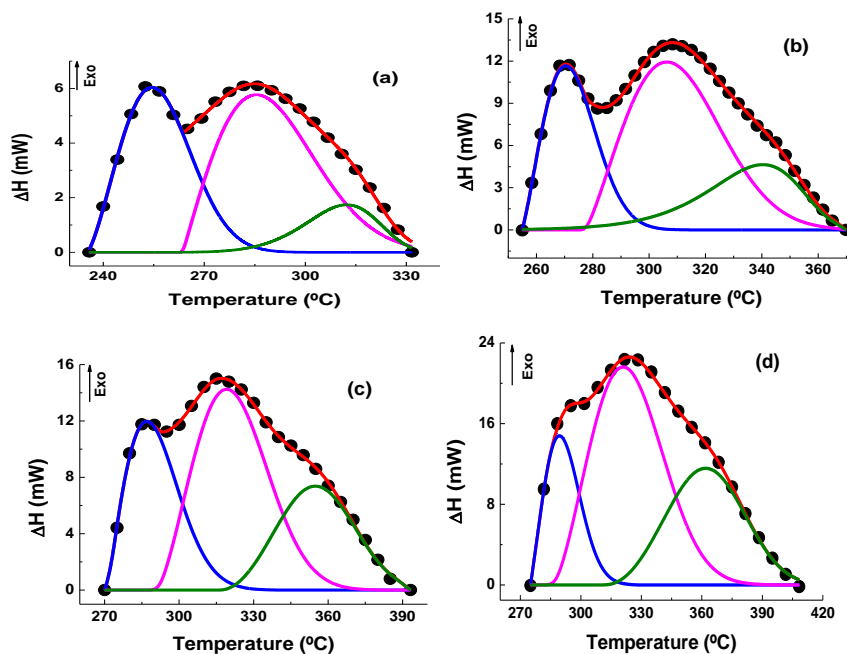


Figura 7. Deconvolución del flujo de calor para muestras de la aleación AA7075 sometida al TT T7 a diferentes valores de Φ : a) $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, c) $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, d) $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico. — Primera, — segunda y — tercera reacción de deconvolución usando funciones de transferencia de Weibull.

Tabla 2. Parámetros de deconvolución correspondientes a las figuras 5, 6 y 7.

Φ (°C/min)	A' (Total)	R ²	Reacción	W ₀	W ₁	W ₂	W ₃	A _R
50	365.181	0.9947	1	4.61596	265.079	27.481	2.2201	137.550
Hom			2	4.40640	317.879	4730.541	244.122	227.630
100	802.243	0.9989	1	16.2646	289.348	43.232	2.4640	704.348
Hom			2	2.2953	357.297	160.764	10.1952	97.896
150	935.505	0.9966	1	16.9122	305.546	41.359	2.2845	742.632
Hom			2	5.2754	371.272	1103.683	82.0519	192.873
200	1302.906	0.9989	1	22.4796	324.173	50.403	2.4120	1154.074
Hom.			2	4.2805	387.131	110.201	8.5543	148.832
50	160.163	0.9982	1	4.2832	253.115	19.386	2.4994	82.241
T6			2	2.2926	277.142	19.306	2.2688	47.233
			3	1.3896	291.782	261.970	32.2286	30.689
100	227.884	0.9972	1	7.0735	269.028	14.297	2.1794	111.143
T6			2	2.7579	298.862	42.581	4.6093	67.514
			3	2.4013	311.023	158.266	20.9618	49.227
150	328.856	0.9978	1	7.8782	284.711	17.547	1.8227	170.567
T6			2	5.5838	311601	31.169	3.8209	119.235
			3	2.5456	325.304	76.428	13.5035	39.054
200	612.725	0.9980	1	12.894	292.140	24.547	1.8573	386.314
T6			2	5.976	318.821	24.860	2.5415	145.201
			3	3.731	330.685	229.800	28.6836	81.210
50	408.714	0.9976	1	6.043	254.464	24.391	2.3383	153.757
T7			2	5.771	285.475	30.793	2.0071	206.696
			3	1.743	312.291	71.392	6.9311	48.261
100	957.366	0.9992	1	11.719	270.405	20.419	2.1789	263.013
T7			2	11.953	306.284	38.027	2.2089	494.706
			3	4.650	340.408	565.215	35.772	199.647
150	1113.306	0.9984	1	12.070	286.937	22.205	1.9824	314.255
T7			2	14.313	319.124	35.148	2.3741	518.731
			3	7.408	354.860	43.755	2.9437	280.320
200	1818.138	0.9994	1	15.136	289.309	19.104	2.1584	319.981
T7			2	21.731	320.946	43.034	2.4143	951.843
			3	11.629	361.877	56.838	3.1013	546.314

4.2 Determinación de la energía de activación por el método de isoconversión

Haciendo uso de la relación de isoconversión [31]:

$$\ln\left[\frac{\Phi}{T^N}\right] = C - \frac{Q}{RT} \tag{9}$$

Y considerando la columna 1 (Φ) y la columna 6 (W_1 en grados Kelvin) de la tabla 2 procedemos a determinar los parámetros involucrados en la ecuación. Conociendo Φ y T se pudiese realizar una regresión lineal exigiendo como valor de N aquel que linealiza la ecuación previa, sin embargo procedemos a utilizar el valor de N habitualmente usado en la literatura es $N = 2$ (Ecuación de

Kissinger). Los resultados para la muestra homogeneizada y los TT T6 y T7 se muestran en la figura 8.

Un buen comportamiento lineal para cada reacción es obtenido, lo que confirma un comportamiento tipo Arrhenius de nuestra cinética. Los parámetros de isoconversión para cada reacción se presentan en la tabla 3. En ella se indica entre paréntesis el margen de error estimado sobre cada parámetro así como el coeficiente de determinación o correlación R^2 . El valor más alejado al comportamiento lineal esperado es el correspondiente a la tercera reacción del TT T7. En general los valores de Q reportados en este trabajo muestran que para muestras

homogeneizadas tanto la fase η' como η requieren similar energía para activarse, de allí que la transición $\eta' \rightarrow \eta$ ocurra de manera natural mediante la redistribución de átomos de Zn de la fase metaestable η' en torno a los átomos de Mg en la fase estable $MgZn_2$. En esta transición solo se modifican los parámetros de la red manteniendo su estructura cristalina hexagonal. La energía de

activación para la precipitación de la fase η' (reacción 1), para ambos TT T6 y T7, muestran similares valores; mientras que Q para la segunda reacción (fase η) es mayor en el TT T7 que en el TT T6. Un valor ligeramente superior de la energía de activación para la tercera reacción es obtenido con el TT T6.

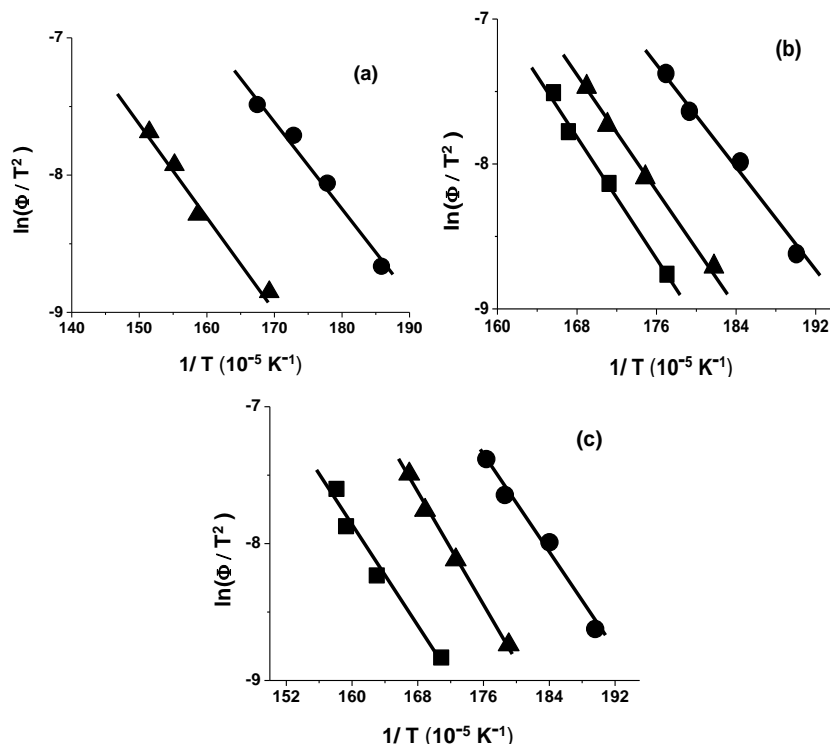


Figura 8. Gráficos de isoconversión para la determinación de Q en cada una de las reacciones deconvolucionadas. a. Muestras homogeneizadas b. TT T6 c. TT T7. ● Primera reacción, ▲ Segunda reacción, ■ Tercera reacción.

Tabla 3. Parámetros de isoconversión para cada TT considerado.

R	TT	Pendiente	C	R ²	Q (kJ/mol)
1	H	- 6521.3853 (559)	3.4973 (0.98)	0.980	54.220 (4.65)
2	H	- 6571.188 (612)	2.23744 (0.97)	0.970	54.635 (5.09)
1	T6	- 9179.6246 (671)	8.86533 (1.227)	0.984	76.322 (5.58)
2	T6	- 9529.837 (401)	8.5978 (0.700)	0.995	70.234 (3.33)
3	T6	- 10575.312 (648)	9.9613 (1.104)	0.989	87.926 (5.39)
1	T7	- 9003.062 (781)	8.48747 (1.42)	0.978	74.854 (6.49)
2	T7	- 10105.640 (415)	9.3434 (0.713)	0.995	84.021 (3.45)
3	T7	- 9118.600 (1061)	6.7115 (1.738)	0.961	75.815 (8.81)

4.3 Evaluación de los parámetros cinéticos

Tomando el logaritmo natural de las ecuaciones 2 y 3 se obtienen la siguiente relación:

$$\ln \left[\frac{\Delta H (1 - \alpha)^n}{A' (1 - \alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad (10)$$

Conocido el valor de Q, se hacen variar los valores de n y m hasta conseguir el par (n, m) que hace lineal la ecuación previa. El valor de Q obtenido por isoconversión en la tabla 3 viene afectada por el error señalado entre paréntesis, por lo tanto, cualquier par (n, m) que genere un valor de Q en ese rango será considerado como válido. En la tabla 4 se muestran los parámetros cinético obtenidos por regresión lineal.

El análisis detallado de esta tabla nos permite establecer:

1. Los valores del par (n, m) de cada reacción fluctúan en torno a un valor lo que hace pensar en una función cinética única para cada reacción.
2. Si bien el valor de Q de la primera y segunda reacción de las muestras homogeneizadas son similares, el par (n, m) para la precipitación de η' se ubica en torno a (1.005, 0.434) mientras que para la precipitación de η se ubica en (0.709, 0.681), lo cual es indicativo de funciones cinéticas diferentes.
3. La primera reacción en el TT T6 se caracteriza por el par (1.006, 0.430) mientras que en T7 es (1.006, 0.438), en completo acuerdo con el par (n, m) de la muestra homogeneizada. Esto nos indica que la precipitación de la fase η' en cualquier condición de las estudiadas sigue un mismo patrón de precipitación.
4. La segunda reacción en el TT T6 se caracteriza por el par (0.876, 0.561) mientras que la segunda reacción de T7 muestra el par promedio (1.094, 0.354). De estos valores se puede inferir que la fase η sigue patrones cinéticos diferentes para cada TT considerado.
5. En cuanto a la tercera reacción para T6 el par promedio es (0.711, 0.753) y para T7 (0.831, 0.533), indicativo de un patrón de precipitación ligeramente diferente para ambos TT.
6. Otro parámetro a considerar es la frecuencia promedio de salto atómico, representada por el valor K_0 , el cual para la fase η' es del mismo

orden de magnitud para ambos TT T6 y T7, pero dos órdenes de magnitud inferior para la muestra homogeneizada. La segunda reacción presenta valores inferiores dos y un orden de magnitud para las muestras homogeneizadas y para el TT T6 respecto al valor de K_0 para el TT T7. Igualmente hay hasta dos órdenes de magnitud de K_0 para la tercera reacción para ambos TT.

4.4 Discusión

La buena definición de las reacciones endotérmicas obtenidas a través de los estudios calorimétricos ha permitido determinar la energía de activación para la disolución de fases previamente formadas. No ocurre así con las reacciones de precipitación de fases en la aleación AA7075, debido a lo complejo de las mismas. Ambas energía de activación, para la disolución y para la precipitación de fases, se definen como la energía necesaria para vencer la barrera de energía entre dos estados del sistema, en un caso para formar exotérmicamente las fases y en otro para disolverlas de manera endotérmica. Una breve revisión bibliográfica, para aleaciones de la serie 7000, revela que la energía de activación para la disolución de una fase es generalmente superior a la energía de activación para la precipitación de la misma fase. Para estas aleaciones la energía de activación para la disolución de la fase η' ha sido ubicada entre 88 y 116 kJ/mol para el TT T6 [3, 4, 22, 56], siendo la diferencia mostrada consecuencia de la composición de la aleación y de los detalles diferentes en el TT, mientras que para la disolución de η para este TT se reportan valores entre 52 y 67 kJ/mol [3, 4]. En el caso del TT T7 la disolución de η' requiere una energía de activación entre 68 y 86 kJ/mol [3, 4] aunque Donoso *et al* [60] reportan en una aleación Al-Zn-Mg un valor de 119 kJ/mol, mientras que para este TT la disolución de η requiere entre 46 y 63 kJ/mol. Ghosh *et al* [37] en una aleación 7150 reportan en muestras homogeneizadas valores de 96.42 y de 174.67 kJ/mol para la disolución de las fase η' y de la fase S'. En cuanto a la precipitación de estas fases solo conseguimos información en el trabajo de Cordovilla *et al* [59] quienes, dependiendo de la concentración de Cu en muestras sometidas al TT T6, obtienen valores de la energía de activación para la precipitación de la fase η' entre 50.8 y 69.3 y valores muy similares (59 – 69 kJ/mol) son

reportados por Valera *et al* [55] para la precipitación de la fase η en muestra homogeneizadas. En una aleación Al–Zn–Mg–Zr, Yannacopoulos *et al* [61] obtienen un valor de 56.95 kJ/mol para la precipitación de la fase η' en muestras homogeneizadas, mientras que Afyfy *et al* [62] en

una aleación Al–Zn–Mg reportan valores de energía de activación de (82 ± 9) kJ/mol para la precipitación de la fase η' y de (118 ± 18) kJ/mol para la fase η .

Tabla 4. Parámetros cinéticos deducidos de la combinación del método de isoconversión y del modelo de Sestak–Berggren para los diferentes TT usados. QISO Corresponde al valor medido por isoconversión. QSB corresponde al valor ajustado de Sestak–Berggren.

Q _{SB} (kJ/mol)	Φ (°C/min)	TT/ Reacción	n	m	Q _{ISO} (kJ/mol)	K ₀ (10 ⁸) (min ⁻¹)	R ²
53.952	50		0.980	0.450		0.073100	0.9996
54.201	100	Hom	1.005	0.440	54.220	0.064668	0.9993
54.209	150	1	1.015	0.420		0.067323	0.9994
54.062	200		1.020	0.425		0.053568	0.9992
54.560	50		0.720	0.545			0.016547
54.610	100	Hom	0.740	0.680	54.635	0.022048	0.9999
54.881	150	2	0.645	0.765		0.031554	0.9991
54.827	200		0.730	0.735		0.035566	0.9998
76.548	50		0.940	0.490			2.684345
75.954	100	T6	0.955	0.490	76.322	3.434265	0.9996
76.632	150	1	1.050	0.400		2.480346	0.9961
76.052	200		1.080	0.340		1.627411	0.9985
70.095	50		0.940	0.475			0.278369
69.948	100	T6	0.835	0.645	70.234	0.286287	0.9998
70.548	150	2	0.860	0.630		0.512329	0.9948
70.259	200		0.870	0.495		0.324840	0.9910
87.810	50		0.700	0.710			8.369562
87.981	100	T6	0.665	0.730	87.926	9.884447	0.9990
87.784	150	3	0.755	0.810		18.22847	0.9921
87.584	200		0.725	0.760		10.02289	0.9992
75.172	50		1.005	0.435			1.389245
74.513	100	T7	0.995	0.445	74.854	1.634220	0.9995
74.655	150	1	1.050	0.415		1.312644	0.9980
75.044	200		0.975	0.455		2.207328	0.9962
84.355	50		1.095	0.305			2.476262
84.299	100	T7	1.120	0.335	84.021	2.889113	0.9985
83.792	150	2	1.060	0.410		2.633961	0.9988
84.050	200		1.100	0.365		2.869661	0.9951
76.143	50		0.760	0.640			0.3115817
75.537	100	T7	0.745	0.575	75.815	0.1713725	0.9997
75.551	150	3	0.875	0.465		0.1933541	0.9952
75.497	200		0.945	0.450		0.1819594	0.9976

La interpretación de estos resultados, generalmente, se ha realizado dentro del marco de la teoría de difusión; sin embargo, considerando que los aleantes

principales Zn, Mg y Cu tienen una energía de difusión de 116.7 [63], 118 [64] y entre 122 y 135 kJ/mol [65], respectivamente, se puede prever que el

proceso difusivo que acompaña la disolución de fases debe ser un proceso asistido por otros mecanismos capaces de reducir hasta en un 50% su capacidad difusiva, tal como ocurre en los procesos de disolución de las fase η' y η en muestras homogeneizadas y de la fase η en muestras sometidas a los TT T6 y T7, cuyas energías de activación son muy bajas.

Los defectos en el material, principalmente los sitios vacantes, dislocaciones y juntas de grano, sirven de vehículos para aligerar la difusión atómica. En la literatura se han reportado mecanismos capaces de asistir la difusión y que permiten aumentar la difusividad de los aleantes, tal es el caso de la pipe difusión, la cual cortocircuita la trayectoria atómica permitiendo un desplazamiento a través de tubos de dislocaciones de borde con una energía de activación para la difusión de 0.6 veces la energía de activación en el volumen [66, 67]. También la difusión a través de juntas de granos reduce la energía de activación hasta 0.5 la energía de activación del "bulk", como es el caso de metales FCC [68] y hasta 0.7 en otros casos [69]. De igual forma en aleaciones de aluminio, luego de un temple, ocurre una sobresaturación de sitios vacantes, las cuales son aprovechadas por aleantes como el Zn, el Mg y el Cu para promover un proceso de pre-precipitación [70, 71] capaz de aligerar los procesos cinéticos posteriores. En estos casos la energía de activación del proceso, conformada por un término energético para la creación del defecto más un término de migración [72], solo requerirá del último, quedando la energía de activación para el proceso representada solo por la energía de migración. De esta manera se explica la muy baja energía de activación para la formación y disolución de zonas Guinier-Preston en estas aleaciones, la cual se ubica en el rango de 28 a 33 kJ/mol [37]. Algunos resultados para la energía de migración de los aleantes mayoritarios en las aleaciones de la serie 7000 son los siguientes:

- Mg y Cu en Al 62.5 y 66.5 kJ/mol [72].
- Zn y Mg en Al 53 y 59.9 kJ/mol [73].

Note que ambos autores reportan valores muy parecidos para la energía de migración del Mg en Al.

En este trabajo el valor de energía de activación calculado para la precipitación de la fase η' de (76 \pm 6) kJ/mol están en perfecto acuerdo con el reportado

por García-Cordovilla *et al.* [59] utilizando el modelo de Johnson-Mehl-Avrami, mientras que el valor de Valera *et al.* [55] obtenido por isoconversión muestra una buena concordancia con el acá reportado de (55 \pm 5) kJ/mol para la precipitación de la fase η . Todos los valores de energía de activación para la precipitación de las diferentes fases η' , η y S obtenidos en el presente trabajo son menores a los reportados en la literatura para la disolución de dichas fases. Los valores similares de la energía de activación en muestras homogeneizadas para las dos fases parece estar en concordancia con el hecho de una pre-precipitación de zonas Guinier-Preston que sirven de precursores a dichas fases. Para el TT T6, los respectivos envejecimientos borran el efecto de la pre-precipitación siendo la energía de activación hasta 20 kJ/mol superior para ambas fases ya que el mismo tiene la virtud de propiciar la precipitación en gran volumen de la fase metaestable η' con una transición menos dispendiosa a la fase estable η . La tercera reacción muestra un valor superior debido a la participación del Cu en la formación de tal fase. Para el TT T7, la fase η' mantiene una energía similar a la obtenida en T6, no así la energía para la precipitación de la fase η que es 10 kJ/mol superior, gracias al sobre-envejecimiento en dicho TT que propicia un proceso difusivo asistido por la difusión a través de las juntas de grano, lugar preferencial para la locación de esta fase.

De forma general se puede afirmar que los proceso de precipitación de fases en una aleación AA7075 sometida a TT T6 y T7 obedecen principalmente a la migración de los aleantes Zn, Mg y Cu, los cuales aprovechan la distribución inicial de lagunas de temple para generar una distribución inicial de precipitados que sirven como precursores de las fases subsiguientes en la secuencia de precipitación. Las diferencias obtenidas con previos resultados son consecuencias del tipo de aleación y de los detalles propios del temple, pero además del tipo de análisis matemático implementado en el presente trabajo.

5. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio sobre los parámetros cinéticos de las fases η' , η y S de una aleación AA7075 sometida a los TT T6 y T7. Las medidas de DSC son deconvolucionadas usando funciones de transferencia de Weibull y son analizadas a través de la teoría de rapidez de reacción combinada con el

método de isoconversión y con funciones cinéticas de Sestak–Berggren, llegándose a las siguientes conclusiones:

1. La deconvolución permite separar en reacciones individuales la gran reacción compleja generada por la data experimental.
2. Para los TT T6 y T7, aunque en el rango de temperatura estudiado posterior a la disolución de las zonas Guinier–Preston donde la data experimental muestra dos grandes reacciones exotérmicas, la deconvolución genera tres reacciones individuales que asociamos a las fases η' , η y S.
3. El comportamiento de los parámetros cinéticos para la fase η' en ambos TT muestran un único patrón de precipitación, no así la fase η ni la fase S.
4. Los bajos valores de energía de activación en muestras homogenizadas, aproximadamente 0.5 la energía de difusión del Zn/Mg en aluminio se puede explicar por un proceso migratorio asistido por la pre-precipitación de Zn y Mg luego del temple.
5. En los TT T6 y T7 los valores de energía son relativamente más elevados pero no suficientes para alcanzar los valores de la energía de difusión de los aleantes principales, de allí que cobra importancia la consideración que las zonas Guinier–Preston actúen como precursores para la fase η' , promoviendo a partir de dichas zonas la captación de aleantes para transformarse en partículas η' . Mientras que los precipitados η , cuya ubicación preferencial son las vecindades de los límites de granos, se forman por difusión asistida o migración a través de las juntas de grano de allí los valores obtenidos de la energía de activación para la precipitación de esa fase.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido de la Universidad de Oriente para el desarrollo de este trabajo a través del proyecto POA PN 5.5/2010.

7. REFERENCIAS

- [1]. Cantor B, Assender H, Grant P. (Eds.) (2001). *Aerospace Materials*. (Graduate Student Series in Materials Science and Engineering). IOP Publishing Ltd., 2001.
- [2]. Warner T. *Mater Sci. Forum* 2006; 1271: 519–521.
- [3]. DeIasi R, Adler PN. *Metall. Trans. A*. 1977; 8A: 1177- 1183.
- [4]. Papazian JM, DeIasi RJ, Adler PN. *Metall. Trans. A*. 1980; 11A: 135-140.
- [5]. LLoyd DJ, CHaturvedi MC. *J. Mat. Sci.* 1982; 17: 1819-1825.
- [6]. Marlaud T, Deschamps A, Bley F, Lefebvre W, Baroux B. *Acta Materialia*. 2010; 58: 4814–4826.
- [7]. Nicolas M, Deschamps A. *Acta Materialia*. 2003; 51: 6077–6094.
- [8]. Emani SV, Benedyk J, Nash P, Chen D. *J Mater Sci.* 2009; 44: 6384–6391.
- [9]. Cina B, Ranish B. *Aluminum Industrial Product*, Pittsburgh Chapter, American Society for Metals. Metals Park, OH. 1974.
- [10]. Talianker M, Cina B. *Metall. Trans. A*. 1989; 20A:2087- 2092.
- [11]. Es-Said OS, Frazier WE, Lee EW. *JOM*. 2003: 45-48.
- [12]. Wu XJ, Raizenne MD, Chen WR, Poon C, Wallace W. *ICAS 2002 - PROCEEDINGS Toronto-Canada*. 2002: 1-11.
- [13]. Baldantoni A. *Mat. Sci. and Eng.* 1985; 72: L5-L8.
- [14]. Viana F, Pinto AMP, Santos HMC, Lopes AB, J. *Mat. Process.Techno.* 1999; 92-93: 54-59.
- [15]. Ryum N. Z. *Metallkde.* 1975; 66: 338–345.
- [16]. Li X, Starink MJ. *Mater. Sci. Forum*. 2000; 331-337: 1071-1076.
- [17]. Buha J, Lumley RN, Crosky AG. *Mat. Sci. Eng. A*. 2008; 492: 1–10.
- [18]. Naeem HT, Mohammed KS. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2013; 8(4): 1621 – 1632.
- [19]. Berg L, Gjønnnes J, Hansen V, Li X, Knutson-Wedel M, Waterloo G, Schryvers D, Wallenberg L. *Acta Materialia* 2001; 49(17): 3443–3451.
- [20]. Li X, Hansen V, Gjønnnes J, Wallenberg L. *Acta Materialia*. 1999; 47(9): 2651–2659.
- [21]. Wolverton C. *Acta Materialia*. 2001; 49(16): 3129–3142.
- [22]. Gao M, Feng CR, and Wei RP. *Met. Mat. Trans. A*. 1998; 29A: 1145-1151.
- [23]. Lim ST, Eun IS, Nam SW. *Mat. Trans.* 2003; 44(1): 181 – 187.
- [24]. Rometsch PA, Zhang Y, Knight S. *Trans. Nonferrous Met. Soc.China*. 2014; 24: 2003–2017
- [25]. Zhang Y, Yang S, Ji H. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2012; 22: 2087–2091.
- [26]. Gómez M, Luiggi N. *JCMSE*. 2014; 14 (1-3): 179-194.

- [27]. Starink MJ, Zahra AM. *Phil. Mag. A.* 1998; 77: 187-199.
- [28]. Nicolas M, Deschamps A. *Acta Materialia.* 2003; 51: 6077-6094.
- [29]. Vyazovkin S, Wight CA. *Thermochim. Acta.* 1999; 340/341: 53-68.
- [30]. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N, *Thermochim. Acta* 2011; 520 (1): 1-19.
- [31]. Luiggi N. *Metall. Mater. Trans. A.* 2003; 34A: 2679-2681.
- [32]. DeIasi R, Adler PN. *Metall. Trans. A.* 1977; 8A: 1185-1190.
- [33]. Tankins ES, Frazier WE. *Mat. Performance.* 1987; 26 (6): 37-44.
- [34]. Luiggi N. *Metall. Mat. Trans. B.* 2015; 46(3): 1376-1399.
- [35]. Xigang F, Daming J, Qingchang M, Li Z. *Mat. Letters.* 2006; 60: 1475-1479.
- [36]. Piela K, Błaz L, Sierpinski Z, Forys T. *Arch. Metall. Mat.* 2012; 57(3): 703-709.
- [37]. Ghosh KS, GAO N. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2011; 21: 1199-1209.
- [38]. Wei F, Zhao ZK, Liu PY, Zhou TT. *Mat. Forum.* 2004; 28:75-84.
- [39]. Sesták J, Sativa V, Wendlandt WW. *Thermochim. Acta,* 1973;7: 333-556.
- [40]. Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, ed. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam 1980; 22(340): 72-251.
- [41]. Flynn JH. "The Historical Development of Applied Nonisothermal Kinetics", *Thermal Analysis*, Vol. 2, Schwenker RF Jr. and Garn PD. (Eds.), Academic Press, New York. 1969: 1111-1126.
- [42]. Christian JW. *The theory of transformation in metals and alloys.* Oxford: Pergamon Press 2 edn. 1975.
- [43]. Gallagher PK. Editor, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Series.* Department of Chemistry, Ohio State University USA Elsevier-Amsterdam, 1998.
- [44]. Haines PJ. Editor *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Oakland Analytical Services, Farnhurn, Surrey, U K. The Royal Society of Chemistry 2002.
- [45]. Johnson WA, Mehl RF. *Trans AIME.* 1939; 135: 416-442.
- [46]. Avrami M. *J. Chem. Phys.* 1939; 7 (12): 1103-1112.
- [47]. Erofeev BV. Dispersity of solid phases in connection with the kinetics of their formation. In: *Collected Works of the Belorussian Academy of Sciences, Institute of Chemistry.* Academy of Sciences Press, Minsk, 1956: 13
- [48]. Sesták J, Berggren G. *Thermochim. Acta.* 1971; 3: 1-12.
- [49]. Sesták J. "Science of Heat and Thermo physical Studies: a generalized approach to thermal analysis" Elsevier, Amsterdam. 2005.
- [50]. Sesták J, kozmidis-petrović A, Živković Ž. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 2011; 47 (2B): 229 - 239.
- [51]. Oppenheim AV, Schafer R. *Discrete-Time Signal Processing.* Prentice Hall, 1989.
- [52]. Mendel J, Burrus CS. *Maximum-Likelihood Deconvolution: A Journey into Model-Based Signal Processing.* Springer-Verlag, New York, 1990.
- [53]. Abernethy RB. *The New Weibull Handbook*, 3rd ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1999.
- [54]. Hatch JE. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, USA: American Society for Metals, 1984.
- [55]. Valera M, Luiggi N, Maclellan L, Prin JL. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 2013; 28(1): 115-122.
- [56]. Belov NA, Eskin DG, Aksenov AA. *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*, 1st Edition, Elsevier Science. 2005:199
- [57]. N. Saunders. *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminum Alloys.* Australia 2004.
- [58]. Zhang Y., Milkereit B., Kessler O., Schick C. & Rometsch P. *AJ. Alloys Compd.* 2014; 584:581-589.
- [59]. García-Cordovilla C, Louis E. *Metall. Trans. A.* 1990; 21 A: 2277 -2280.
- [60]. Donoso E. *Mat. Sci. Eng.* 1985; 74: 39-46.
- [61]. Yannacopoulos S, Kasap SO, Hedayat A, Verma A. *Can. Metall. Quart.* 1994; 33 (1): 51-60.
- [62]. Afify N, Gaber AF, Abbady G. *Mat. Sci. Appl.* 2011; 2: 427-434.
- [63]. H. Ullmaier ed. *Atomic Defects in Metals, Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series / Condensed Matter.* Springer, Berlin.1991 Group III (25).
- [64]. Fujikawa SI, Takada Y. *Defect Diff. Forum* 1997;143-147: 409-414.
- [65]. Mantina M, Wang Y, Chen LQ, Liu ZK, Wolverton C. *Acta Materialia* 2009; 57:4102-4108
- [66]. Balluffi RW. *Phys. Stat. Solid A.* 1970; 42: 11-34.

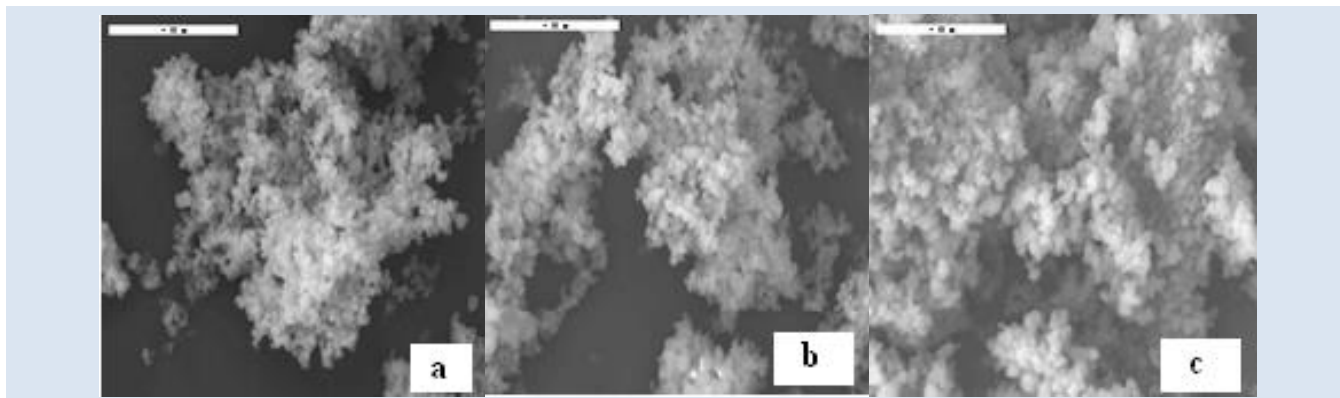
- [67]. Jannot E, Mohles V, Gottstein G, Thijsse B. Defect Diff. Forum 2006; 249: 47-54.
- [68]. Brown AM, Ashby MF, Acta Metall. 1980; 28: 1085-1101.
- [69]. Doherty RD, Hughes DA, Humphreys FJ, Jonas JJ, Jensen DJ, Kassner ME, King WE, McNelley TR, McQueen HJ, Rollett AD. Mater. Sci. Eng. A. 1997; 238: 219-274.
- [70]. Federighi T. Le Journal de Physique et le Radium, 1962; 23: 795-806.
- [71]. Ferragut R, Somoza A, Torriani I, Mat. Sci. Eng. A. 2002; 334: 1 – 5.
- [72]. Callister WD. Materials Science and Engineering, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1991; 105.
- [73]. Ramanarayanan P, Srinivasan B, Cho K, Clemens BM. J. Appl. Phys. 2004; 96(12): 7095-7107.

SÍNTESIS A TEMPERATURA AMBIENTE DE SILICOALUMINOFOSFATOS MESOPOROSOS USANDO DIFERENTES AGENTES DIRECTORES

Ernesto Bastardo-González^{1}, Yusleica Quijada¹, Franklin J. Méndez^{2,3} y Joaquín L. Brito²*

1: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná-Venezuela. 2: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Carretera Panamericana KM 11 - Altos de Pipe, Caracas-Venezuela. 3: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Laboratorio de Nanocatálisis, Ciudad Universitaria - Coyoacán, Ciudad de México-México.

*email: ernieluis@hotmail.com



RESUMEN

Se sintetizaron materiales mesoporosos silicoaluminofosfatos con morfología irregular usando dos surfactantes neutros (dodecilamina y hexadecilamina) y uno catiónico (cloruro de hexadeciltrimetilamonio) a temperatura ambiente. En este caso, tetraetil ortosilicato fue usado como fuente de silicio, mientras que isopropóxido de aluminio y ácido fosfórico fueron usados como fuentes de aluminio y fósforo, respectivamente. El análisis por difracción de rayos X a bajo ángulo mostró patrones de difracción que consistieron en una sola reflexión para los materiales calcinados, debido a un alto desorden estructural originado por la incorporación isomórfica de silicio, aluminio y fósforo; incorporación que fue evidenciada por el estudio de resonancia magnética nuclear en el estado sólido de ^{27}Al y ^{31}P , que mostraron especies predominantes en coordinación tetraédrica. Los resultados de textura señalaron que todos los materiales poseían áreas específicas superiores a los $500 \text{ m}^2/\text{g}$, presentando isotermas del Tipo IV, características de materiales mesoporosos, sin evidencia de condensación capilar.

Palabras Claves: Silicoaluminofosfatos, Mesoporos, Caracterización.

SYNTHESIS AT ROOM TEMPERATURE OF MESOPOROUS SILICOALUMINOPHOSPHATE PREPARED USING DIFERENT SURFACTANTS

ABSTRACT

Silicoaluminophosphate mesoporous materials with irregular morphology were synthesized using two neutral surfactants (dodecylamine and hexadecylamine) and one cationic (hexadecyltrimethylammonium chloride) at room temperature. In this case, tetraethyl orthosilicate was used as silicon source, while aluminium isopropoxide and phosphoric acid were aluminium and phosphorous sources, respectively. The X-ray diffraction analysis at low angle showed diffraction patterns of a simple reflection for the calcined materials due to a high structural disorder originated from the isomorphous substitution of silicon, aluminium and phosphorous, which was evidenced by solid state ^{27}Al - and ^{31}P -NMR, showing predominant species with tetra-coordination. The textural results pointed out that all material had specific areas higher than $500 \text{ m}^2/\text{g}$ with type IV isotherms, characteristic of mesoporous material, without capillary condensation.

Keywords: Silicoaluminophosphate, Mesoporous, Characterisation.

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de materiales más activos en química fina, los materiales silicoaluminofosfatos (SAPO) son una de las alternativas más generosas que se han producido en la síntesis de tamices moleculares, desde su primera preparación en 1984 [1]. Los SAPO han mostrados gran utilidad en un gran número de reacciones [2], y se han reportado el uso de nuevos surfactantes para la preparación de estos tamices moleculares [3-6], e incluso se han preparado a partir de otros silicoaluminofosfatos precursores [7-10]. Recientemente, el uso catalítico de los materiales SAPO se ha enfocado en reacciones que involucre sitios ácidos fuertes. Chen *et al* [11] prepararon SAPO de estructuras basadas en cajas con anillos de 8 miembros (SAPO-34, SAPO-18 y SAPO-35) y fueron empleados en la reacción de transformación de metanol a olefinas. Los productos principales de SAPO-34 y SAPO-18 fueron propeno y buteno, mientras que eteno y propeno fueron los productos principales usando SAPO-35. La formación de coque dependió marcadamente de la temperatura de la reacción y en la variación sistemática del tamaño de la caja estructural. En el mismo orden, Yan *et al* [12] prepararon un tamiz molecular SAPO-34 usando un método de post-síntesis y re-cristalización. El material obtenido, con un menor enriquecimiento de silicio en la superficie externa, mostró un significativo aumento en la actividad catalítica en la reacción de transformación de metanol a olefinas. Li *et al* [13] reportaron la síntesis de SAPO-34 usando un ambiente de microondas con partículas de tamaño de 20 nm, y un tiempo de vida más largo que los materiales SAPO-34 preparados por el método hidrotérmico convencional. Los autores encontraron que la distribución del silicio en el material desempeñó un papel importante en el tiempo de vida y selectividad de los catalizadores con relaciones C2/C3 más bajos y baja desactivación por formación de coque. También, se reportó la preparación una serie de materiales SAPO-41 a diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Otros materiales zeolíticos como lo son SAPO-11, MCM-22 y H β fueron también estudiados para comparaciones [14]. Todos los materiales fueron impregnados con Pt al 0,5% en masa. Los materiales Pt/H β y Pt/MCM-22 presentaron altos porcentajes de conversión a temperaturas menores en comparación a los

materiales del tipo SAPO estudiados, lo cual fue atribuido a la mayor acidez mostrada por éstos, aunque fueron más selectivos hacia los productos de hidrocrackeo. Los materiales SAPO presentaron una mayor selectividad hacia los productos de hidroisomerización. Otros parámetros tales como el contenido de silicio, temperatura y contenido de platino, entre otros, fueron estudiados.

La síntesis de materiales SAPO mesoporosos, basados en la síntesis de materiales aluminosilicatos mesoporosos del tipo MCM-41 que contenían unidades estructurales aluminofosfatos fue reportada [15]. Los materiales exhibieron un buen ordenamiento estructural, mientras que los estudios de RMN de ^{27}Al y ^{31}P mostraron que estos heteroátomos fueron exitosamente incorporados en la estructura. El estudio de la actividad catalítica en el rearrreglo Beckmann en fase de vapor mostró que la incorporación de grandes cantidades de aluminofosfatos en la estructura del aluminosilicato del MCM-41 promocionaba una mayor actividad y selectividad, aunque también una mayor pérdida del ordenamiento mesoestructural. La mayoría de los materiales del tipo SAPO reportados son de naturaleza microporosa, lo cual limita la entrada de sustratos voluminosos en estos tamices moleculares de diámetro de poros estrecho, además, algunos reportes sobre la síntesis de estos materiales con diámetros de poros más grandes son muy escasos y utilizan ambientes hidrotérmicos por largos periodos de tiempo. Por todo lo anterior, el presente trabajo de investigación se enfocó en la preparación y caracterización de tamices moleculares mesoporosos SAPO a temperatura ambiente y cortos tiempo de envejecimiento, usando diferentes surfactantes, uno catiónico y dos neutros, con futuras aplicaciones potenciales en catálisis heterogénea, posiblemente en catálisis ácida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los silicoaluminofosfatos (SAPOs)

Se prepararon materiales mesoporosos silicoaluminofosfatos (SAPOs) usando tres surfactantes: cloruro de hexadeciltrimetilamonio, hexadecilamina y dodecilamina. Para el diseño de esta síntesis, tetraetil ortosilicato, isopropóxido de aluminio y ácido fosfórico fueron usados como fuentes de silicio, aluminio y fósforo, respectivamente. En un experimento típico, se preparó una solución mezclando 46 ml de tetraetil

ortosilicato con 4,17 g de isopropóxido de aluminio en 60 ml de etanol absoluto a 65 °C ($T_{\text{ebullición}} = 78,37$ °C) bajo agitación por 4 horas, para así obtener el precursor polimerizado Si-O-Al. Esta solución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y luego fue agregada muy lentamente, durante 1 h, a una solución de 0,05 moles del surfactante disueltos en 100 ml de agua desionizada, bajo agitación constante. Posteriormente, se agregaron 1,40 ml de H_3PO_4 al gel formado, y se dejó bajo agitación por 4 horas adicionales. El sólido se dejó en añejamiento a temperatura ambiente por 24 horas, se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 70 °C toda la noche. Los materiales antes de ser calcinados fueron sometidos a una extracción con 100 ml de una solución de NH_4NO_3 (1,0 mol/l) por cada gramo de sólido, a 80 °C por una hora. Finalmente, fueron calcinados a 550 °C por 16 horas. En el caso cuando dodecilamina y hexadecilamina fueron empleados como surfactantes se usó etanol absoluto como cosolvente en una relación 2:3 v/v etanol:agua, para mejorar la solubilidad de las aminas. Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales mesoporosos fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Para este trabajo de investigación se emplearon relaciones molares de Si/Al=10 y Al/P=1. Además, se adoptó la siguiente nomenclatura: SAPO1 (cloruro de hexadeciltrimetilamonio), SAPO2 (hexadecilamina) y SAPO3 (dodecilamina).

2.2 Caracterización fisicoquímica

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (1,5418 Å) y filtro de níquel, una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 1-15°/2 θ . Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N_2 líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de desorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10^{-2} Torr. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) en el estado sólido a 25 °C de los núcleos de ^{29}Si , P y ^{27}Al fueron obtenidos

usando un equipo Brüker Advance 300. La morfología fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX) a través del modo de emisión de energía dispersada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X de los tres materiales mesoporosos del tipo SAPO son mostrados en la Figura 1. En esta se puede observar que los difractogramas antes de calcinar presentan una reflexión basal a bajos ángulos (alrededor de 2°/2 θ), y en algunos casos, otras señales de menor intensidad. Sin embargo, después de calcinar, todos los difractogramas presentan patrones de una sola reflexión ancha y menos intensa, que puede ser atribuida a un alto desorden estructural, debido a una alta incorporación de silicio, aluminio y fósforo en la estructura posterior a la calcinación, originando una considerable distorsión en la mesoestructura y un colapso parcial de la misma. En todos los casos se observa que luego de calcinar, la reflexión se desplaza a ángulos de difracción más bajos, lo que sugiere una expansión en la estructura, producto de la incorporación de aluminio y fósforo y, en consecuencia, de la presencia de enlaces Al-O y P-O más largos que los enlaces Si-O. Se puede apreciar que el material SAPO1 es el que presenta mayor deterioro estructural, posiblemente debido a su naturaleza catiónica.

En la Tabla 1 se presentan algunos valores estructurales y elementales, como distancia interplanar en el plano basal y porcentajes en peso determinados por EDAX. Se puede observar que los materiales preparados presentan distancias interplanares inclusive mayores que la de algunos materiales análogos aluminosilicatos preparados bajo condiciones similares [16], observándose una mayor expansión para SAPO2. Esto se podría asociar, a la mayor incorporación de elementos estructurales en la matriz, produciendo enlaces Al-O y P-O que causan una marcada expansión en la estructura, tal como se evidencia por los resultados de DRX (Figura 1). Los porcentajes de los diferentes componentes fueron muy cercanos a los esperados teóricamente, lo cual refuerza lo sugerido por el análisis estructural, en que la alta distorsión estructural es ocasionada por una alta incorporación metálica.

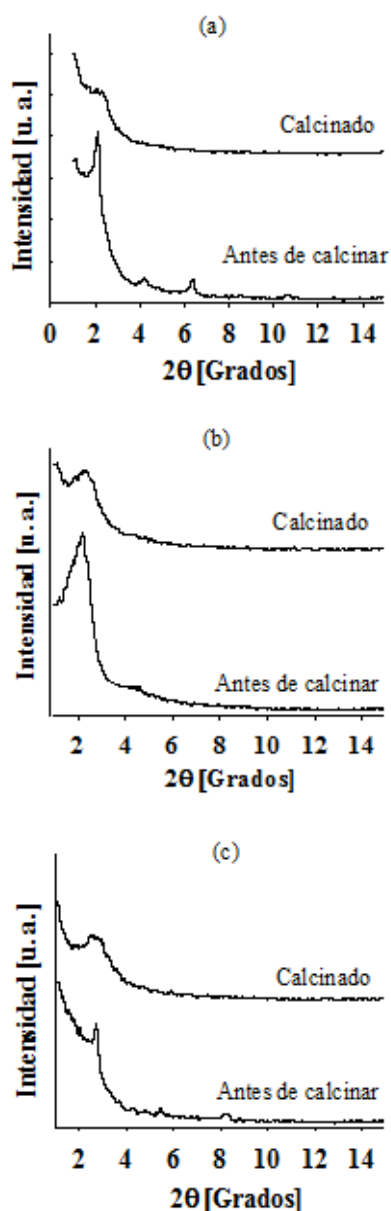


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X del material SAPO1 (a), SAPO2 (b) y SAPO 3 (c).

Tabla 1. Valores de distancias interplanares en el plano (100) y composiciones elementales en peso de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

Material	d_{100} (Å)	%Si	%Al	%P
SAPO1	38,30	38,45	3,09	3,69
SAPO2	39,15	35,56	3,87	4,89
SAPO3	36,82	39,44	4,02	5,23

d_{100} = distancia interplanar plano (100)

En la Figura 2 se observan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los silicoaluminofosfatos. Aunque no se aprecia claramente el punto de inflexión en el rango de presiones relativas entre 0,20 y 0,40, característico de condensación capilar, estas isotermas pueden ser clasificadas como Tipo-IV, características de materiales mesoporosos, lo que podría sugerir la ausencia de un sistema de poros bien definido [9]. A presiones relativas, altas los materiales SAPO2 y SAPO3 presentan una inflexión con alta adsorción de nitrógeno, la cual puede estar asociada a la presencia de mesoporosidad extraestructural o macroporosidad, lo cual se debe a espacios abiertos entre agregados de partículas, y que son características de silicatos/aluminosilicatos del tipo HMS, conocidos con porosidad de tipo de hoyo de gusano [17]. Esto puede ser atribuido a la naturaleza neutra de los surfactantes usados (hexadecilamina y dodecilamina).

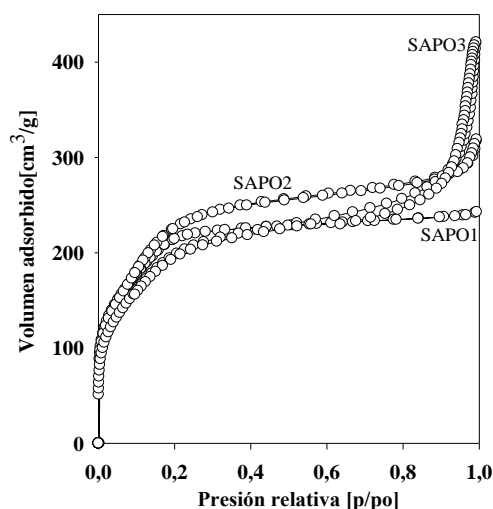


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

La Tabla 2 presenta algunas propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos. En todos los casos, las áreas específicas son superiores a 500 m²/g, pero inferiores a los materiales aluminosilicatos análogos [18]. Este hecho puede estar basado en la presencia de altas cantidades estructurales de aluminio y fósforo, que producen un colapso parcial de la estructura porosa, observado por DRX (Figura 1). De igual manera, podría deberse a un posible bloqueo de los poros por algunas especies de aluminio y fósforo no estructurales, como Al₂O₃ y

AlPO₄. Además, se puede observar que los materiales preparados con surfactantes con cadenas carbonadas más largas (SAPO1 y SAPO2) producen materiales con poros y volúmenes superiores. Esto tiene su principio en que surfactantes con cadenas hidrofóbicas más largas producen micelas de diámetros mayores, por el efecto de director estructural, y que posterior a la calcinación cada micela se convierte en un poro.

Tabla 2. Propiedades textuales de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_{BJH} (Å)
SAPO1	510	0,45	36
SAPO2	610	0,48	32
SAPO3	580	0,34	25

S_{BET} = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; V_p = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99; D_{BJH} = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda.

En la Figura 3 se muestran los espectros de ²⁷Al-RMN (lado izquierdo) y ³¹P-RMN (lado derecho) de los silicoaluminofosfatos. En el espectro ²⁷Al-RMN se observa que, en todos los casos, la especie de aluminio predominante es el tetracoordinado (señal cercana a los 50 ppm), lo cual indica que la gran mayoría del aluminio fue exitosamente incorporado

en la matriz. El SAPO2 presentó una mayor incorporación de aluminio, con sólo una leve señal cercana a 0 ppm, originada por la presencia de aluminio octaédrico, mientras que el material SAPO3 fue quien presentó más aluminio no estructural. Este hecho posiblemente sea ocasionado a la mayor tensión en las paredes de los poros al incorporarse el aluminio en cadenas de carbono de menor tamaño, que luego de calcinar producen un incremento del proceso de desaluminación. Sin embargo, es claro que en todos los sólidos la especie principal fue el aluminio estructural [19,20]. De estos resultados se puede sugerir que, para el tipo de síntesis reportada en este trabajo, el uso de surfactantes con cadenas más largas promueve mayor incorporación de aluminio en la estructura, reduciendo la posibilidad de que ocurra un proceso de desaluminación al calcinar estos sólidos. Por otro lado, los espectros de ³¹P-RMN presentan una señal cercana a los -19 ppm, la cual es asignada a la presencia de fósforo en un ambiente tetracoordinado. Las otras señales pueden ser atribuidas a la presencia de átomos de fósforo con una mezcla de coordinaciones del tipo P(OH)_x(OY)_{4-x}, donde Y = Si, Al [21,22]. Estos resultados claramente muestran que materiales silicoaluminofosfatos pueden ser preparados con una exitosa incorporación de aluminio y fósforo usando el método novedoso descrito en este trabajo.

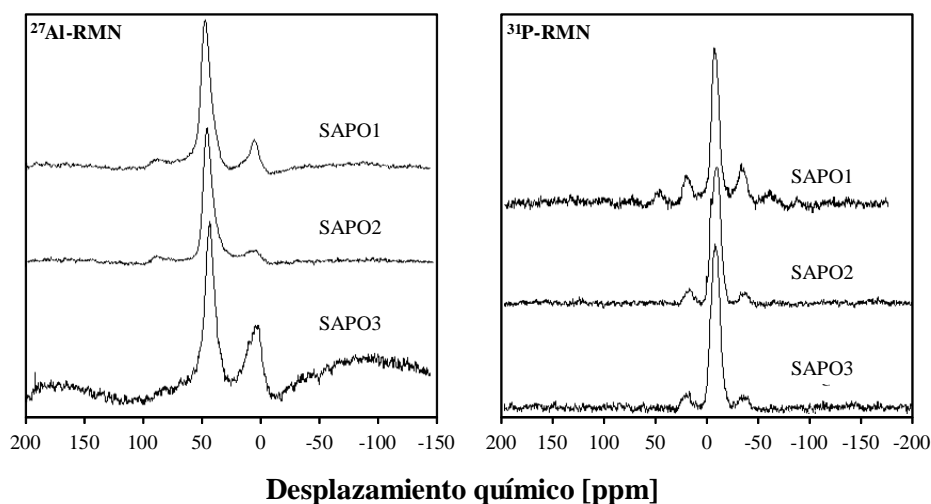


Figura 3. Espectros de ²⁷Al- y ³¹P-RMN en el estado sólido de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

En el estudio morfológico de los silicoaluminofosfatos (Figura 4) se muestran algunos aglomerados de partículas esféricas, las cuales son muy parecidas a las observadas comúnmente para materiales tipo MCM-41 o HMS [23]. En el caso de los materiales SAPO1 y SAPO3 se apreciaron algunas pequeñas partículas de forma alargadas tipo plumillas, para las cuales se determinó, a través de un análisis puntual de

EDAX, que eran ricas en aluminio, y que no se observaron en el material SAPO2, sugiriendo una naturaleza homogénea en la composición de este último sólido. Esto podría estar relacionado a la presencia del aluminio extraestructural que fue observada por el análisis ^{27}Al -RMN (Figura 3, lado izquierdo). Esto podría sugerir que el tipo de surfactante usado no está relacionado directamente con la morfología de los materiales preparados.

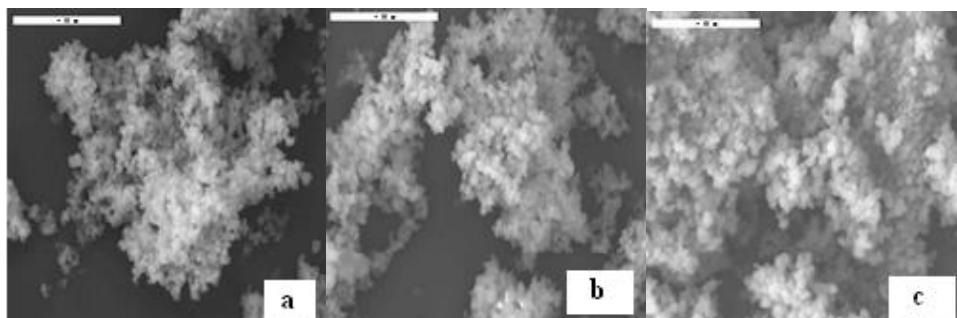


Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido para los silicoaluminofosfatos mesoporosos: (a) SAPO1, (b) SAPO2 y (c) SAPO3 (escala 20 μm).

Después de analizados los materiales SAPOs preparados en este trabajo, se podría asumir que el material SAPO2, preparado usando hexadecilamina, parece ser el material más promisorio para futuras aplicaciones catalíticas, puesto que aunque también fue sintetizado con un surfactante de cadena larga, como el caso del material SAPO1, presentó una mayor incorporación de aluminio y fósforo en su estructura (especies tetracoordinadas) lo que sugeriría una mayor densidad de sitios ácidos tipo Bönsted, que son deseables en algunos procesos industriales de interés comercial, así como su área específica y volumen de poro superior. Además, la presencia de mesoporosidad extraestructural podría permitir una superior difusión de los sustratos voluminosos hacia los sitios activos del catalizador.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon materiales mesoporosos del tipo silicoaluminofosfatos, usando diferentes agentes directores, a temperatura ambiente con estructuras desordenadas, producto de una alta incorporación de aluminio, silicio y fósforo. El material SAPO2, preparado con hexadecilamina, mostró interesantes propiedades estructurales y texturales, que lo señalan como el mejor material para futuros ensayos catalíticos, especialmente en catálisis ácida.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el apoyo económico a través del proyecto 2011001359. Este artículo está dedicado a la memoria de Yusleica Quijada (Q.E.P.D.), principal artífice de la parte experimental.

6. REFERENCIAS

- [1]. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E.M.; 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106(20), 6092.
- [2]. Razavian, M.; Halladj, R.; Askari, S.; *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011, 29, 83.
- [3]. Fan, D.; Tian, P.; Xu, S.; Xia, Q.; Su, X.; Zhang, L.; Zhang Y.; He, Y.; Liu, Z.; *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 6568.
- [4]. Fan D.; Tian, P.; Su, X.; Yuan, Y.; Wang, D.; Wang, C.; Yang, M.; Wang, L.; Xu, S.; Liu, Z.; *J. Mater. Chem.* 2013,1, 14206.
- [5]. Fan, Y.; Xiao, H.; Shi, G.; Liu, H.; Bao, X.; *J. Catal.* 2012, 285(1), 251.
- [6]. Najafi, N.; Askari, S.; *Powder Technol.* 2014, 254, 432.
- [7]. Tiang, P.; Su, X.; Wang, Y.; Xia, Q.; Zhang, Y.; Fan, D.; Meng, S.; Liu, Z.; *Chem. Mater.* 2011, 23(6), 1406.
- [8]. Singh, A. K.; Yadav, R.; Sakthivel, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 181, 166.

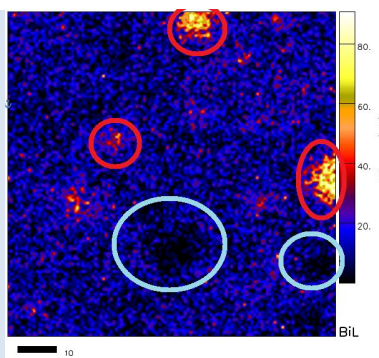
- [9]. Singh, A. K.; Kondamudi, K.; Yadav, R.; Upadhyayula, S.; Sakthivel, A.; J. Phys. Chem. C. 2014, 118(48), 27961.
- [10]. Tiang, P.; Su, X.; Wang, Y.; Xia, Q.; Zhang, Y.; Fan, D.; Meng, S.; Liu, Z.; Chem. Mater. 2011, 23(6), 1406.
- [11]. Chen, J.; Li, J.; Wei, Y.; Yuan C.; Li, B.; Xu, S.; Zhou, Y.; Wang, J.; Zhang, M.; Liu, Z.; Catal. Commun. 2014, 46, 36.
- [12]. Yan, M.; Tian, P.; Wang, C.; Yuan, Y.; Yang, Y.; Xu, S.; He, Y.; Liu, Z.; Chem. Commun. 2014, 50, 1845.
- [13]. Wang, Z.; Tian, Z.; Teng, F.; Wen, G.; Xu, Y.; Xu, Z.; Lin, L.; Catal. Lett. 2005, 103(1-2), 109.
- [14]. Ren, X.-T.; Li, N.; Cao, J.-Q.; Wang, Z.-Y.; Liu, S.-Y.; Xiang, S.-H.; Appl. Catal., A. 2006, 298, 144.
- [15]. Conesa, T. D.; Mokaya, R.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Chem. Commun. 2006, 17, 1839.
- [16]. Mokaya, R.; Jones, W.; J. Mater. Chem. 1998, 8, 2819.
- [17]. Pinnavaia, T. J.; Zhang, W.; Stud. Surf. Sci. Catal., en Mesoporous Molecular Sieves 1998, 117, 23.
- [18]. Mokaya, R.; Jones, W.; Chem. Commun. 1996, 8, 981.
- [19]. Blackwell, C. S.; Patton, R. L.; J. Phys. Chem. 1988, 92(13), 3965.
- [20]. Watanabe Y.; Koiwai, A.; Takeuchi, H.; Hyodo, S. A.; Noda, S.; J. Catal. 1993, 143(2), 430.
- [21]. Luan, Z.; Zhao, D.; He, H.; Klinowski, J.; Kevan, L.; Stud. Surf. Sci. Catal., en Mesoporous Molecular Sieves 1998, 117, 103.
- [22]. Venkatathri, N.; Mater. Res. Bull. 2005, 40, 1157.
- [23]. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J.; Chem. Mater. 1996, 8, 2068.

CHARACTERIZATION OF BISMUTH OXIDE THIN FILMS DEPOSITED VIA UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING

G. Orozco-Hernández¹, L. M. López-Córdoba¹, H.A. Esquivel-Puentes¹, J.J. Olaya¹, J.E. Alfonso^{2*}, C.A. Pineda-Vargas^{3,4}

1: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, AA 111321, Bogotá-Colombia. 2: Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, AA 111321, Bogotá-Colombia. 3: iThemba LABS, National Research Foundation P.O. Box 722, Somerset West 7129, South Africa. 4: Faculty of Health & Wellness Sciences, CPUT, Bellville, South Africa

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



Quantitative spatial distribution micro-PIXE map of bismuth L shell in the sample annealed at 773 K. The map was drawn for an area of 83*83 μm .

ABSTRACT

Bismuth oxide thin films (250 nm) were deposited via unbalanced DC magnetron sputtering on Ti-6Al:4V, and common glass substrates. After being deposited, the films were heated (annealed) for 1 h between 473 and 1073 K in steps of 100 K. The morphology was characterized via scanning electron microscopy (SEM), the micro-structure was analyzed through x-ray diffraction (XRD), and the electrochemical behavior was analyzed with the potentiodynamic polarization test. Additionally, a proton-induced X-ray emission (PIXE) test was done on one of the samples in order to check the chemical distribution of the elements in the surface. The SEM and XRD analyses showed that the post-annealing process affects both the morphology and the structure of the films for all the samples. Finally, the electrochemical tests showed that films grown at 773 K have the highest degree of corrosion resistance.

Keywords: Unbalanced magnetron, thin films, post annealing, electrochemical test, ion-beam analysis, PIXE, bismuth oxide.

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE BISMUTO DEPOSITADAS MEDIANTE SPUTTERING CON MAGNETRON DESBALANCEADO

RESUMEN

Películas delgadas de óxido de bismuto (250 nm) fueron depositadas mediante sputtering DC con magnetron desbalanceado sobre sustratos de Ti-6Al:4V y vidrio común. Después de ser depositadas, las películas fueron calentadas (tratamiento térmico) durante 1 h entre 473 y 1073 K en pasos de 100 K. La morfología fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), la micro estructura se analizó por difracción de rayos x (DRX), y el comportamiento electroquímico se analizó con la prueba de polarización potencio-dinámica. Además, se realizó una prueba de emisión de rayos x inducida por protones (PIXE) en una de las muestras para comprobar la distribución química de los elementos en la superficie. Los análisis MEB y DRX mostraron que el tratamiento térmico posterior afecta a la morfología y la estructura de las películas para todas las muestras. Finalmente, los ensayos electroquímicos mostraron que películas crecidas a 773 K tienen el más alto grado de resistencia a la corrosión.

Palabras Claves: magnetron desbalanceado, películas delgadas, tratamiento térmico, ensayos electroquímicos, análisis de haces de iones, PIXE, óxido de bismuto.

1. INTRODUCTION

Bismuth oxide based materials exhibit high ionic conductivity and have been proposed as suitable materials for electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFC's) and oxygen sensors. SOFC's are promising materials for the future of greener and more efficient energy sources [1]. Additionally, bismuth oxides exhibit interesting properties, such as high refractive index, high electric permittivity, and photoluminescence [2, 3]. For these reasons, this material has been widely used in applied fields like gas sensors, optical layers, and the production of ceramic glasses [4, 6]. Furthermore, bismuth oxides have shown to be excellent photo-catalysts in water dissociation and decontamination under visible light radiation [5]. Bismuth containing hetero-metallic oxides is a potential candidate for a wide variety of applications in the microelectronics industry due to the high mobility of charge carriers, and the large mean free path for electrons [9, 10]. A low fusion point (576.2 K) and catalyst-free synthesis are some of the other advantages of bismuth compared with other semiconductor materials [7, 8]. Recently it has been demonstrated theoretically that bismuth is an attractive material because of its low-scale thermo-electricity due to its anisotropy [10], and moreover a low value of effective mass and the large mean free path allow a magneto-resistance effect, observed in bismuth as a bulk [11], nanowires [12], and thin films. In addition, semi-metal bismuth thin films become a semiconductor at a critical thickness of around 30 nm [9, 10].

Bismuth oxide thin films has been deposited by some techniques like physical vapor deposition (PVD) which are excellent options for producing coatings [8]; especially unbalanced magnetron sputtering (UBM) technique has been increasing its popularity because of its benefits for the final product in terms of the homogeneity and stoichiometry. Some researchers have shown that the use of UBM in the production of bismuth allows the presence of unusual electronic properties due to the highly anisotropic Fermi surface of bismuth [9]. In this paper we deal with the correlation between the chemical composition of the bismuth oxide thin films and the corrosion resistance of the samples.

2. EXPERIMENTAL SETUP

Substrates of common glass (15*15 mm) and Ti-6Al:4V alloy (cylinders of 13.5 mm in diameter and 3 mm in thickness) were used. These alloy cylinders were polished with waterproof abrasive paper with different grain sizes and then with a cloth impregnated with alumina (grains diameter around 1 μm), the final average roughness of the alloy substrates was $41 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Finally, the surfaces were cleaned using acetone and the ultrasound bath technique in order to eliminate contaminants.

The bismuth oxide coatings were grown through the unbalanced magnetron sputtering technique using a 4-inches bismuth target (99.999 % pure). Deposition of bismuth oxide thin films was done in a stainless steel chamber with conditions: substrate-target distance was kept constant at 50 mm; the working pressure was around $3.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ and the base pressure was close to $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$; power supplied to the target 40 W, argon-oxygen mixture (80:20) flux of 9.0 sccm; 4 minutes of deposition time and room temperature. Under these conditions, thin films with thicknesses around 250 nm were produced. After that, thermal treatments were applied to the bismuth oxide produced films in a Barnstead Thermolyne reference 1300 furnace from 473 to 1073 K in steps of 100 K for one hour at each temperature, and then they were slowly cooled until they reached room temperature.

The microstructure of the films was analyzed via X-ray diffraction (XRD) technique using a X'Pert Pro Panalytical diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda=1.5306 \text{ \AA}$) in the Bragg-Brentano mode from 20 to 80° 2 θ degrees and a step of 0.02°. The morphological analysis was done using a FEI Quanta scanning electron microscope, equipped with dispersive x-ray (EDX) microprobe working at 20 kV. The micrographs were taken at 200X, 800X, and 6000X.

In order to check the electro-chemical properties of the thin films deposited on Ti-6Al:4V alloy, potentiodynamic polarization tests were done with a Gamry R600 potentiostat and the corrosion rate (CR) was calculated via the Tafel extrapolation technique. The samples were immersed in an aqueous solution of 0,6M NaCl at 3.5%, acting as an electrolyte that interacts with an exposed area of the sample of 0.159 cm^2 . A three-electrode cell arrangement was used: one for reference (saturated calomel - SCE), an auxiliary platinum electrode, and

the surface of the sample acting as a third electrode. The samples were immersed for 1 hour before starting potentiodynamic polarization testing. The measurements were carried out in a full range between -300 mV and 300 mV with respect to open circuit potential (E_{OCP}) with a scan rate of 0.5 mV/s. All these experimental conditions are in agreement with those used by other researchers [13, 14]. Assuming that corrosion is uniform over all the exposed area, corrosion rate (CR) can be calculated in millimeters per year (mpy) from Faraday's equation, Equation 1, where K_1 is a constant that takes a value of 0.1288, j_{corr} is the corrosion current density, EW is the equivalent weight of the corroding species in grams, and ρ is the density of the corroding material in g/cm^3 [15]:

$$CR = K_1 \frac{j_{corr}}{\rho} EW \quad (1)$$

In order to analyze the composition and chemical distribution of the elements on the sample surface, proton-induced X-ray emission (PIXE) measurements were performed by using the nuclear microprobe installed at the zero-degree beam-line of the 5.5 MV CN Vand der Graaff accelerator located at iThemba LABS, Faure, South Africa. A proton beam of 3.0 MeV energy was used with current of ~100 pA focused onto a $4 \mu m^2$ spot produced. PIXE spectra were registered with a PGT Si (Li) detector positioned at a take-off angle of 135° with a 125 μm -thick Be absorber interposed between Si(Li) detector and target to shield the detector from backscattered protons. The sample surface was analyzed using a scanned area of $83 \times 83 \mu m$. Beam was rastered over the square area using a data matrix of 128×128 pixels, with a total dwell time of 10 ms per pixel. These PIXE experimental conditions are quite similar to those widely used in this kind of research [16, 17]. Following data collection, evaluation of the event-by-event files were quantitative analyzed with the GeoPIXE software package using the Dynamic Analysis method [18].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Scanning Electron Microscopy analysis

The morphology of the films was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), the images were taken on the films grown onto Ti-6Al:4V and

common glass substrates. Figure 1 shows morphology evolution of the film surface as a function of the Ti-6Al:4V substrate temperature. These micrographs were taken in same size areas. In all the samples some droplets structures are pointed out (circled in order to highlight a few) and are formed due to agglomeration of bismuth particles without melting, however there is an increase in the droplets size and number as can be seen in Figure 2 of the samples grown on glass substrates; moreover, in Fig 1 (a) and Fig 1 (b) some patches are shown (pointed to by blue arrows) that indicates inhomogeneity and are possibly formed due to coalescence processes between some droplets that move from its sites in order to form bigger droplets like the ones on Fig 1 (c). Fig 1 (a) shows a smooth and homogeneous surface with low roughness, while Fig 1 (b) shows an increase in the quantity of patches (inhomogeneity) and droplets. Finally, Fig 1 (c) shows a surface with high porosity and bigger droplets, these droplets could be formed due to coalescence process or recrystallization process that take place at higher temperatures [19]. The coatings grown on common glass exhibit a similar behavior, i.e., they are homogeneous at low temperatures and porous at high temperatures.

Figure 2 shows the surface micrographs taken at 6000X of the samples surfaces on glass substrates without thermal treatment and annealed at 573 K, 673 K and 873 K. Porosity can clearly be seen in the samples with thermal treatments as well as the droplets (red circled), which are uniformly distributed over the surface. Size and number of droplets on the surface was analyzed through ImageJ free software and we calculated that size of droplets increases with the annealing temperature, as well as the number of the droplets. The Table 1 shows the values of the droplets size and number as a function on annealing temperature. As reported by Sterzer et.al. the number and mainly the size of the droplets increase as a function of temperature because of coalescence processes [19]. Moreover, Iljinas and Marcinauskas studied the morphology evolution of bismuth oxide films as a function of temperature, they concluded that the change of temperature influences the morphology of the films and also its crystal structure; in our case, surface roughness increased with the annealing temperature from $0,2$ to $1 \mu m \pm 5nm$ [20].

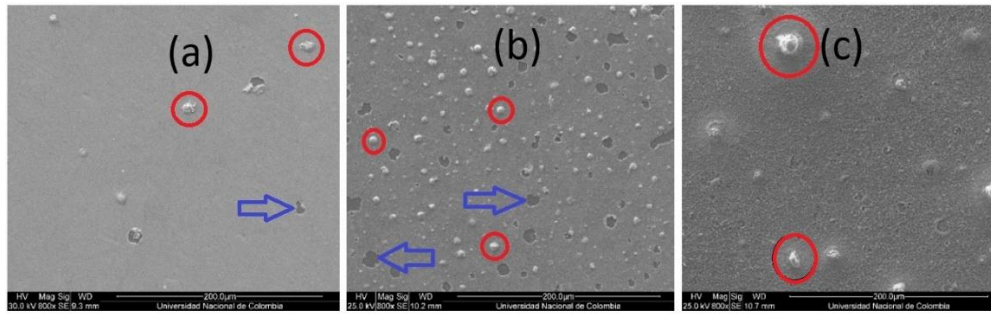


Figure 1. SEM micrographs taken at 800X to the surfaces of Ti-6Al:4V coated substrates. (a) Sample without thermal treatment, (b) Sample with 573 K heat treatment and (c) Sample with 1073 K heat treatment.

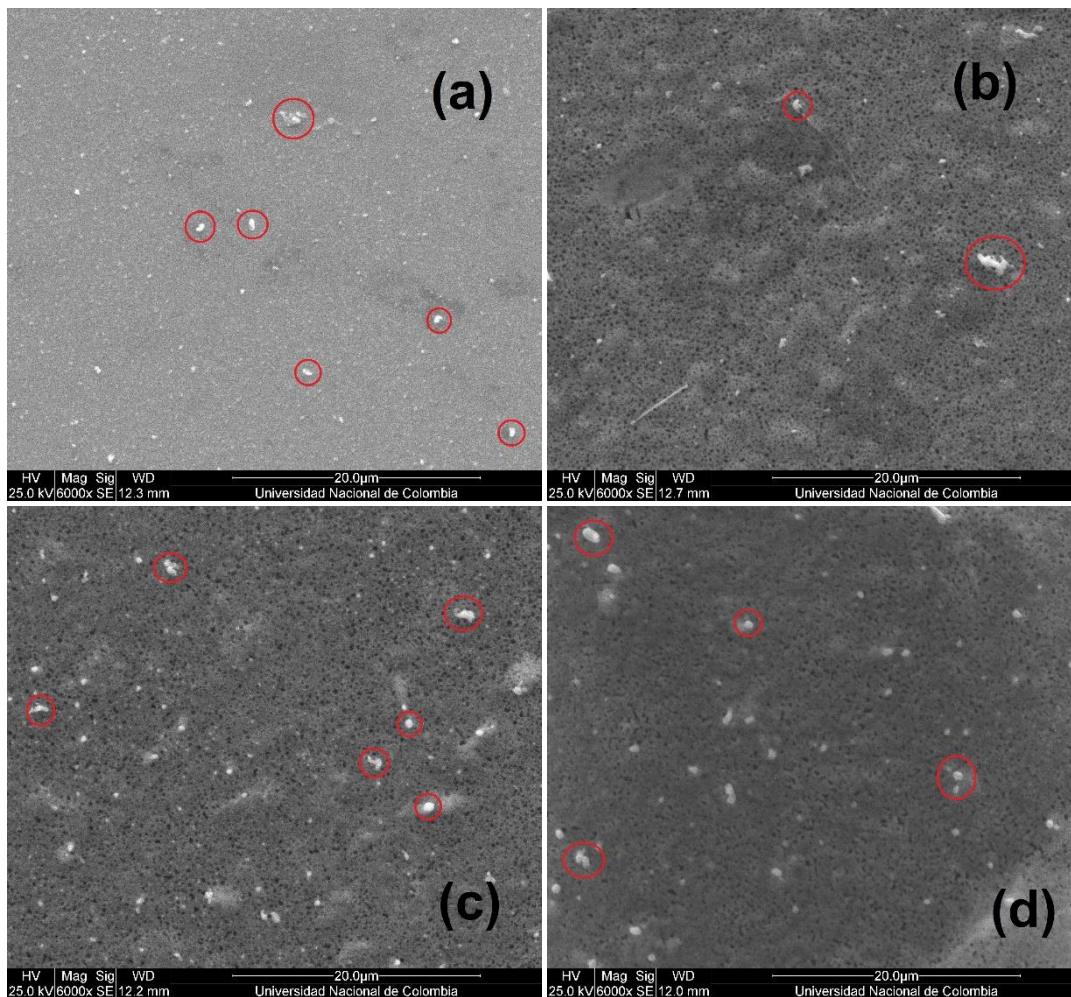


Figure 2. SEM images taken at 6000X of the surfaces of coated glass substrates. (a) Sample without thermal treatment, (b) Sample with heat treatment at 573 K and (c) Sample with heat treatment at 673 K (d) Sample with heat treated at 873K.

The EDX analysis was done on the surface and also on some droplets of the films grown at low temperature and showed that their chemical composition is metallic bismuth for droplets and also for the smooth film (see Fig.3a), while the same analysis on samples grown at high temperatures

showed oxygen in their chemical composition in the smooth surface, droplets still are metallic bismuth (see Fig. 3b). This chemical behavior can be explained if we take into account the high power (40W) applied to the target. This power probably results in bismuth ions with high kinetic energy

when reaching the substrate surface, and thus the formation time is not sufficient for the formation of the Bi_2O_3 phase at room temperature. But not only that, the difference of atomic masses between bismuth (208 u) and oxygen (16 u) could allow bismuth ions to displace the oxygen ions, because of their large mass, under the experimental conditions used. This can also explain the absence of bismuth oxide in the samples without thermal treatment because its chemical composition is only metallic bismuth and confirm the XRD results for the samples at room temperature. Also the presence of oxygen in the sample annealed on the smooth surface, supports the possibility of the growth of bismuth oxide compounds at high temperatures, as can be seen by XRD in the next section.

Table 1. Size and number of droplets of the bismuth oxide thin films deposited on glass substrates and different annealing.

Sample	Number of droplets	Average size of droplets [μm^2]
Ti-6Al:4V RT	17	0.271 ± 0.001
Ti-6Al:4V 573 K	20	0.329 ± 0.001
Ti-6Al:4V 673 K	26	0.397 ± 0.001
Ti-6Al:4V 873 K	30	0.434 ± 0.001

3.2 X-ray Diffraction analysis

Figure 4 shows the XRD patterns for the samples at room temperature and annealed at 573, 873 and 1073 K. In the figure, peaks corresponding to the Ti-6Al:4V substrate (red dots) according to the ICSD 98-008-4715 reference pattern are clearly seen [21, 22]; for the samples at room temperature, the XRD pattern shows mainly metallic bismuth peaks (ICDD 01-085-1331) marked in blue [23]. However, in the sample annealed at 573 K, a mixture of phases can be seen: metallic bismuth peaks and peaks of oxygen-deficient bismuth oxide $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$ marked in the figure (ICDD 01-074-1374 and ICDD 00-027-0051 respectively); this oxygen-deficient phase has a tetragonal crystal system and can be formed due to the annealing temperature. For the samples annealed at higher temperatures 873 K and 1073 K the XRD results showed the presence of the alpha phase of bismuth oxide ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) (ICSD 98-006-6293) [24] and also some peaks of the oxygen-deficient bismuth oxide phase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$ as in the case of the

573K film. This alpha phase crystallizes in a monoclinic structure and is stable up to 1003K [25 - 27]; at this temperature other compounds appeared like VO_2 and TiO_2 and a mixture of phases is clear, this can be attributed to the high temperature that also affects the substrate microstructure. These results show the influence of the annealing temperature on the formation of different bismuth oxide phases and affects clearly the microstructure of the film and also the substrate itself at high annealing temperatures.

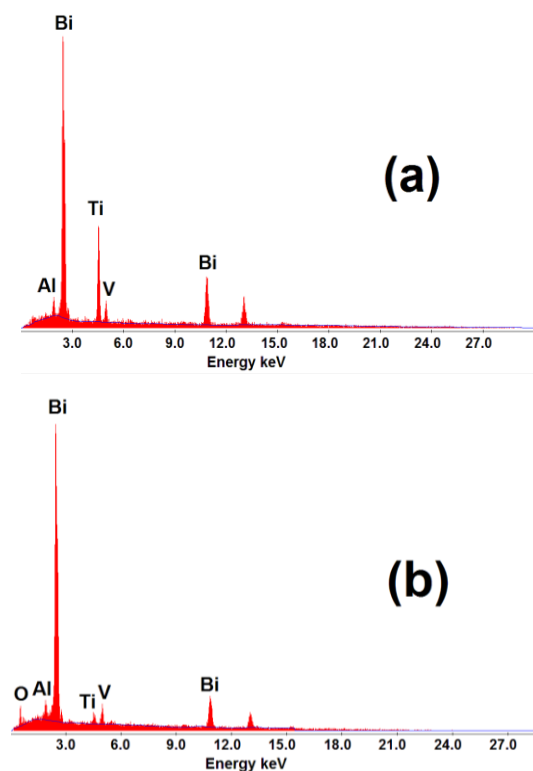


Figure 3. EDX spectrum of surface of the sample on titanium alloy substrates, (a) sample without heat treatment and (b) sample with heat treatment at 873K.

3.3 Micro-PIXE analysis

PIXE analysis was done on the sample annealed at 773 K. Figure 5 shows the PIXE spectrum of the sample collected in a specific square area of $6889 \mu\text{m}^2$. Detection of bismuth x-ray peaks corresponding to the M and L shells were identified as well as the K-lines of Al, Ti and V which are the main components of the Ti-6Al:4V alloy substrate. Small amounts of Fe in the ppm range were detected and appear to be part of the substrate. In this particular area of the sample, a two-dimensional elemental map performed by micro-PIXE (Figure 6)

revealed the presence of the bismuth L x-ray shell lines. In general, the map shows a homogenous distribution of bismuth in the film with some exceptions (agglomerates of enriched Bi encircled in red and some Bi un-enriched patches encircled in blue) that depends on the thermal treatment temperature. In the case of agglomerates (highlighted by red circles) with enriched Bi, the concentration given by the color-coded scale bar at the right of the map points at the weight percent concentration of bismuth in a Bi_2O_3 phase, which is

close to 89%. The agglomerates of bismuth that are highlighted can be correlated to the droplets seen via SEM in Figures 1 and 2. It is important to say that in PIXE spectrum of the figure 5 there is no evidence of some chloride peak that would represent the presence of this element on the surface of the film, that fact suggests that the chemical reaction of the electrolyte (NaCl) and the film surface is not occurring on the electrochemical tests and that supports the low corrosion rate exhibited by this sample.

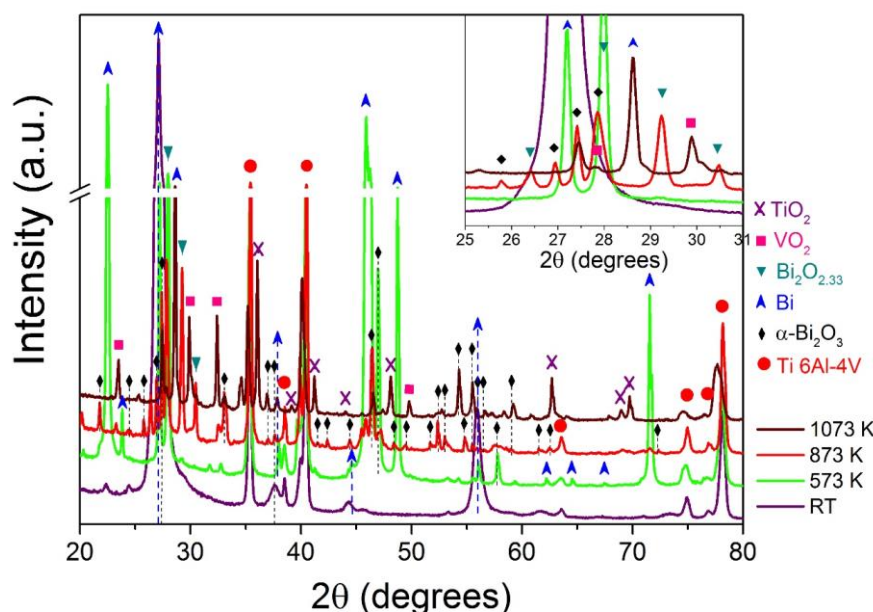


Figure 4. XRD pattern of thin films grown at room temperature and heat treated at 573 K, 873 K and 1073 K.

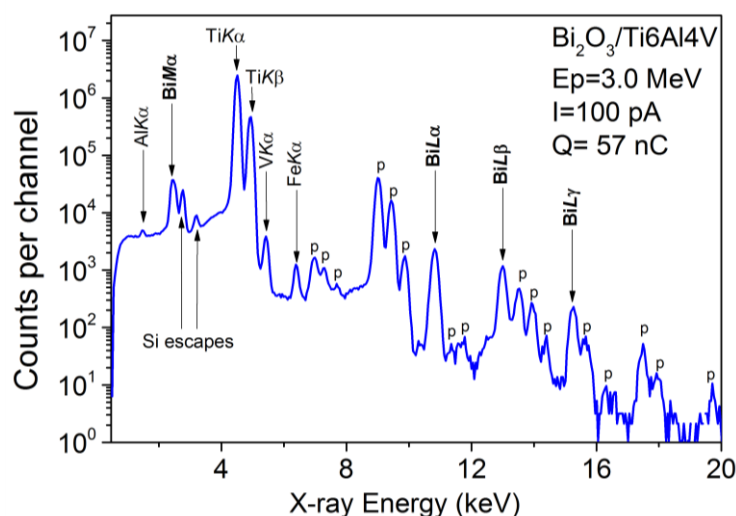


Figure 5. Experimental PIXE spectrum of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti-6Al:4V}$ irradiated with 3.0 MeV 1H^{1+} of approximately 100 pA current and a total charge of 57 nC collected over 3333 seconds. This irradiation was done on an area of $6889 \mu\text{m}^2$ (p = pile up).

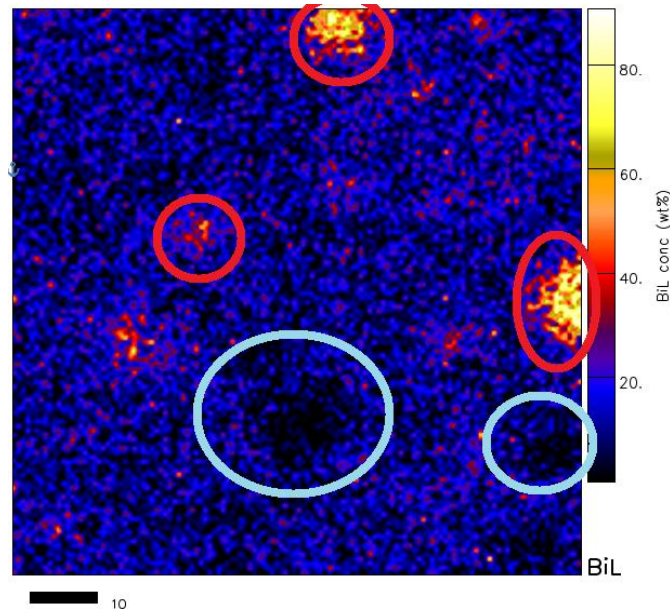


Figure 6. Quantitative spatial distribution micro-PIXE map of bismuth L shell in the sample annealed at 773 K. The map was drawn for an area of 6889 μm^2 .

3.4 Potentiodynamic polarization analysis

Figure 7 shows the polarization curves for the coatings of bismuth oxide deposited on the titanium alloy substrates and annealed at different temperatures. This figure shows that the interception of the Tafel slopes with the anodic and cathodic branches is produced at higher currents, i.e., in the coatings that were heat treated at 473 K. For these coatings, the degradation obtained was calculated as 1.424 mpy, this value is in the order of magnitude of the film without heat treatment and means a poor anti-corrosive effects protection. On the other hand, a lower current occurs in the sample with heat treatment at 773 K. In this sample, the degradation was calculated as 2.42E-04 mpy, making this sample the best of the set for resistance against a corrosive environment. These results may be related to the appearance of the Bi_2O_3 poly-crystalline phase at high annealing temperatures, as can be seen in the XRD analysis. In addition, it is known that these oxide films passivate the surface. In this case, the presence of bismuth oxide on the surface can explain the fact that the curves show a rapid passivation on the independent anode side. The formation of the layer causes a chemically non-reactive behavior under severe attack, which reduces material degradation. Corrosion current density (j_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), and corrosion

rate (CR) obtained during the electrochemical test are presented in Table 2. As can be seen in PIXE results, the samples with higher annealing temperatures, for example the sample annealed at 773K behaves better against corrosive processes among all the samples and the lack of chloride signals supports this behavior, despite the fact of the existence of pores like SEM micrographs probed.

Table 2. Electrochemical parameters of the bismuth oxide thin films deposited on Ti-6Al:4V substrates.

Sample	j_{corr} [A/cm ²]	E_{corr} [V]	CR [mpy]
Ti-6Al:4V RT	1.20E-05	-0.386	3.578
Ti-6Al:4V 473 K	4.76E-06	-0.543	1.424
Ti-6Al:4V 573 K	1.74E-06	-0.353	5.21E-01
Ti-6Al:4V 673 K	9.47E-09	-0.196	2.83E-03
Ti-6Al:4V 773 K	8.11E-10	-0.19	2.42E-04
Ti-6Al:4V 873 K	1.05E-08	-0.413	3.14E-03
Ti-6Al:4V 973 K	1.58E-09	0.00181	4.73E-04
Ti-6Al:4V 1073 K	1.53E-09	0.214	4.56E-04

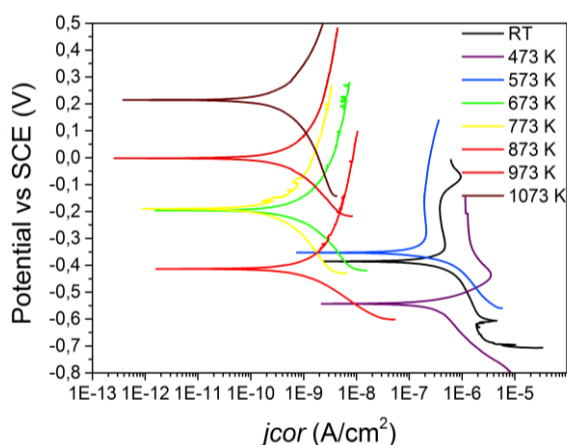


Figure 7. Potentiodynamic polarization curves for the samples annealed at different temperatures without annealing (RT).

4. CONCLUSIONS

Thin films of bismuth oxide were grown on Ti-6Al:4V alloy substrates at room temperature by means of unbalanced DC magnetron sputtering, and thermal treatments were applied to them. The results obtained through XRD and PIXE tests show that at high annealing temperatures (773K) the α -Bi₂O₃ phase is present along with other bismuth phases, and that fact decreases the degradation of the material by about 4 orders of magnitude compared with the sample without annealing process, which is a very interesting result for application in coatings used for anticorrosive purposes. The PIXE spectrum does not have any signal of the presence of chloride and that result support the potentiodynamic electrochemical test result of the sample annealed at 773K, this sample was the one which exhibited the best behavior of the set against corrosive processes.

Number and size of droplets increase as a function of annealing temperature, this phenomenon is explained due to coalescence and recrystallization processes, these effects have an increment with the temperature, for that reason also the surface roughness of the films increases as well with temperature.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the foundation Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de financiamiento para la ciencia, la tecnología, y la innovación Francisco Jose de Caldas for funding this research. The National Research Foundation of South Africa and the operators of the VDG

accelerator at iThemba LABS are gratefully acknowledged.

6. REFERENCES

- [1]. Koçyiğit S, Gökmen O, Temel S, Aytimur A, Uslu I, Bayaric S.H. *Ceram. Int.* 2013; 39 (7): 7767–7772.
- [2]. Canimoglu A, Ayvacikli M, Karabulut Y, Karali T, Can N. *Applied Radiation and Isotopes* 2016; 111: 86-91.
- [3]. Fritsch J, Mansfeld D, Mehring M, Wursche R, Grothe J, Kaskel S. *Polymer.* 2011; 52 (15): 3263-3268.
- [4]. Todea M, Turcu R.V.F, Vasilescu M, Trandafir D.L, Simon S. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2016; 432 B (15): 271-276.
- [5]. Chen R, Shen Z.R, Wang H, Zhou H.J, Liu Y.P, Ding D.T, Chen T.H. *Journal of Alloys and Compounds.* 2011; 509 (5): 2588–2596.
- [6]. Mehring M. *Coordin. Chem. Rev.* 2007; 251 (7–8): 974–1006.
- [7]. Yang, B, Mo, M., Hu, H., Li, C, Yang, X, Li, Q, Qian, Y. (2004); *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004; 9: 1785-1787.
- [8]. Sirota B, Reyes-Cuellar J, Kohli P, Wang L, McCarroll M.E, Aouadi S.M. *Thin Solid Films.* 2012; 520 (19): 6118–6123.
- [9]. Boffoue M. O et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000; 61: 1979-1983.
- [10]. Mangez J. H et al. *Phys. Rev. B.* 1976; 14: 4381-4385.
- [11]. Liu K et al. *Appl. Phys. Lett.* 1998; 73: 1436-1438.
- [12]. Hattab H et al. *Thin Solid Films.* 2008; 516: 8227-8231.
- [13]. Castro-Hermosa S.A, Alfonso J.E, Olaya J.J. *Revista Mexicana de Física* 2016; 62: 138–143.
- [14]. Khalaf M.M, Abd El-Lateef H.M. *Materials Chemistry and Physics.* 2016; 177: 250-265.
- [15]. Standard ASTM G102, Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements1. American Society for Testing and Materials, 1994.
- [16]. Ryan C.G. *J. Imaging Syst. Technol.* 2000; 11: 219-230.
- [17]. Mallik R.C, Damodara V.D. *Solid State Communications.* 2005; 134: 211–216.
- [18]. Ryan C.G, Jamieson D.N. *Nucl. Instr. Meth.* 1993; B77: 203-214.
- [19]. E. Sterzer, N. Knaub, P. Ludewig, R. Straubinger, A. Beyer, K. Volz. *Journal of Crystal Growth* 2014; 408: 71–77.

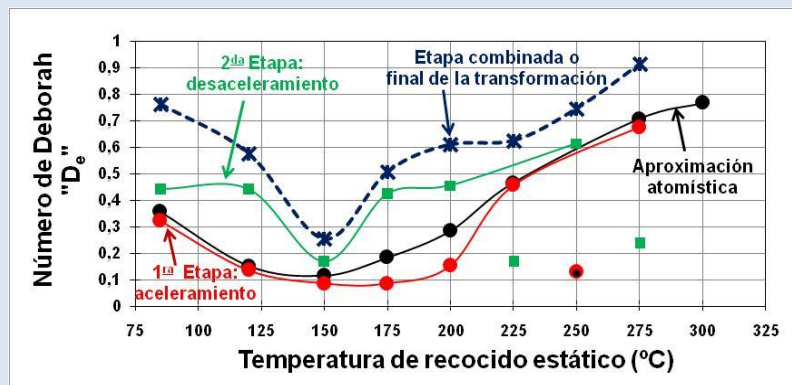
- [20]. Iljinas A., Marcinauskas L. *Thin Solid Films*. 2015; 594: 192-196.
- [21]. Lewis G.I, Jepson K.S, Clark D. J. *I. Met.* 1963; 91 (6): 197-203.
- [22]. Blackburn M.J., "Phase transformation in the Alloy-Ti: 8% Al:1% Mo:1% V", Boeing Scientific Research Laboratories, (1963)
- [23]. Cucka P, Barrett C.S. *Acta Crystallogr.* 1962; 15: 865.
- [24]. Orlov V.G, Rundlof H, Tellgren R, Ivanov S.A. *Powder Diffr.* 2001; 16: 227-230.
- [25]. Condurache-Bota S, Tigau N, Rambu A.P, Rusu G.G, Rusu G.I. *Appl. Surf. Sci.* 2011; 257: 10545–10550.
- [26]. Fan H.T, Pan S.S, Teng X.M, Ye C, Li G, Zhang L.D. *Thin Solid Films*. 2006; 513: 142–147.
- [27]. Chaur-Chi H, Teng-Yi W, Kuan-Zong F. *Mater. Res. Bull.* 2006; 41: 110–118.

CARÁCTER VISCOELÁSTICO DEL ALUMINIO AA6061 POR EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA MICROESTRUCTURA, CARACTERIZADO POR RESISTIVIDAD ELÉCTRICA, MICROSCOPIA Y MODELOS CUANTITATIVOS

José Luis Ochoa-M. y Adrian R. Arias P.

Laboratorio de Medidas Eléctricas en Materiales, Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Apartado Postal 21827, Caracas 1020A – Venezuela.

E-mail: jlochoa@ivic.gob.ve



RESUMEN

La acción de la temperatura generó transformaciones de fase en el aluminio AA6061 que provocaron deformación y relajación en la microestructura. Estos efectos han sido cuantificados por resistividad eléctrica, e identificados y caracterizados por microscopía y modelos cuantitativos. Cuatro regiones fueron establecidas: I: 20-190, II: 220-420, III: 420-520, IV: > 525 °C, con energías de activación: E_a^I : 0,22-0,66, E_a^{II} : 0,99-1,32, E_a^{III} : 4,40-5,17 eV/at., asociadas a difusión de mono y di-vacancias, migración y enlace de átomos de soluto, difusión de Mg y Si en Al. La microscopía reveló límites de grano, precipitados nanométricos, y fases aciculares y cilíndricas. Los eventos reológicos mostraron etapas de aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Se determinó un Número de Deborah, $De < 1$, que define el carácter viscoelástico de la aleación. Entre 85 y 200 °C se determinó que $0,1 \leq De \leq 0,3$ indicando alta difusión, con tasa de reacción máxima a 150 °C. El modelo cuasi-lineal ajustó satisfactoriamente, expresando fenómenos mecánicos cuasi-estáticos. Este modelo puede cuantificar deformación, resistividad por deformación y por deformaciones impuestas.

Palabras Clave: aluminio AA6061, resistividad eléctrica, microscopía, transformaciones de fase, Número de Deborah, modelo cuantitativo cuasi-lineal.

VISCOELASTIC CHARACTER OF THE AA6061 ALUMINUM BY EFFECT OF THE TEMPERATURE AND THE MICROSTRUCTURE, CHARACTERIZED BY ELECTRICAL RESISTIVITY, MICROSCOPY AND QUANTITATIVE MODELS

ABSTRACT

The action of the temperature generated phase transformations in the AA6061 aluminum that caused deformation and relaxation in the microstructure. These effects have been quantified by electrical resistivity, and identified and characterized by microscopy and quantitative models. Four regions were established: I: 20-190, II: 220-420, III: 420-520, IV: > 525 °C, with activation energy: E_a^I : 0,22-0,66, E_a^{II} : 0,99-1,32, E_a^{III} : 4,40-5,17 eV/at., associated to diffusion of mono and di-vacancies, migration and link of solute atoms, diffusion of Mg and Si in Al. Microscopy revealed grain boundaries, nanometric precipitates, and acicular and cylindrical phases. The rheological events showed stages of acceleration, deceleration and stationarity. A number of Deborah, $De < 1$, which defines the viscoelastic character of the alloy was determined. Between 85 and 200 °C it was determined that $0.1 \leq De \leq 0.3$, indicating high diffusion, with maximum reaction rate at 150 °C. The quasi-linear model fitted satisfactorily, expressing quasi-static mechanical phenomena. This model can quantify deformation, resistivity by deformation and by deformations imposed.

Keywords: aluminum AA6061, electrical resistivity, microscopy, phase transformations, Deborah's Number, quasi-linear quantitative model.

1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento viscoelástico del aluminio y sus aleaciones, consecuencia de la fricción interna, tiene pocas investigaciones publicadas hasta el presente [1-3]. La fricción interna es debida, esencialmente, al movimiento de las dislocaciones. Este movimiento es alto en los metales puros y livianos como el aluminio y bajo en los aceros [4]. La fricción interna también está vinculada directamente con el número y tipo de heterogeneidades móviles (defectos, fases secundarias, bordes de grano) dentro del sólido y con el tipo específico de movimiento que experimentan [5]. En ausencia de tensiones (microesfuerzos), la microestructura experimenta un estado de equilibrio correspondiente a un mínimo local de energía. En general, si tales heterogeneidades son móviles, cuando se induce un microesfuerzo, el movimiento será hacia un nuevo estado de equilibrio; este movimiento es activado térmicamente y sigue una relación tipo ley de Arrhenius [5]. Este proceso da lugar a una deformación anelástica (deformación no-elástica dependiente del tiempo), asociada al movimiento de las heterogeneidades entre ambas posiciones de equilibrio. A su vez, la deformación anelástica estará desfasada respecto al microesfuerzo, este desfase es una medida de la fricción interna. Ha sido demostrado que la pérdida de coherencia con la matriz produce fricción interna, siendo esta causada, principalmente, por las partículas semicoherentes y no-coherentes [6-10]. Por otro lado, la relajación de tensiones se produce a causa del rearreglo posicional de defectos y fases secundarias y por la difusión de átomos hacia posiciones de mínima energía [5, 11-12]. Las aleaciones de aluminio, a temperatura ambiente, no experimentan comportamientos reológicos apreciables debido a su orden microestructural coherente y su alta compacidad. Sin embargo, cuando aumenta la temperatura el nivel térmico crece generándose campos de tensiones y con ello deformaciones. En el sistema Al-Mg-Si (serie AA6000), entre otras, el proceso de precipitación se basa en la formación de fases intermetálicas semicoherentes y no-coherentes producidas por la descomposición de una solución sólida sobresaturada (α_{Al}^{SSSS}) obtenida por tratamiento térmico de solución y temple. La secuencia de precipitación para este sistema ha sido establecida [13-18], y se expresa así: $\alpha_{Al}^{SSSS} \rightarrow$ agregados de soluto \rightarrow z-GP (pre- β'') \rightarrow β''

$\rightarrow \beta'$, U1, U2, B' $\rightarrow \beta$, Si (fases estables). Donde z-GP representa las zonas de Guinier-Preston, las cuales son estructuras coherentes; β'' y β' son fases metaestables semicoherentes; U1, U2 y B' son menos coherentes [13], y β (Mg₂Si), la fase estable y no-coherente. De esta forma, la aleación de aluminio AA6061 se endurece por precipitación obteniéndose mejores valores de resistencia/ductilidad, lo que la hace apropiada para aplicaciones en los sectores aeroespacial, transporte, eléctrico, nuclear, aplicaciones estructurales y fabricación de instrumentos domésticos y deportivos. Sustentándose en estos estudios, este trabajo se fundamenta en el efecto que ejerce la temperatura sobre la aleación AA6061. La investigación ha sido orientada y organizada a través de la medida experimental de la resistividad eléctrica, no-isotérmica e isotérmica, y técnicas de microscopía. Sus objetivos son: Identificar y caracterizar los procesos de precipitación y transformación de fases activados térmicamente y los eventos de deformación y relajación generados por estas transformaciones. Cuantificar el comportamiento reológico experimentado por esta aleación mediante los postulados de Reiner expresados a través del Número de Deborah (D_e) [19]. Modelar este comportamiento mediante dos aproximaciones, macroestructural y microestructural, basadas en los conceptos de "tiempo característico de deformación/relajación, λ ", y "tiempo característico de transformación de fases, τ " (derivado de modelos atomísticos), respectivamente. Implementar y aplicar un modelo viscoelástico cuasi-lineal representado por la integral de convolución de resistividad-deformación/relajación-tiempo, para cuantificar deformaciones a partir de la resistividad y el tiempo mediante operaciones interpolantes; predecir cambios en la resistividad con la deformación y con deformaciones previas impuestas. La implementación y aplicación de distintos modelos y la combinación de todas las técnicas empleadas ampliarán la comprensión (teórica y práctica) del fenómeno de difusión y de los procesos de precipitación, transformación de fases, deformación y relajación, lo que contribuirá al mejoramiento del desarrollo tecnológico y las aplicaciones prácticas de estos aluminios.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material empleado, análisis de composición y tratamiento térmico de solución

La aleación de aluminio AA6061 empleada en esta experiencia proviene de la empresa venezolana VENALUM, y fue recibida en forma de tocho (en estado de entrega: EEE). Inicialmente la aleación fue sometida a un análisis de composición química mediante la Prueba de la Chispa Eléctrica Controlada siguiendo las normas ASTM E 101-67 y COVENIN 793-88, se practicaron varios ensayos empleando un Espectrómetro de Lectura Directa, modelo M9, marca Spectrolab, de hasta cinco cifras decimales de resolución. Para los experimentos de medida de la resistividad eléctrica y la metalografía las muestras fueron cortadas con dimensiones de $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. Las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de solución a la temperatura de $580 \text{ }^\circ\text{C}$, durante dos horas, en una atmósfera de Argón (Ar), e inmediatamente después se les practicó un temple en agua fría ($\approx 2^\circ\text{C}$), con la finalidad de obtener una solución sólida homogénea sobresaturada, asegurando así un contenido masivo de sitios vacantes, que posteriormente servirán de sitios de nucleación [20-21].

2.2 Método de medida

Los envejecimientos artificiales, con tiempos experimentales de alrededor de diez horas ($t_{\text{obs.}} \approx 10 \text{ h}$) para el caso no-isotérmico, y más de veinte horas ($t_{\text{obs.}} \approx 20 \text{ h}$) para el caso isotérmico, fueron seguidos a través de la medida de la resistividad eléctrica in situ, mediante la aplicación del método de los cuatro contactos eléctricos. Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica, en atmósfera de aire, en un horno eléctrico acoplado a un controlador digital de temperatura a través de un termopar tipo R en contacto directo con la muestra. La temperatura de la muestra, la tensión y corriente de alimentación aplicadas ($V_{\text{DC}} = 4,5 \text{ voltios}$, $I_{\text{DC}} = 500 \text{ mA}$), y la diferencia de potencial flotante (ΔV) fueron controladas través de un sistema electrónico de módulos de acondicionamiento y amplificación de señales analógicas de bajo nivel con una exactitud de $\pm 0,05 \%$ en Span, $\pm 10 \text{ } \mu\text{V}$, con una entrada offset vs. temperatura de $\pm 1 \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Los módulos están conectados a una tarjeta interfaz de digitalización de señales, con una resolución de 50.000 tomas/seg, y una velocidad de conversión analógico a digital, A/D, de $15 \text{ } \mu\text{Seg}$, y una exactitud de $0,01 \%$. La

tarjeta de interfaz está acoplada a un ordenador (PC) para el almacenaje y representación gráfica de los datos. El error experimental estimado es $< 2 \%$. El primer experimento consistió en medir la resistividad eléctrica no-isotérmica a tasas de calentamiento lineal constantes de: 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y $60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El segundo experimento consistió en medir la resistividad isotérmica a las temperaturas de: 85, 120, 150, 175, 200, 225, 250, 275, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [20-21].

2.3 Preparación metalográfica

Para los ensayos de microscopía las muestras de la aleación, previo estado térmico de solubilización, fueron sometidas a envejecimientos artificiales mediante recocidos isotérmicos a las temperaturas de: 50, 75, 85, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, $575 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 10 minutos, e inmediatamente se les aplicó un temple en agua fría. La preparación para el análisis metalográfico (microscopía óptica, MO, y microscopía electrónica de barrido, MEB), consistió en el desbaste secuencial en agua fría, con papel de lija de carburo de silicio con granulometrías de: 80, 120, 240, 320, 400, 600, 1500 y 2000; seguidamente se practicó un pulido secuencial con polvo de alúmina con granulometrías de: 10, 5, 3, 1 y $0,01 \text{ } \mu\text{m}$, hasta lograr superficies especulares, para su posterior observación y análisis. Las muestras pulidas fueron sometidas a un ataque químico por inmersión en una mezcla ácida constituida de: 5cc (HF) + 8cc (HCl) + 13cc (HNO₃) + 24 cc (H₂O), tomando tiempos de 10 a 25 segundos. La observación de las muestras se hizo con un microscopio óptico invertido de luz incidente reflejada marca Axiovert 25 CA. Posteriormente se realizaron observaciones y microanálisis en el microscopio electrónico de barrido, para esta experiencia se empleó un microscopio Modelo S-2400 Hitachi, con un voltaje de aceleración de 20 kV a una presión entre 10^{-6} y 10^{-5} torr. Para los ensayos de microscopía electrónica de transmisión, MET, las muestras fueron desbastadas y pulidas especularmente (ambas caras), hasta espesores entre 0,1 y 0,05 mm, luego se les practicó un corte en forma de disco de 3 mm de diámetro; acto seguido se procedió al adelgazamiento y agujerado final mediante el pulido electrolítico en un equipo TENUPOL-3 marca Struers. Para el electropulido se empleó una solución al 20% de ácido perclórico (HClO₄) en metanol (CH₃OH). Se obtuvieron

muestras, para su observación, empleando potenciales entre 10 a 20 voltios, y corrientes entre 0,1 y 2,0 amperios, a temperaturas entre -60 y -40 °C, con tiempos de exposición al electrolito entre 1 y 2 minutos. La observación de las muestras y el registro de imágenes se realizó a temperatura ambiente; se emplearon microscopios electrónicos de transmisión PHILIPS CM10 y CM12, a voltajes de aceleración de 100 y 120 kV, respectivamente [20-21].

2.4 Modelo reológico de Reiner: tiempo reológico o tiempo característico

La Reología es una ciencia que se dedica al estudio del flujo y la deformación de la materia; por lo tanto tiene como objetivo particular la observación y el análisis del comportamiento de materiales que experimentan pequeñas deformaciones. En reología la escala del tiempo es reportada en términos de un número adimensional, el *Número de Deborah*, D_e , definido por M. Reiner [19], como el cociente entre un tiempo característico, δ , y el tiempo de observación experimental, $t_{obs.}$, dado por:

$$D_e \equiv \frac{\text{tiempo_característico_del_sistema_en_estudio}}{\text{tiempo_de_observación_experimental}} = \frac{\delta}{t_{obs.}} \quad (1)$$

De acuerdo a su valor, se puede establecer la diferencia entre materiales con tendencia a ser sólidos rígidos y materiales con tendencia a la fluidez. Si el tiempo característico o tiempo reológico, λ ($\lambda \equiv \delta$, ecuación 1), es mayor que el tiempo de observación experimental, $t_{obs.}$, el material, para este propósito práctico, es un sólido. Por otra parte, si el tiempo de observación experimental es muy grande, o, a la inversa, si el tiempo característico es muy pequeño, se aprecia, para este propósito práctico, que el material fluye. Cuanto mayor es D_e , el material es más sólido; cuanto menor es D_e , el material es más fluido. Si $D_e > 1$, el comportamiento es el de un sólido elástico. Si $D_e < 1$, el comportamiento es viscoso. Si $D_e \approx 1$, el comportamiento es viscoelástico [19, 22]. Para reiterar, todos los materiales son prácticamente viscoelásticos [19].

2.5 Modelo de KJMA-Mittemeijer: tiempo característico de transformación de fases

El proceso de precipitación en las aleaciones es esencialmente un fenómeno de transporte y difusión de masa, es decir, los elementos aleantes e impurezas, distribuidos aleatoriamente en la solución sólida sobresaturada, fluyen hacia los sitios de menor barrera energética (superficies libres, límites de grano, fallas de apilamiento, dislocaciones, vacantes y sitios homogéneos). El tratamiento clásico en el estudio de las transformaciones de fase emplea, en general, el modelo de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), el cual describe cómo los materiales se transforman desde una fase a otra isotérmicamente [23]. Ha sido demostrado que las transformaciones de fase son generalmente el resultado, en procesos conducidos isotérmica o no-isotérmicamente, de tres, a menudo de forma simultánea, mecanismos: la nucleación, el crecimiento y el impacto y/o coalescencia entre partículas de la fase secundaria en desarrollo. Un modelo cinético de análisis general ha sido propuesto por Mittemeijer [24-25]. Este modelo se fundamenta en el hecho de que para aquellas transformaciones activadas térmicamente, la historia térmica del espécimen determina su etapa de transformación. El modelo sugiere que la consideración de reacciones homogéneas e isotérmicas en el modelo de KJMA, puede ser extendida a reacciones heterogéneas, isotérmicas y no-isotérmicas mediante la expresión:

$$\alpha = 1 - e^{-\beta^n} \quad (2)$$

Donde α representa la fracción transformada; n representa el exponente de KJMA, dependiente de la naturaleza de la nucleación (continua o de sitios saturados), del crecimiento (2D o 3D), de la interacción (intercaras o difusión) [1-2, 23]. Se puede interpretar a β como proporcional al número de saltos atómicos (número adimensional), ya que la temperatura determina la movilidad atómica, y el tiempo define la duración del proceso considerado. En base a esto último el modelo postula para régimen isotérmico:

$$\beta = k(T)t, \quad (3)$$

y para régimen no-isotérmico:

$$\beta = \int k(T)dt, \quad (4)$$

k(T) es la *tasa o frecuencia de reacción*, dependiente del tiempo, t, a través de T = T(t) en las ecuaciones (3 y 4). Una *ecuación tipo Arrhenius* es adoptada para la tasa de reacción:

$$k(T) \equiv k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{1}{\tau}, \quad (5)$$

lo que implica que la dependencia de la transformación con la temperatura, en la región considerada del diagrama temperatura-tiempo, puede ser descrita por una *energía de activación efectiva global*, E_a; y k₀ representa el *factor pre-exponencial de frecuencia de reacción*. El parámetro τ representa el *tiempo característico de la transformación de fase*. Este tiempo, a su vez, está gobernado por la diferencia de composición del precipitado y la matriz, por la difusión de especies, por el tamaño de partícula, y por el campo de microesfuerzos generados [11].

En el análisis no-isotérmico, con tasa de calentamiento lineal constante, $\Phi = \frac{dT}{dt}$, la integral

de tiempo en la ecuación (4) es remplazada por una integral de temperatura, y haciendo uso de la ecuación (5) se obtiene una expresión aproximada para β, dada por:

$$\beta \cong \frac{T^2}{\Phi} \frac{R}{E_a} k = \left(\frac{T^2}{\Phi}\right) \left(\frac{Rk_0}{E_a}\right) \exp(-E_a / RT), \quad (6)$$

de esta expresión se puede determinar directamente la energía de activación efectiva global mediante la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\Phi}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T_a} + \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0} \beta_a\right) \quad (7)$$

al graficar $\ln\left(\frac{T^2}{\Phi}\right)$ en función de $\frac{1}{T_a}$, la pendiente

de la línea recta es equivalente a la energía de activación. La determinación de k₀ requiere la adopción de un modelo cinético específico β_α. Sin embargo, se propone para este trabajo un método analítico y gráfico para la determinación de β [26].

Una expresión para la tasa de transformación (para

procesos no-isotérmicos e isotérmicos) derivada a partir de las ecuaciones (2, 3 y 4), viene dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk(1-\alpha) \left[\ln(1-\alpha)^{-1} \right]^{[(n-1)/n]}, \quad (8)$$

En función del modelo analítico de KJMA-Mittemeijer descrito, este trabajo aborda la interpretación del comportamiento viscoelástico del aluminio AA6061, a partir del concepto de *tiempo característico de transformación de fases*, τ, considerando la información aportada a través del *Número de Deborah* en función de la temperatura.

2.6 Modelo viscoelástico cuasi-lineal: integral de convolución de resistividad-deformación/relajación-tiempo

El modelo cuasi-lineal propuesto por Fung [27] supone la función de relajación del esfuerzo, L, dependiente de la deformación, ε, y del tiempo, t, y es expresado de la siguiente forma: $L = L[\varepsilon(t), t]$.

Se puede establecer una analogía entre la función L y la función de la resistividad eléctrica normalizada, Ω, lo que permite obtener una expresión que relaciona fenómenos eléctricos (resistividad) con procesos mecánicos (deformación/relajación) a nivel microestructural. Esta analogía puede representarse mediante la siguiente expresión: $\Omega = \Omega[\varepsilon(t), t]$. Por otro lado, es bien sabido que la mayoría de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales son representadas a través de ecuaciones constitutivas. El fenómeno de transferencia de calor o la difusión de especies atómicas en un material sólido, generalmente, se estudia a partir de la ecuación diferencial parcial de segundo orden o ecuación de continuidad (lineal y homogénea), dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial U(x,t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

En esta expresión U representa la función de difusión dependiente de las coordenadas espacial, “x”, y temporal, “t”; “a” es una constante arbitraria. Para la solución de la ecuación (9) generalmente se emplea el *método de separación de variables* o *método de Fourier* [28], este es un método generalizado de resolución de ecuaciones en derivadas parciales. En la ecuación (9), la función U puede ser sustituida por la función de la resistividad eléctrica normalizada,

Ω , y aplicando el método de separación de variables, se puede representar la función Ω a través de la siguiente expresión:

$$\Omega = \Omega[\varepsilon(t), t] = \varphi(t)E[\varepsilon(t)] \quad (10)$$

En esta expresión $\varphi(t)$ representa la función de relajación reducida, adimensional y normalizada, dependiente exclusivamente del tiempo, t ; $E[\varepsilon(t)]$ representa la función de respuesta elástica, dependiente de la deformación/relajación, $\varepsilon(t)$. Al hacer la sustitución de (10) en (9), a través del uso del método de separación de variables [28], se obtienen soluciones generales para $\varphi(t)$ y $E[\varepsilon(t)]$, dadas por:

$$\varphi(t) = \sum_{i=0}^n (A_i e^{\pi_i t} + B_i e^{-\pi_i t}), \quad (11)$$

$$E[\varepsilon(t)] = \sum_{i=0}^n (C_i e^{\theta_i \varepsilon} + D_i e^{-\theta_i \varepsilon}), \quad (12)$$

De las expresiones (11) y (12), A_i , B_i , C_i , D_i , π_i y θ_i representan coeficientes de ajuste teórico asociados al tipo de comportamiento del material bajo estudio. Considerando etapas de deformación/relajación, para intervalos de tiempo del experimento: $0 \leq t \leq t_f$. Además, considerando relaciones cuasilineales de deformación/relajación en el tiempo, y tasas de deformación y/o relajación tensoriales, se pueden asumir expresiones para la deformación/relajación, de la forma:

$$\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon} t, \quad (13)$$

el parámetro $\dot{\varepsilon}$ es un tensor asociado a las tasas de deformación/relajación para procesos isotérmicos y no-isotérmicos [26].

En un material con comportamiento viscoelástico, cuando no se produce un cambio estructural se habla de viscoelasticidad lineal (existe una relación directa entre el esfuerzo y la deformación: relajación elástica); si se presenta un cambio estructural en el material se observará una viscoelasticidad no-lineal (no hay linealidad entre el esfuerzo y la deformación) [29]. Ha sido estudiado otro tipo de comportamiento, el cuasi-lineal, el cual describe fenómenos deformantes en los materiales, con comportamiento no-lineal, pero manteniendo características lineales [27, 30]. Kost and Narkis muestran una analogía mediante un modelo cuasi-

lineal aplicado a un polímero, interrelacionando la resistencia eléctrica con el comportamiento mecánico, expresado a través de deformaciones previas [31]. Este modelo ofrece ventajas, como: describir fenómenos de histéresis, de relajación de esfuerzos, de dependencia con la tasa de deformación, combina la dependencia del historial de la muestra con la elasticidad no-lineal [31]. Su desventaja estriba en suponer que los fenómenos deformantes o de relajación se desarrollan a una misma tasa en todas las etapas del proceso, lo que conlleva a una pérdida de precisión [32]. En otro orden de ideas, el fenómeno de difusión genera deformaciones que acompañan el proceso de transformación de fases. Las tensiones residuales inducidas son tensiones internas auto-equilibradas existentes en los materiales a temperatura uniforme y sin carga externa. Tales tensiones pueden ser de naturaleza macroscópica o microscópica, y son introducidas de muchas y diferentes maneras: (1) Un precipitado creciendo en una matriz genera un campo residual de microesfuerzos a su alrededor como consecuencia de la tensión volumétrica que se establece entre el precipitado y la matriz. (2) Si los coeficientes de expansión térmica de la partícula de segunda fase y el de la matriz son diferentes. (3) Si el coeficiente de expansión térmica del precipitado es anisotrópico dará lugar a un estado residual de microesfuerzos, entre otros ejemplos [25]. La medida de la resistividad eléctrica aporta información asociada a los procesos de transformación de fases, que provocan deformaciones anisotrópicas finitas a nivel de la microestructura, conformando relaciones de tensión y deformación no-lineal. En este trabajo se ha considerado la medida de la resistividad eléctrica no-isotérmica, a tasas de calentamiento constante, con el objeto de observar e identificar los intervalos de temperatura donde ocurren los procesos de precipitación y de transformación de fases; y medidas de resistividad isotérmica, a diferentes temperaturas, con el fin de analizar la cinética de estas transformaciones. Un modelo analítico-cuantitativo cuasi-lineal ha sido implementado a fin de describir y caracterizar las relaciones existentes entre la resistividad eléctrica, los procesos mecánicos de deformación/relajación microestructural y el tiempo; permitiendo a la vez estimar los coeficientes asociados al comportamiento de la aleación de aluminio AA6061 durante el proceso de transformación de fases. Para el tratamiento de los datos experimentales el modelo fue codificado con

un algoritmo de optimización que permitió obtener valores para estos coeficientes. La integral de convolución de resistividad–deformación/relajación–tiempo, $\Omega(\varepsilon, t)$, representa la analogía o el modelo viscoelástico cuasi-lineal considerado, y viene dado por:

$$\Omega = \Omega[\varepsilon(t), t; T] = \varphi'(t; T)E[\varepsilon(0); T] + \int_0^t \varphi'(t - \xi; T) \frac{\partial E[\varepsilon(\xi); T]}{\partial \xi} d\xi \quad (14)$$

De esta expresión, $\varphi'(t)$ representa la función de relajación reducida normalizada (la relajación es la respuesta del material en el tiempo ante una deformación impuesta o generada a nivel de la microestructura). $E[\varepsilon(t)]$ representa la función de respuesta elástica asociada a la deformación/relajación (la respuesta elástica es el esfuerzo instantáneamente generado en el espécimen cuando una deformación es impuesta o generada en el material). La solución de la integral, en la ecuación (14), considerando condiciones de frontera apropiadas y especificadas, permite obtener la expresión final para el ajuste de los datos experimentales. Por otro lado, este modelo, a pesar de ser unidimensional y no considerar la anisotropía del material, presenta una ventaja importante, y es que es posible obtener, a partir de la resistividad eléctrica, la función y los coeficientes que describen el comportamiento del material en estudio. Además, el modelo puede ser usado para predecir cambios en la resistividad eléctrica con la deformación; cambios en la resistividad eléctrica con deformaciones previas impuestas; cuantificar valores de deformación a partir de la resistividad eléctrica y el tiempo mediante operaciones matemáticas interpolantes.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Composición química de la aleación estudiada

En la Tabla 1 se reportan los resultados del análisis de composición química de la aleación de aluminio estudiada, estos son dados en porcentajes en peso y atómico. También se reportan los intervalos o banda de composición nominal (% en peso) establecidos para la aleación de aluminio AA6061 [33].

El análisis de composición confirmó que todos los elementos reportados en la Tabla 1 se encuentran

dentro de los intervalos de composición nominal establecidos para la aleación AA6061 [33]. Además, los elementos aleantes principales de la aleación estudiada son el Mg y el Si. Por otro lado, se encontró que la razón Mg/Si, considerada en porcentaje atómico, % atómico, resultó ser: Mg/Si = 0,9178/0,5354 = 1,71; este valor es indicativo de un ligero exceso de silicio con respecto al magnesio, esta aseveración deriva de la relación estequiométrica 2:1 del compuesto siliciuro de magnesio, Mg₂Si, como fase secundaria principal en el sistema Al-Mg-Si, cuya razón de acuerdo a la relación estequiométrica es: Mg/Si = 1,73. Esta aleación en adelante se denominará aleación de aluminio AA6061 estudiada o aluminio AA6061 estudiado.

3.2 Resistividad eléctrica: transformación de fases y microestructura

En la Figura 1A se representa el gráfico con la curva de la resistividad eléctrica no-isotérmica generada a una tasa de calentamiento de 1°C/min., desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 °C, para una muestra de aluminio AA6061 bajo estado de solubilización. En la Figura 1B se representa el gráfico con la curva de la resistividad eléctrica normalizada a su máximo valor correspondiente a la curva dada en la Figura 1A. La normalización de esta curva se efectuó considerando una curva linealizada de la resistividad dada para un aluminio de alta pureza como referencial (no presentado), con base en OCHOA-M. y colaboradores [34]. El gráfico con la curva normalizada mejora la percepción visual de los cambios experimentados por la resistividad, y contribuye a flexibilizar el proceso iterativo de cálculos durante la ejecución de algoritmos de optimización. Los gráficos para otras tasas de calentamiento (no presentados) muestran comportamientos similares en comparación con la curva de la Figura 1A, éstos han sido reportados por OCHOA-M. [26].

Tabla 1. Composición química de la aleación de aluminio estudiada (porcentajes en peso y atómico).

Elemento	Aleación estudiada (% en peso)	Aleación estudiada (% atómico)	Intervalos de composición nominal establecidos para los aleantes en la aleación de aluminio AA6061 [33].
Mg	0,8249	0,9178	0,8 – 1,2
Si	0,5560	0,5354	0,4 – 0,8
Fe	0,1860	0,0901	0,7 (máx.)
Cu	0,1750	0,0745	0,15 – 0,4
Cr	0,0686	0,0357	0,04 – 0,35
Mn	0,0121	0,0060	0,15 (máx.)
Ti	0,0062	0,0035	0,15 (máx.)
Zn	0,0028	0,0012	0,25 (máx.)
Otros	0,0699	0,0110	-
Balance de aluminio	98,0985	98,3248	98

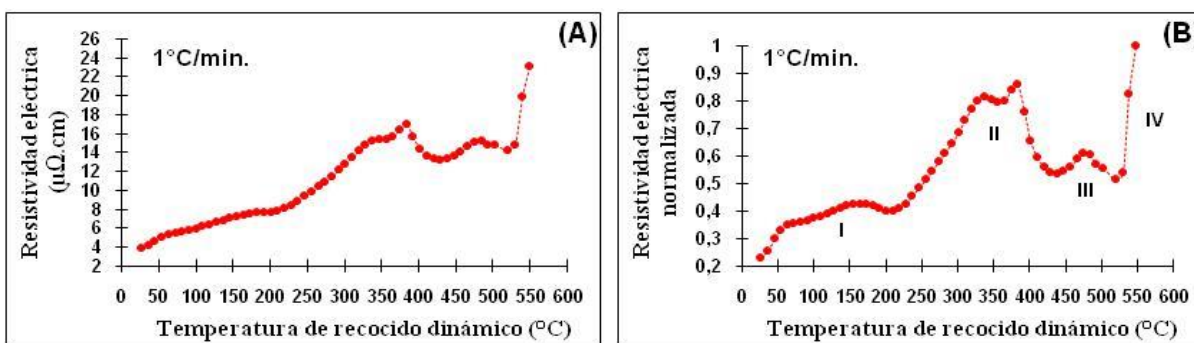


Figura 1. Aleación de aluminio AA6061 en estado solubilizado. (A) Resistividad eléctrica en función de la temperatura dinámica (proceso no-isotérmico), a una tasa de calentamiento de 1 °C/min. (B) Curva de resistividad eléctrica normalizada a su máximo valor correspondiente a la curva de la Figura 1A. (Imágenes reproducidas con permiso de Rev. LatinAm. Metal. Mat., y Acta Microscopica [21, 35]).

La curva de resistividad muestra un comportamiento no-lineal, presentando fluctuaciones con picos de diferentes anchos y alturas, estas fluctuaciones de la resistividad están asociadas directamente a la presencia de los elementos aleantes e impurezas, y las fases secundarias formadas y en transformación, y contribuyen significativamente a romper el comportamiento lineal de esta propiedad física. Esta curva mostró cuatro (4) regiones de transformación de fases muy bien definidas. La implementación del modelo de KJMA-Mittemeijer, aplicado a procesos no-isotérmicos, permitió la determinación de los parámetros de activación de estas transformaciones, energía de activación efectiva global y factor frecuencia, mediante la aplicación de la ecuación (7) y métodos gráficos [20, 26]. La región I forma una pequeña meseta comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 190 °C, con energías de activación, E_a^I , comprendidas entre 20 y 60

kJ/mol (0,22 y 0,66 eV/at), estos valores de energías concuerdan con las energías de formación de las mono-vacancias del orden de 0,75 eV, con la energía enlazante para las di-vacancias del orden de 0,2 eV, a su vez la energía de activación para la difusión es reportada en el intervalo de 0,35 - 0,77 eV, con 0,66 eV como el valor más probable para las mono-vacancias y 0,5 eV para las di-vacancias [36-37]. El origen de esta meseta se puede atribuir a la reubicación de los átomos de soluto bajo la influencia de la tensión eléctrica aplicada y al aumento paulatino de la temperatura; en esta región se observa un máximo alrededor de los 150 °C. Considerándose a su vez como los primeros eventos de nucleación. La región II muestra un alto y ancho pico entre, aproximadamente, 220 y 420 °C, con energías de activación, E_a^{II} , entre 90 y 120 kJ/mol (0,99 y 1,32 eV/at), estos valores de energía concuerdan con las energías de activación para la

difusión de Mg en Al en el intervalo de 0,92 – 1,66 eV; y con las energías de activación para la difusión de Si en Al situados en el intervalo de 1,27 – 1,65 eV [36-37]. Este pico alcanza un máximo alrededor de los 350 °C (Kê encontró un alto y ancho pico de fricción interna con un máximo alrededor de los 300 °C en aluminio policristalino de alta pureza [38]). Tanto la altura como el ancho de este pico son proporcionales a la concentración de soluto, inicialmente en solución sólida. En la región III, entre 420 y 520 °C, se observa un pico a, aproximadamente, 475 °C, con una energía de

activación, E_a^{III} , entre 400 y 470 kJ/mol (4,40 y 5,17 eV/at). A temperaturas mayores a 525 °C (región IV) se acelera el proceso de redisolución de precipitados [21]. A continuación, en la Figura 2 se muestran imágenes de MET correspondientes a la aleación de aluminio AA6061 en estado solubilizado, y posteriormente envejecidos artificialmente a las temperaturas de: (A) 85 °C, (B) 250 °C, (C) 425 °C y (D) 475 °C., a su vez se corresponden con las regiones I, II y III:

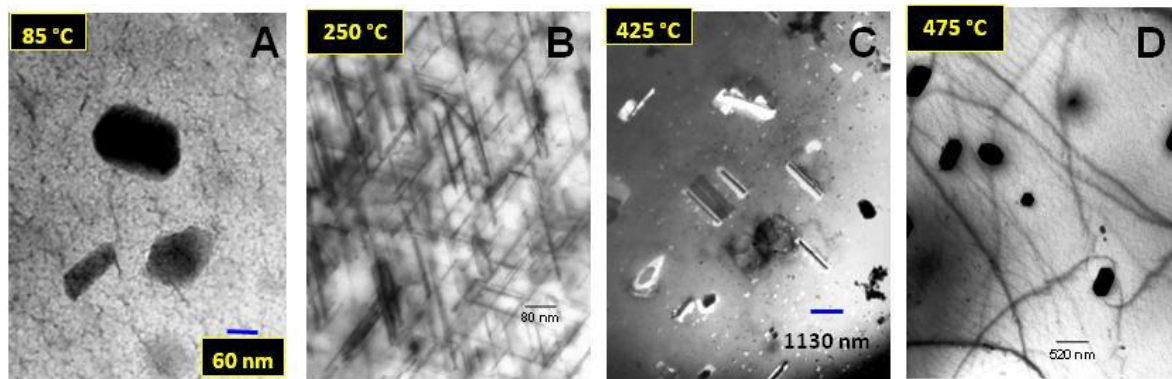


Figura 2. Imágenes de MET de la aleación de aluminio AA6061. (A): 85 °C (I). (B): 250 °C (II). (C): 425 °C (III). (D): 475 °C (III). (reproducción con permiso de Rev. LatinAm. Metal. Mat., y Acta Microscopica [21, 26, 35]).

En la Figura 2A se observan, en primer plano, nanoprecipitados intermetálicos, con tamaños alrededor de los 100 nm, y corresponden a fases intermetálicas constitutivas a base de Fe o de Cu, tales como: Fe-Si, Al-Cu, Al-Fe, Al-Fe-Si, Al-Mg-Si-Cu, Al-Mg-Si-Fe, entre otras, y en correspondencia con los porcentajes de composición de la aleación; estos nanoprecipitados presentan altos puntos de fusión como resultado del proceso de colada [20, 26]. En esta imagen también se aprecia una atmósfera, a nivel de la matriz, de diminutos precipitados nanométricos en formación en correspondencia con el abundante conglomerado de $\alpha_{Al} + (Mg-Si)$ reportado por microanálisis de espectroscopía EDX [20, 26], la morfología de estos precipitados no está bien definida, y su distribución es muy densa; además, se observan conglomerados de dislocaciones. En la Figura 2B la imagen muestra una matriz de aluminio cargada con una gran población de precipitados con morfología acicular, y tamaños del orden de los 250 nm, estos precipitados aciculares, de acuerdo a su tamaño, corresponden a las fases metaestables β'' y

β' [20, 26]. La Figura 2C muestra la imagen donde se aprecian grandes precipitados distribuidos a nivel de la matriz, con morfología cilíndrica altamente definida, y con tamaños mayores a los 1000 nm, este tipo de precipitado corresponde a la fase en equilibrio estequiométrico β del intermetálico siliciuro de magnesio (Mg_2Si), cuyo origen y morfología deriva de las sucesivas transformaciones de las agujas β'' a β' [20, 26]. La presencia de precipitados o fases en estado de equilibrio termodinámico y estequiométrico explicaría la presencia del pico en la curva de resistividad eléctrica en la región III (Figura 1). En la Figura 2D se observan grandes precipitados de diferentes morfologías y tamaños distribuidos, algunos penetrando la matriz, y correspondientes a la fase β ; además se aprecian líneas curvas entrecruzándose en varias direcciones que posiblemente correspondan a contornos que se presentan cuando se producen oscilaciones en la intensidad del haz de electrones como función del ángulo que forma el cristal con el haz, lo que da lugar a las franjas oscuras observadas

en las imágenes de campo claro, conocidas como “contornos por curvatura de la muestra” [20, 26].

La Figura 3A muestra una imagen de MEB y espectros EDX para la aleación AA6061 envejecida a 85 °C, y la Tabla 2A presenta los resultados cualitativos y cuantitativos dados por los espectros para los puntos analizados. También, en la Figura 3B

se muestra una imagen de MEB y espectros EDX para la aleación AA6061 envejecida a 235 °C, y la Tabla 2B presenta los resultados cualitativos y cuantitativos dados por los espectros para los puntos analizados.

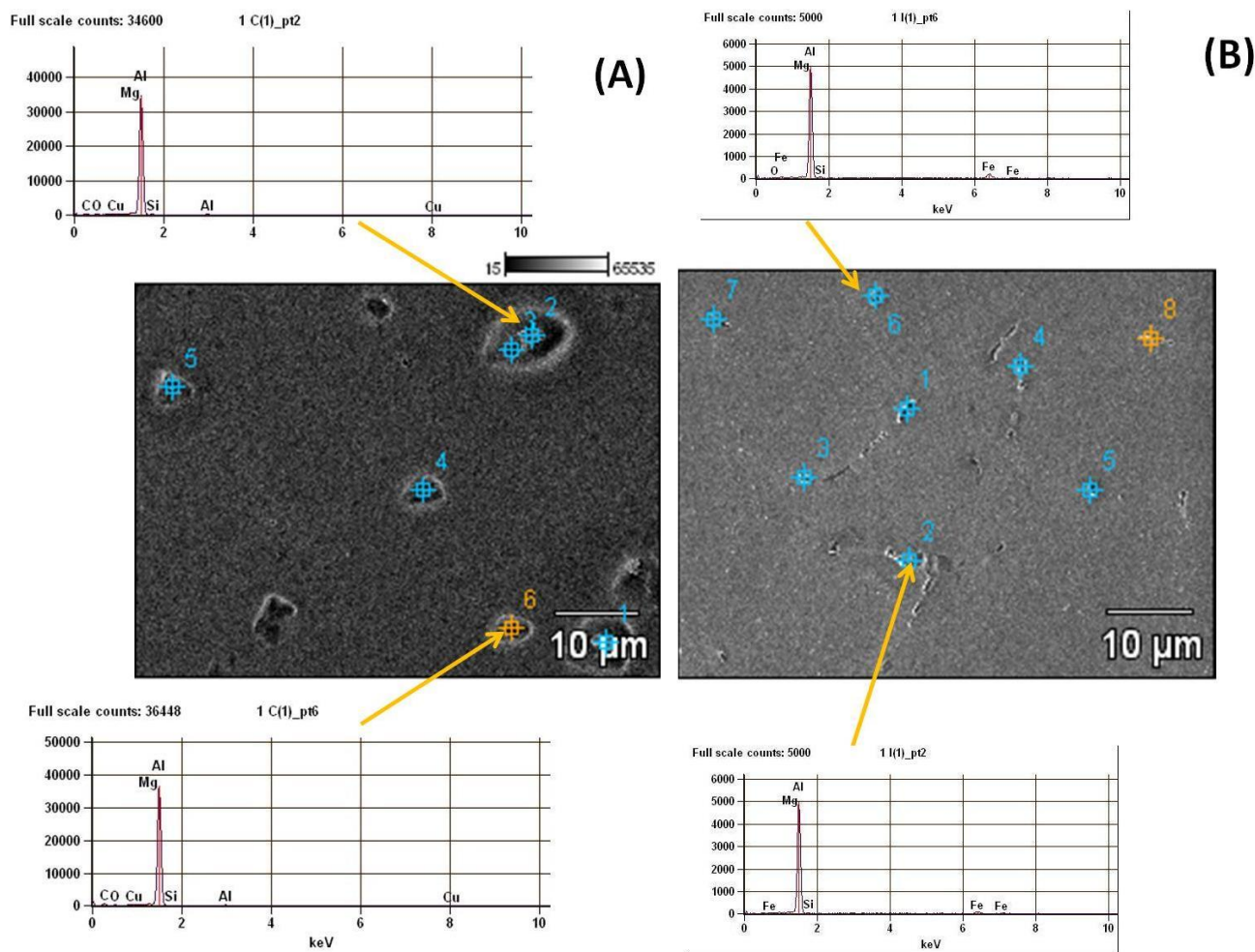


Figura 3. Imágenes de MEB de electrones secundarios (magnificación x2000) de la aleación de aluminio AA6061: (A) Aleación envejecida a 85 °C. También se muestran espectros EDX del análisis puntual para algunas de las regiones seleccionadas (puntos 2 y 6). (B) Aleación envejecida a 235 °C. También se muestran espectros EDX del análisis puntual para algunas de las regiones seleccionadas (puntos 2 y 6).

Tabla 2A. Aleación de aluminio AA6061 en estado envejecido a 85 °C. Composición correspondiente al análisis puntual representado por los espectros EDX (línea K excitada), porcentaje en peso (%) y porcentaje de error ($\pm \sigma$). Puntos seleccionados en la muestra de la aleación AA6061 mostrada en la Figura 3A.

PUNTOS SELECCIONADOS	Al-K	Mg-K	Si-K	Fe-K	Cu-K
M85_punto1	97,49 \pm 0,39	1,85 \pm 0,03	0,66 \pm 0,03		
M85_punto2	97,29 \pm 0,38	1,87 \pm 0,03	0,79 \pm 0,03		0,06 \pm 0,07
M85_punto3	97,63 \pm 0,38	1,84 \pm 0,03	0,52 \pm 0,03		
M85_punto4	97,98 \pm 0,38	1,76 \pm 0,03	0,26 \pm 0,02		
M85_punto5	98,05 \pm 0,38	1,72 \pm 0,02	0,24 \pm 0,02		
M85_punto6	97,66 \pm 0,38	1,75 \pm 0,02	0,28 \pm 0,02		0,32 \pm 0,06

Tabla 2B. Aleación de aluminio AA6061 en estado envejecido a 235 °C. Composición correspondiente al análisis puntual representado por los espectros EDX (línea K excitada), porcentaje en peso (%) y porcentaje de error ($\pm \sigma$). Puntos seleccionados en la muestra de la aleación AA6061 mostrada en la Figura 3B.

PUNTOS SELECCIONADOS	Al-K	Mg-K	Si-K	Fe-K	Cu-K
M235_punto1	90,35 \pm 0,52	1,85 \pm 0,06	0,88 \pm 0,08	6,92 \pm 0,27	
M235_punto2	89,64 \pm 0,52	1,76 \pm 0,06	0,97 \pm 0,08	7,63 \pm 0,28	
M235_punto3	84,35 \pm 0,49	1,82 \pm 0,06	1,43 \pm 0,08	12,40 \pm 0,33	
M235_punto4	97,23 \pm 0,56	1,97 \pm 0,07	0,80 \pm 0,08		
M235_punto5	91,16 \pm 0,52	1,86 \pm 0,06	1,34 \pm 0,09	5,63 \pm 0,26	
M235_punto6	79,84 \pm 0,47	1,61 \pm 0,06	1,63 \pm 0,08	16,92 \pm 0,36	
M235_punto7	97,14 \pm 0,56	2,04 \pm 0,07	0,82 \pm 0,08		
M235_punto8	96,09 \pm 0,55	1,91 \pm 0,06		1,99 \pm 0,17	

La Figura 4(A y B) muestra los gráficos con las curvas de la resistividad eléctrica, obtenidas en régimen isotérmico, en función del tiempo de recocido estático *in situ* de la aleación AA6061 en estado solubilizado, para las temperaturas indicadas de: (A): 85, 120, 150 y 175, °C, y (B): 200, 225 y 250 °C. Estos datos (Figura 4) son normalizados y resultan en los gráficos de la Figura 5(A y B), donde se muestran las curvas de la resistividad eléctrica normalizada a su valor máximo, para las mismas temperaturas de recocido indicadas. Otras curvas fueron obtenidas a otras temperaturas de recocido *in situ* y presentan comportamientos similares y no son presentadas para simplificar y evidenciar las temperaturas más importantes que fueron seleccionadas. El proceso de normalización de las curvas de la resistividad se realiza, por un lado, para tener una mejor percepción visual de los cambios experimentados por la resistividad; y por otro lado, con la finalidad de flexibilizar el proceso iterativo de cálculos durante la ejecución de los algoritmos de optimización, tanto para las funciones derivadas,

como durante el ajuste de las funciones de relajación y la aplicación del modelo.

Se ha observado que existe gran concordancia entre los valores de resistividad alcanzados por las curvas de la Figura 4(A y B) con los valores de resistividad alcanzados por la curva de la resistividad no-isotérmica mostrada en la Figura 1A. Por otro lado, de la Figura 4A se observa que la resistividad a 85 °C inicialmente presenta un leve y monótono aumento, para luego permanecer estacionaria una vez alcanzado el estado estacionario, hasta el final del experimento. A 120, 150 y 175 °C la resistividad, para las primeras cuatro horas (4 h), muestra una leve y monótona disminución para luego mantenerse en estado estacionario hasta el final del experimento. La resistividad a 200 °C muestra, desde las primeras diez horas (10 h), un repunte un tanto exponencial de aproximadamente 2 $\mu\Omega\text{cm}$, para luego mantenerse estacionaria, hasta el final del experimento. Las curvas a 225 y 250 °C experimentan leves variaciones. Por otro lado, las curvas a las temperaturas de 200, 225 y 250 °C, coincidencialmente, tienden a converger a

aproximadamente el mismo valor de resistividad a partir de las once horas (11 h) de recocido. Las curvas a las temperaturas de 85, 200 y 225 °C expresan un proceso de ascenso de la resistividad

(Figura 5A), mientras que las curvas a las temperaturas de 120, 150, 175 y 250 °C expresan un proceso de descenso de la resistividad (Figura 5B), éstas últimas muestran cierto paralelismo entre sí.

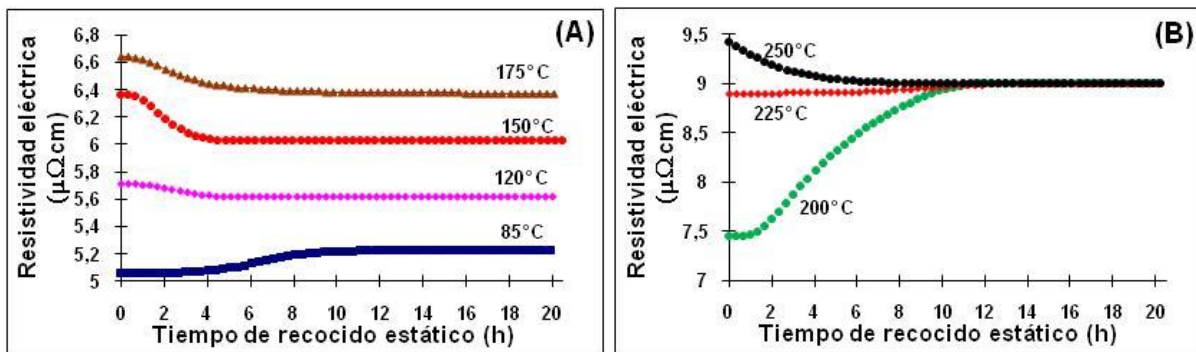


Figura 4. Resistividad eléctrica en función del tiempo de recocido en muestras de aluminio AA6061. (A): 85, 120, 150 y 175 °C. (B): 200, 225 y 250 °C.

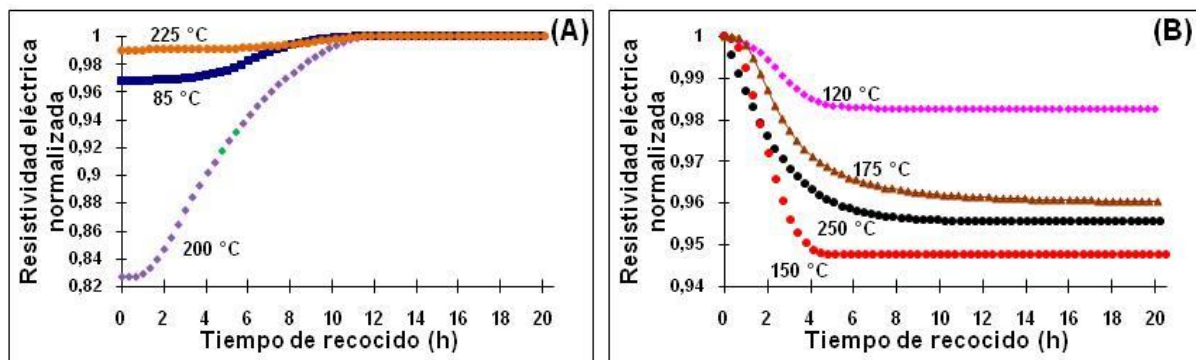


Figura 5. Resistividad eléctrica isotérmica normalizada en función del tiempo de recocido. (A) Curvas en ascenso: 85, 200 y 225 °C. (B) Curvas en descenso: 120, 150, 175 y 250 °C.

También se ha observado que las curvas de la resistividad normalizada (en descenso) obtenidas en este trabajo muestran un fuerte paralelismo con las curvas de resistencia eléctrica normalizada para la aleación Al-12.5%Si-1%Mg obtenidas por Tawfik et al. [36], a las temperaturas de 120, 150 y 175 °C.

3.2.1 Etapas en los procesos de deformación y relajación

El fenómeno de difusión, como proceso de transporte de masa, induce térmicamente transformaciones de fase en las aleaciones de aluminio, estas transformaciones a su vez generan microesfuerzos que provocan microdeformaciones. Las microdeformaciones producen tensiones internas que se auto-equilibran a temperatura uniforme y sin

carga externa. Tales tensiones son de naturaleza microscópica y pueden provocar fractura de las partículas de las fases secundarias [25]. La Figura 6A muestra una imagen de MET de campo claro correspondiente a la aleación de aluminio AA6061 recocida a 120 °C, en la imagen se aprecia un límite de grano conteniendo de un precipitado posiblemente fracturado. La Figura 6B muestra el patrón de difracción correspondiente al precipitado ubicado en la intercara matriz-borde de grano (señalado por la flecha en la Figura 6A), de acuerdo al análisis e indexado corresponde al compuesto FeSi con un eje de zona en la dirección $[01\bar{3}]$. El precipitado creciendo en la matriz genera un campo residual de microesfuerzos a su alrededor como consecuencia de la tensión volumétrica que se establece con la matriz,

o, tal vez, la fractura se produjo debido a la disparidad de coeficientes de expansión térmica entre el precipitado y la matriz.

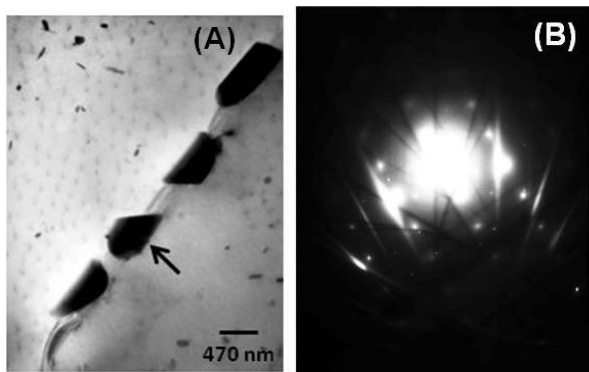


Figura 6. Aleación de aluminio AA6061 envejecida artificialmente a 120 °C. (A) Imagen de MET en campo claro, se aprecian precipitados en un límite de grano. La disparidad de coeficientes de expansión térmica y la tensión volumétrica entre el precipitado y la matriz genera tensiones que posiblemente provocaron la fractura del

precipitado. (B) Patrón de difracción correspondiente al precipitado ubicado en la intercara matriz-borde de grano (señalado por la flecha en la Figura 6A), de acuerdo al indexado corresponde al compuesto FeSi con un eje de zona en la dirección [013̄].

Para este apartado se determinó la tasa de la resistividad eléctrica normalizada considerando la derivada, $d\rho/dt$, de las curvas de resistividad mostradas en la Figura 5(A y B), a partir de esta derivación resultaron los gráficos que se muestran en la Figura 7(A y B), el análisis de estos gráficos permitió establecer etapas aproximadas de deformación o de relajación, indicadas en dichos gráficos, estas etapas se presentan durante los procesos de transformación de fases, a las temperaturas consideradas. A continuación, en la Figura 7, se muestran algunos de los gráficos obtenidos (las líneas continuas representan ajustes polinómicos):

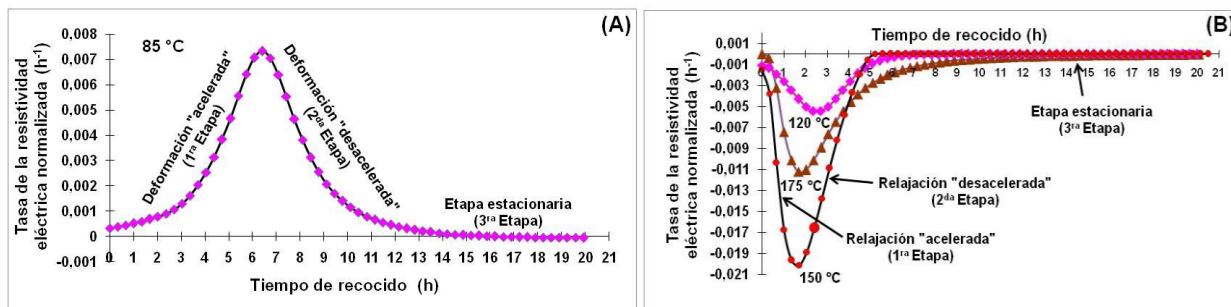


Figura 7. Tasa de la resistividad eléctrica normalizada, $d\rho/dt$, en función del tiempo de recocido, a las temperaturas indicadas. (A): Fenómeno de deformación. (B) Fenómeno de relajación. En todas las curvas se aprecian tres etapas: aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Las líneas continuas representan ajustes polinómicos.

La ventaja de este tipo de gráfico es que permite observar, y a su vez confirmar, que los procesos de deformación y relajación, asociados a las vibraciones de la red [39], medidos indirectamente a través de la resistividad eléctrica (Figura 4), se desarrollan en varias etapas y a diferentes tasas. En todas las curvas (Figura 7) se aprecian tres etapas: aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Este desarrollo permite además fijar condiciones adecuadas de frontera, procurando, de esta manera, dar fortaleza en la precisión de aplicación del modelo reológico a implementar, a continuación.

3.3 El Número de Deborah

3.3.1 Aproximación macroestructural: tiempo característico de deformación o de relajación, λ .

La Figura 8(A y B) muestra los gráficos que representan el comportamiento del Número de Deborah (D_e) obtenido a partir de la ecuación (1) empleando los tiempos reológicos o característicos para los procesos de deformación, relajación y estacionariedad, λ ($\lambda \equiv \delta$, ecuación 1), en función de la temperatura de recocido estático (además se consideran puntos experimentales para otras temperaturas no presentadas por razones de simplificación). El gráfico de la Figura 8A muestra las curvas correspondientes a la etapa de

aceleramiento (1^{ra} etapa), desaceleramiento (2^{da} etapa), y la etapa combinada (suma aritmética de las curvas de aceleramiento y desaceleramiento, equivalente a la finalización de la transformación), estas etapas están indicadas en los gráficos de la Figura 7(A y B). El gráfico de la Figura 8B muestra la curva correspondiente a la etapa estacionaria (3^{ra}

etapa), esta etapa también es indicada en los gráficos de la Figura 7(A y B). En los gráficos mostrados en la Figura 8(A y B) las líneas continuas y la línea a trazos, que unen los puntos experimentales, representan ajustes polinómicos que indican las tendencias seguidas.

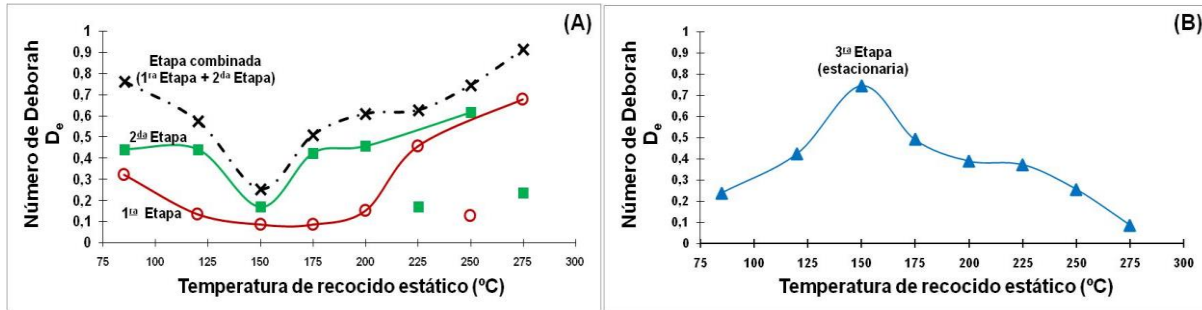


Figura 8. Número de Deborah, $D_e(T)$, para las diferentes etapas del proceso, en función de la temperatura de recocido estático, para tiempos reológicos o tiempos característicos de deformación y relajación, λ . (A): aceleramiento (1ra etapa) y de desaceleramiento (2da etapa). (B): estacionariedad (3ra etapa).

Las etapas de aceleración y desaceleración, en la tasa de la resistividad, están vinculadas directamente con la transformación de fase en particular, y la suma aritmética de estas dos etapas, o etapa combinada, pone punto final a la transformación considerada, dada a un intervalo de temperatura particular. Considerando el gráfico de la Figura 8A, se observa que, en primer lugar, las tres curvas (aceleramiento y desaceleramiento, y combinada) muestran un comportamiento paralelo entre sí. En segundo lugar, las tres curvas, a las temperaturas de 85, 120 y 150 °C, experimentan un decrecimiento un tanto exponencial, es decir, el Número de Deborah decrece entorno al intervalo $0,085 \leq D_e \leq 0,760$, este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un ablandamiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, de acuerdo a este intervalo de valores, se pasa de un estado viscoelástico a un estado viscoso. En tercer lugar, las tres curvas, a partir de los 150 °C hasta 275 °C, experimentan un crecimiento un tanto exponencial, el Número de Deborah crece entorno al intervalo $0,085 \leq D_e \leq 0,920$, este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un endurecimiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, el caso contrario al anterior, se pasa de un estado viscoso a un estado viscoelástico. Finalmente, las tres curvas registran un mínimo de

ablandamiento alrededor de la temperatura de 150 °C. La curva de aceleramiento presenta los valores menores de D_e ; la curva de desaceleramiento presenta los valores intermedios de D_e ; y al finalizar el proceso de transformación, representado por la curva combinada, se obtienen los valores mayores de D_e , la aleación de aluminio AA6061, finalizado el proceso de transformación, se endurece. Considerando el gráfico de la Figura 8B, se observa que la curva que representa la etapa estacionaria, a las temperaturas de 85, 120 y 150 °C, experimenta un crecimiento un tanto exponencial, el Número de Deborah crece entorno al intervalo $0,24 \leq D_e \leq 0,75$, este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un endurecimiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, de acuerdo a este intervalo de valores de D_e , se pasa de un estado viscoso a un estado viscoelástico. Por otro lado, la curva, a partir de los 150 °C hasta 275 °C, experimenta un decrecimiento un tanto exponencial, el Número de Deborah decrece entorno al intervalo $0,085 \leq D_e \leq 0,75$, este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un ablandamiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, el caso contrario al anterior, se pasa de un estado viscoelástico a un estado viscoso. Este ablandamiento es producto del largo periodo de calentamiento ($t_{exp} = 20,5$ h), y al aumento de la

temperatura, a que ha sido sometida la aleación AA6061, de allí el decrecimiento continuo experimentado por el valor de D_e . Finalmente, las curvas que describen el comportamiento del Número de Deborah (D_e) muestran un punto de inflexión alrededor de 150 °C. Para esta temperatura se observa que durante la transformación se tiene $0,085 \leq D_e \leq 0,260$ (ablandamiento), mientras que después de la transformación $D_e = 0,75$ (endurecimiento). Esta situación de tránsito de un estado de ablandamiento durante la transformación (estado viscoso) a un estado de endurecimiento después de la transformación (estado viscoelástico) invita a considerar la temperatura de 150 °C como un referencial tecnológico para procesos de endurecimiento de estas aleaciones de aluminio. La interpretación de las distintas etapas (Figuras 7 y 8) a través del modelo reológico de Reiner representado a través del Número de Deborah nos indica que el aluminio estudiado muestra un comportamiento viscoelástico a las temperaturas consideradas. Ciertamente, ha sido demostrado que en el aluminio, y en los metales en general, los límites de grano se comportan como cementos viscosos [10, 40-45]. La Figura 9 muestra una imagen de microscopía óptica (MO) correspondiente al aluminio AA6061 (EEE), en donde se pueden apreciar detalladamente los límites de grano. El comportamiento viscoelástico de la aleación de aluminio estudiada pudiera aproximarse a la imagen (Figura 9) donde los bordes de grano aparentan un cemento viscoso.

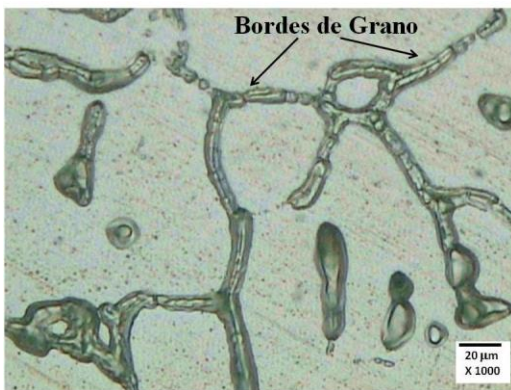


Figura 9. Imagen de MO de una muestra de la aleación de aluminio AA6061 (EEE). Se aprecian los límites de grano aparentando un cemento viscoso.

3.3.2 Aproximación microestructural: tiempo característico de transformación de fases, τ .

3.3.2.1 Fracción transformada y tasa de transformación

Para la obtención de la fracción transformada, α , se emplea una expresión derivada a partir de modelos de difusión [24-25, 46-47], y viene dada por:

$$\alpha = \frac{\rho_{(t)} - \rho_o}{\rho_\infty - \rho_o} \equiv \frac{APP_0^t}{ATP_0^\infty} \text{ con } 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (15)$$

Donde $\rho_{(t)}$ representa la resistividad eléctrica medida durante el curso de la transformación, $\rho_{(o)}$ y $\rho_{(\infty)}$ corresponden a los valores al inicio y final de la transformación, respectivamente. APP_0^t y ATP_0^∞ representan las áreas parcial y total del pico, respectivamente. Para el análisis no-isotérmico se emplean expresiones similares. La Figura 10(A y B) muestra los gráficos de la fracción transformada, α , en función del tiempo de recocido, a las temperaturas indicadas. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

Cada curva de la fracción transformada, α , de la Figura 10(A y B), es derivada respecto al tiempo, y resulta en los gráficos de la Figura 11(A y B), que representan los gráficos de la tasa de transformación, $d\alpha/dt$, en función del tiempo de recocido, a las mismas temperaturas indicadas. En ambos gráficos (Figura 11) las líneas continuas que unen los puntos experimentales representan ajustes polinómicos.

En función de los gráficos de la Figura 10(A y B) y la Figura 11(A y B), una operación de transposición del eje de la fracción transformada, α , en la Figura 10, previa interpolación, al eje del tiempo de recocido (eje de las abscisas) en la Figura 11, resulta en la obtención de un nuevo gráfico dado por la tasa de transformación, $d\alpha/dt$, en función de la fracción transformada, α , este nuevo gráfico se muestra en la Figura 12(A y B) para los puntos experimentales, con las temperaturas indicadas.

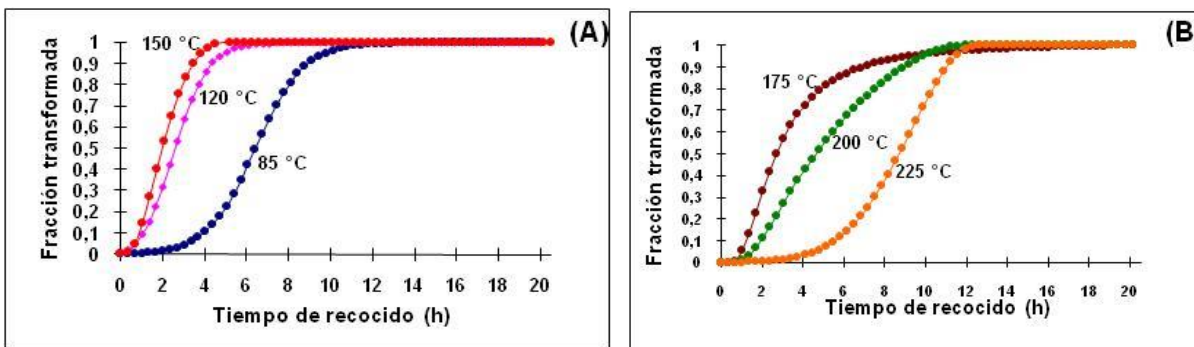


Figura 10. Comportamiento de la fracción transformada, α , en función del tiempo de recocido, a las temperaturas de: (A): 85, 120 y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

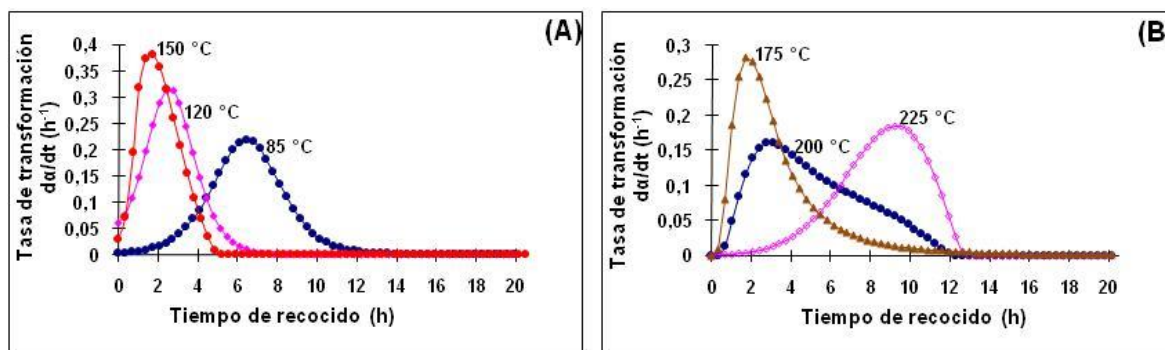


Figura 11. Comportamiento de la tasa de transformación en función del tiempo de recocido, a las temperaturas de: (A): 85, 120 y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

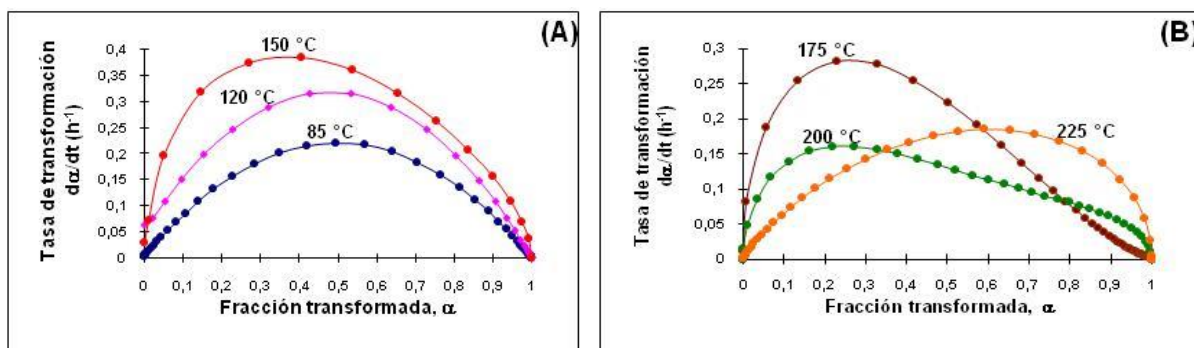


Figura 12. Comportamiento de la tasa de transformación, $d\alpha/dt$, en función de la fracción transformada, α , en el recocido estático: (A): 85, 120, y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

A partir de las Figuras 10 y 12, y considerando el significado de las ecuaciones 2 y 8, se observa que: las curvas a 85, 120 y 150 °C muestran un perfil sigmoidal, este tipo de comportamiento indica que los mecanismos de reacción dominantes son debidos a la nucleación instantánea y aleatoria y el crecimiento tridimensional del núcleo al inicio y

bidimensional posteriormente. Las curvas a 175 y 200 °C muestran un perfil desacelerado, esto indica que las reacciones a estas temperaturas son gobernadas por mecanismos de difusión, por reacciones controladas por intercaras y por reacciones instantáneas de nucleación y crecimiento.

La curva a 225 °C muestra un perfil sigmoidal desacelerado y retardado [48-51].

3.3.2.2 Modelo de KJMA-Mittemeijer

El análisis de la cinética a partir de los gráficos experimentales, tasa de transformación, $d\alpha/dt$, en

función de la fracción transformada, α , mostrados en la Figura 12, se ha implementado mediante el uso de la ecuación (8). La Figura 13(A y B) muestra los gráficos experimentales de la tasa de transformación en función de la fracción transformada, y sus respectivos ajustes teóricos (ecuación 8), a las temperaturas indicadas.

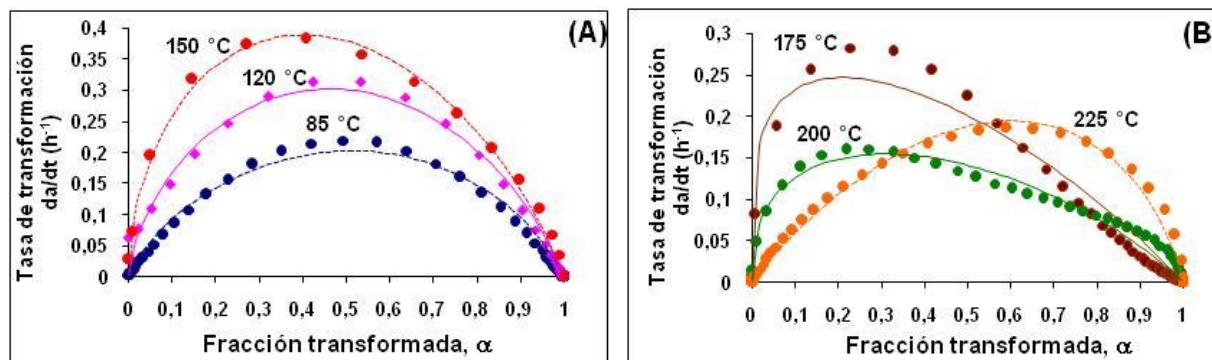


Figura 13. Puntos experimentales y líneas de ajuste teórico de la tasa de transformación, $d\alpha/dt$, en función de la fracción transformada, α , a: (A): 85, 120 y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C.

Tabla 3. Parámetros cinéticos, n y k , obtenidos a partir de la tasa de transformación y la fracción transformada. El parámetro τ representa el tiempo característico de transformación de fases.

T (°C)	n	k (h ⁻¹)	χ^2	r ²	$\tau = 1/k$ (h)
85	3,8224	0,1406	5,0E-5	0,9997	7,1124
120	2,2731	0,3293	2,0E-5	0,9997	3,0367
150	2,2086	0,4232	1,0E-5	0,9999	2,3629
175	1,5153	0,2718	7,4E-5	0,9914	3,6792
200	1,9165	0,1753	1,4E-5	0,9989	5,7045
225	4,6595	0,1071	1,0E-4	0,9995	9,3371
250	1,1605	0,3932	4,4E-6	0,9999	2,5432
275	10,8917	0,0704	1,6E-4	0,9991	14,2045
300	3,9073	0,0651	5,1E-3	0,9492	15,3610

La implementación y aplicación de la ecuación (8) a los puntos experimentales en los gráficos de la Figura 12(A y B), a las temperaturas indicadas, mediante un programa computacional de ajuste y optimización (programa de computador Microcal Origin versión 6), permite obtener los parámetros de ajuste, n y k , y con ello las líneas del ajuste teórico a los puntos experimentales, tal como se muestra en la Figura 13(A y B). La Tabla 3 presenta los valores obtenidos para los parámetros cinéticos, n y k , y sus respectivos estadísticos χ^2 (ji o chi cuadrado: bondad del ajuste), y r^2 (coeficiente de correlación lineal al cuadrado). Evaluar la bondad del ajuste es ver en qué medida se ajustan los datos observados a una

distribución teórica esperada. χ^2 contrasta las frecuencias observadas con las teóricas. El ajuste será más “bondadoso” en la medida en que χ^2 muestre valores tendientes a cero, para este caso χ^2 : 10^{-2} a 10^{-6} . Para r^2 , el ajuste será más correlacionado en la medida en que r^2 se acerque al valor de la unidad, para este caso r^2 : 0,9492 a 0,9999. Estos valores indican una buena y “bondadosa” correlación entre los valores experimentales y el modelo aplicado. También, en la Tabla 3 se muestra el parámetro τ , que representa el tiempo característico de transformación de fases.

El parámetro tasa de reacción, $k(T)$, en la Teoría Cinética, involucra la frecuencia a la cual los átomos

alcanzan el estado activado [52]. Los valores de $k(T)$, obtenidos de los ajustes a las curvas tasa de transformación en función de la fracción transformada, y fracción transformada en función del tiempo, muestran que este parámetro presenta un comportamiento oscilatorio amortiguado en el intervalo de temperaturas que va desde los 85 hasta los 300 °C, presentando un máximo a los 150 °C. A través del parámetro $k(T)$, mediante el empleo de la ecuación (5) y métodos gráficos, se puede determinar la energía de activación efectiva global del proceso, E_a , y el factor pre-exponencial de frecuencia de la tasa de reacción, k_0 , en un intervalo de temperaturas considerado. En este caso se obtuvo, para el intervalo de 85 a 150 °C, un valor de 22 kJ/mol (0,24 eV/at),

correspondiente al obtenido para E_a^I : 20–60 kJ/mol; y un valor para k_0 de $\cong 7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. En el intervalo de 225 a 250 °C el valor obtenido fue de 113 kJ/mol (1,22 eV/at), en correspondencia al obtenido para E_a^{II} : 90–120 kJ/mol; y para $k_0 \cong 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Estos valores de energía de activación efectiva global son coincidentes con los obtenidos por otros autores [36–37]. La Figura 14 (A y B) muestra los gráficos que representan el comportamiento del Número de Deborah, D_e , en función de la temperatura de recocido (curva atomística), obtenido a partir del tiempo característico de transformación de fases, τ ($\tau \equiv \delta$, ecuación 1) dado en la Tabla 3.

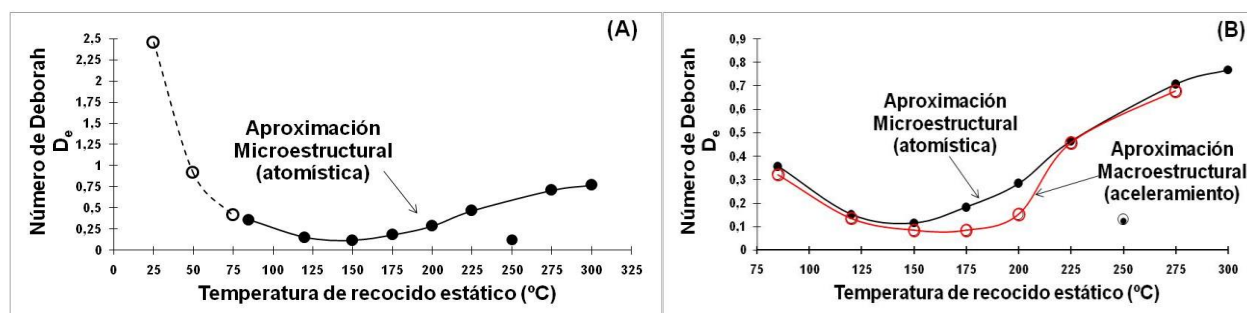


Figura 14. (A): Comportamiento del Número de Deborah en función de la temperatura de recocido estático obtenido a partir del “tiempo característico de transformación de fases, τ ” (Aproximación Microestructural, atomística). La curva a trazos representa una extensión a otras temperaturas a partir de la aplicación de la expresión que involucra la tasa de nucleación heterogénea. (B): Aproximaciones Microestructural y Macroestructural (aceleramiento, 1^{ra} etapa).

De acuerdo a esta curva, en la aproximación atomística, a nivel de la microestructura la mayor fluidez, en el contexto de Reiner [19], se presenta en el intervalo de temperaturas de 85 a 200 °C, con un máximo de difusión (máxima tasa de reacción) alrededor de los 150 °C. A partir de 200 °C se observa que el proceso de difusión de especies atómicas disminuye aceleradamente. La curva a trazos en la Figura 14A representa una extensión a otras temperaturas a partir de la aplicación de las expresiones (16) y (17) que involucran la tasa de nucleación heterogénea. Por otro lado, la curva que representa la etapa de aceleramiento (se muestra en la Figura 14B) exhibe un fuerte paralelismo y solapamiento con la curva atomística (Figura 14B), esto indica que “el tiempo característico de transformación de fases, τ ” es el equivalente porcentual al periodo de aceleramiento en los procesos de deformación y/o de relajación de tensiones. Estos comportamientos están asociados

con la *función calentamiento del proceso* y con la *tasa de nucleación heterogénea*. La *Función Calentamiento del Proceso*, $\chi_{C(T)}$, es una función cinética que aporta información indirecta acerca de la evolución de la tasa de nucleación y de la velocidad de crecimiento de los precipitados [53]. Este modelo ha sido aplicado en el estudio de la cinética no-isotérmica en la aleación AA6061. La Figura 15A muestra la gráfico de esta función, en el intervalo de temperaturas fijas (interpoladas de un análisis no-isotérmico) que va desde la temperatura ambiente hasta 200 °C. La curva obtenida, tipo gaussiana, presenta desde su inicio un crecimiento exponencial hasta alcanzar un máximo ubicado a, aproximadamente, 133 °C, este máximo es indicativo de que las máximas tasas de nucleación se ubican alrededor de esta temperatura, luego decrece exponencialmente hasta un valor mínimo a partir de, aproximadamente, 200 °C. El análisis de esta función también indica que la tasa de nucleación

inicia su crecimiento a temperaturas tempranas (temperatura ambiente), aumentando en intensidad, a medida que aumenta la temperatura, hasta un valor máximo, y luego disminuye monótonicamente a partir de temperaturas mayores a los 200 °C [20, 35]. Por otro lado, en los sólidos la *tasa de nucleación heterogénea* [52, 54-55], se expresa mediante una expresión de la forma:

$$\dot{N}_{het} = \nu N_v e^{-\frac{\Delta G_{het}^* + E_a^D}{RT}}, \quad (16)$$

donde ν representa el factor frecuencia de vibración, N_v representa el número total de sitios de nucleación heterogénea por unidad de volumen, ΔG_{het}^* representa la barrera de energía contra la nucleación, E_a^D representa la energía de activación para la difusión, T es la temperatura absoluta, y R la constante universal de los gases. Es bien sabido que

durante las etapas tempranas de una reacción de precipitación la tasa de reacción es controlada por la tasa de nucleación, \dot{N}_{het} , [26, 42-43], bajo tales condiciones, el tiempo, τ , tomado para que precipite una cierta fracción de la nueva fase es inversamente proporcional a la tasa de nucleación, ($\dot{N}_{het} \propto \frac{1}{\tau}$), así:

$$\tau = \frac{const.}{\dot{N}_{het}}, \quad (17)$$

La figura 15B muestra el comportamiento de la tasa de nucleación heterogénea determinada a partir de la expresión (16) en función de la temperatura de recocido estático, para la aleación de aluminio AA6061.

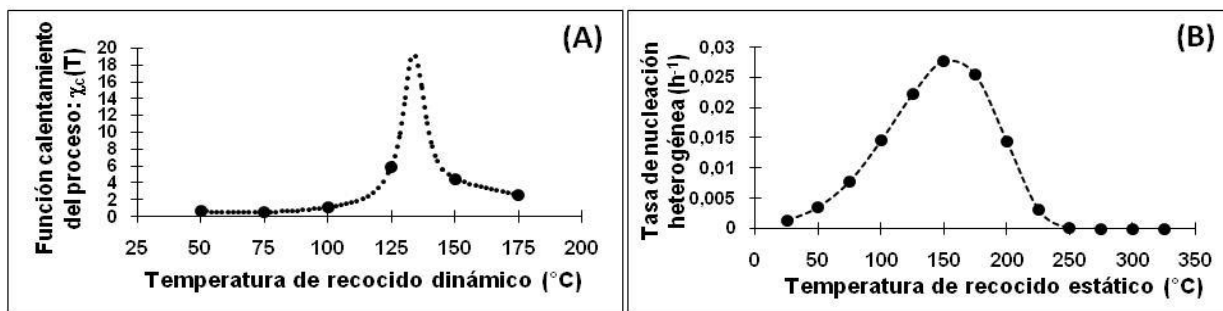


Figura 15. Aleación de aluminio AA6061. (A): Función Calentamiento del Proceso en función de la temperatura de recocido dinámico. (B): Tasa de Nucleación Heterogénea en función de la temperatura de recocido estático.

La curva dibujada por la tasa de nucleación heterogénea sigue un comportamiento tipo gaussiano alcanzando un valor máximo a los 150 °C, este comportamiento es aproximadamente paralelo al mostrado por la *Función Calentamiento del Proceso*, cuyo máximo se alcanza a 133 °C; y están en correspondencia con la pequeña meseta formada por la curva de la resistividad en este intervalo de temperatura (Figura 1), cuyo origen ya ha sido explicado, con un máximo alrededor de los 150 °C. Después de los 250 °C la tasa de nucleación decrece drásticamente, debido al agotamiento de los sitios de nucleación (vacantes). Un valor de 35 kJ/mol (0,38 eV/at.) para la energía de activación para la difusión, E_a^D , ha sido determinado, en correspondencia al obtenido para E_a^I : 20 – 60 kJ/mol [20, 36-37].

3.4 Modelo viscoelástico cuasi-lineal

La solución de la integral de resistividad–deformación/relajación–tiempo (expresión 14) conduce a una expresión general que permite realizar el ajuste teórico a los datos experimentales, resultando en la obtención de los coeficientes asociados al comportamiento viscoelástico de la aleación de aluminio AA6061 estudiada. La expresión obtenida viene dada por:

$$\Omega[\varepsilon(t), t; T] = \varphi'(t; T) E[\varepsilon(0); T] + \sum_{i=1}^{n-2} \{ a_i (e^{a_i t} - 1) + b_i (e^{-a_i t} - 1) + c_i (e^{b_i t} - 1) + d_i (e^{-b_i t} - 1) \} \quad (18)$$

En esta expresión (18), la función $\varphi'(t)$ representa la función de relajación reducida normalizada, y viene dada por la siguiente expresión (19):

$$\varphi'(t;T) \equiv \frac{\varphi(t;T)}{\varphi(0;T)} = \frac{A_0 + B_0}{\sum_{i=0}^{n=2} (A_i + B_i)} + \dots + \frac{(A_n e^{\alpha_n t} + B_n e^{-\beta_n t})}{\sum_{i=0}^{n=2} (A_i + B_i)} \quad (19)$$

En el análisis y empleo de las expresiones (18 y 19) se asume que: (a) se observan tres etapas, por lo que se han considerado dos grados de libertad, $n = 2$; (b) $\alpha_0 = 0$; (c) la función $\varphi'(t)$ es función exclusiva del tiempo; (d) para $t = 0$, $\varphi'(0) = 1$, en relajación; y $\varphi'(0) \neq 1$, en deformación. En la expresión (18) los coeficientes a_i , b_i , c_i y d_i representan coeficientes equivalentes a módulos o amplitudes. Los parámetros α_i y β_i son equivalentes a frecuencias de deformación o relajación, en concordancia con las diferentes etapas en que se desarrolla el proceso. En el presente caso se han considerado dos grados de libertad ($n = 2$), de acuerdo al carácter dinámico y/o temporal del experimento (Figura 7): modo acelerado ($\alpha_1 \geq 0$ y $\beta_1 \geq 0$), modo desacelerado ($\alpha_2 \geq$

0 y $\beta_2 \geq 0$) y modo estacionario, según sea el caso; es decir, deformación o relajación, o ambos. En la Figura 16 (A, B, C y D) se muestran los gráficos con las curvas experimentales de la resistividad eléctrica normalizada (puntos) en función del tiempo, con su correspondiente ajuste teórico (líneas continuas, ecuación 18), respectivamente, a las temperaturas indicadas. Del análisis comparativo se aprecia lo satisfactorio o bondad del ajuste teórico con: χ^2 entre 10^{-7} y 10^{-6} ; y r^2 entre 0,9969 y 0,9851. A partir del análisis comparativo entre los datos experimentales y teóricos de los gráficos mostrados en la Figura 16 se observa la fuerte coincidencia entre ambos datos; salvo el gráfico a 85 °C (Figura 16A) donde se aprecia, en la etapa estacionaria, un movimiento oscilatorio con fuerte amortiguamiento de la curva teórica. Para las otras temperaturas el ajuste teórico es bastante “bondadoso” y correlacionado, con fuerte solapamiento entre los datos experimentales y las curvas teóricas.

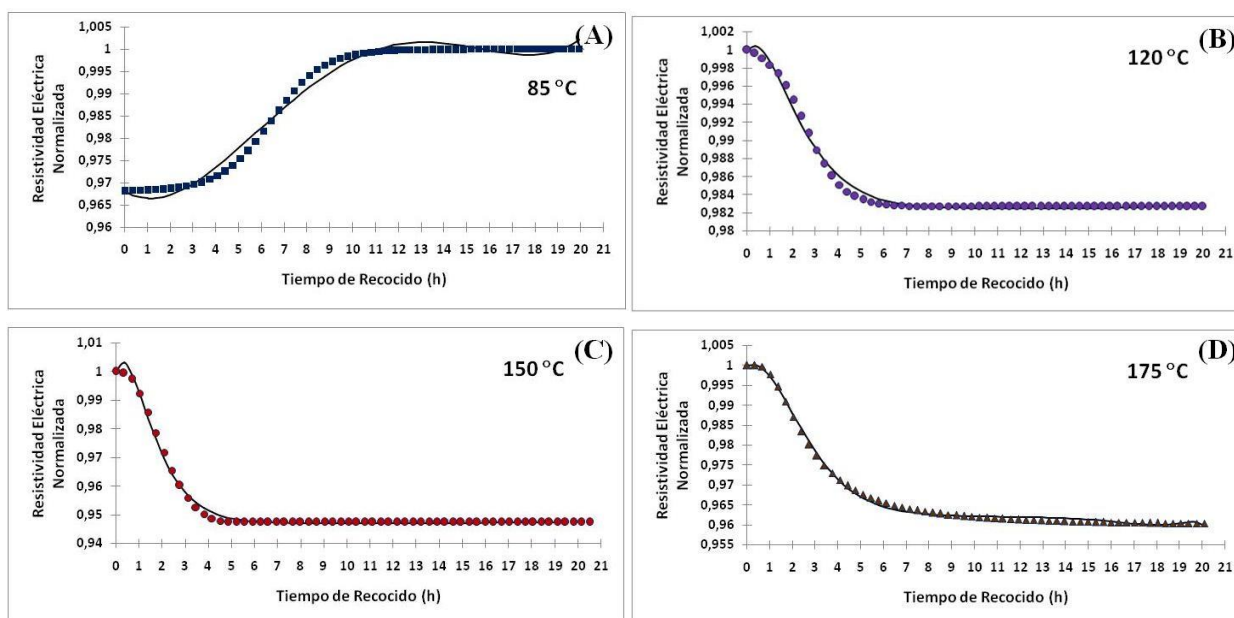


Figura 16. Datos experimentales (puntos) de la resistividad eléctrica normalizada y sus respectivos ajustes teóricos (líneas continuas) a partir del modelo cuasi-lineal (ecuación 18). (A): 85 °C; (B): 120 °C; (C): 150 °C; (D): 175 °C.

En la Figura 17(A y B) se muestran los gráficos que contienen las curvas del espectro de frecuencias α_1 , α_2 y β_1 , β_2 , en función de la temperatura de recocido estático. Puesto que el material empleado en esta experiencia no está sometido a cargas dinámicas o estáticas externas, la respuesta dinámica de deformación o relajación dada por el material es medida partiendo, por un lado, del nivel de

deformación experimentado, siendo éste el producto de los efectos de la transformación microestructural, gobernada a su vez por mecanismos mixtos de nucleación, crecimiento y coalescencia de los precipitados, las fases secundarias metaestables y estables, y por el impacto intergranular [26]; y, por otro lado, por el grado de ablandamiento experimentado por el material debido al efecto

térmico. También se aprecia que las frecuencias $\alpha_{1,2}$ (85 °C) $\ll \alpha_{1,2}$ (120, 150 y 175 °C), y $\beta_{1,2}$ (85 °C) $\ll \beta_{1,2}$ (120, 150 y 175 °C), es decir el proceso de deformación tiende a ser más lento que el proceso de

relajación de la microestructura. La relajación, como se ha corroborado, es fuertemente dependiente del tiempo.

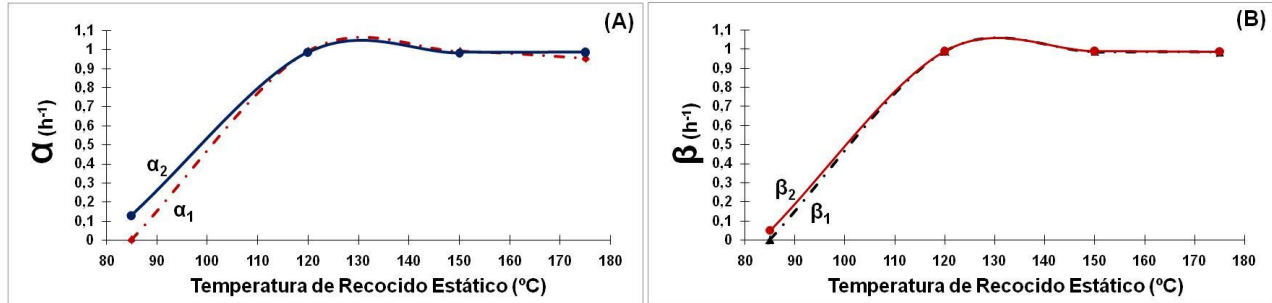


Figura 17. Espectro de frecuencias de deformación (α y β a 85 °C) y de relajación (α y β a: 120, 150 y 175 °C) en función de la temperatura de recocido estático. (A): α . (B): β .

En general, de la Figura 17 se observa que las curvas que representan los coeficientes representativos de las frecuencias de relajación α_1 y α_2 , y β_1 y β_2 , muestran un fuerte solapamiento. Por otro lado, se aprecia que α y β presentan valores cuyo orden de magnitud se ubica entre 10^{-6} y 10^{-1} h^{-1} ($\cong 10^{-10}$ y 10^{-5} s^{-1}). Estos valores están asociados a procesos mecánicos cuasi-estáticos por relajación de esfuerzos a nivel de la microestructura [56-57]. De acuerdo a los gráficos mostrados en las Figuras 5A y 7A (85 °C), las curvas son “una medida” de cómo evoluciona un proceso de transformación de fases que genera una microdeformación, y ésta es representada indirectamente a través de la resistividad eléctrica (siendo la resistividad una consecuencia del grado de dispersión experimentado por los electrones de conducción en el volumen del metal). En base a esta aseveración, se aprecia que los parámetros α y β guardan la siguiente relación: $\alpha_1 \cong \beta_1$; y $\alpha_2 \cong \beta_2$. Este tipo de comportamiento se debe a la simetría mostrada por la curva de la resistividad representada en la gráfico de la Figura 7A, al asociar las etapas de aceleramiento y desaceleramiento con las respectivas frecuencias. Estas frecuencias están asociadas a un fenómeno mixto, por un lado la curva de la resistividad expresa un proceso de transformación de fases que genera deformación a nivel microestructural, y por el otro, las frecuencias expresan el fenómeno de relajación de la microestructura con valores cuyo orden de magnitud es de 10^{-6} h^{-1} (10^{-10} s^{-1}). De la Figura 17 para el fenómeno de relajación, a 120, 150 y 175 °C, se

aprecia que $\alpha_1 \cong \beta_1 \cong 1$ y $\alpha_2 \cong \beta_2 \cong 1$, además se observa que estos dos coeficientes, α y β , son cuasi-independientes de la temperatura. Este tipo de comportamiento también está asociado con la simetría mostrada por las curvas de la resistividad representadas en el gráfico de la Figura 7B, al asociar las etapas de aceleramiento y desaceleramiento con estas frecuencias de relajación, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

- El efecto de la temperatura, como acción dinámica ($T \neq \text{const.}$) sobre la aleación de aluminio AA6061, generó regiones de transformación de fases muy bien definidas; como acción estática ($T = \text{const.}$) provocó transformaciones que se manifiestan como eventos reológicos de deformación y de relajación de tensiones a nivel microestructural. Estas transformaciones y sus consecuencias han sido cuantificadas a través de la resistividad eléctrica como fluctuaciones de esta propiedad física. Los productos de estas transformaciones (fases secundarias) han sido identificados y caracterizados mediante la microscopía y modelos cuantitativos.
- Cuatro regiones de transformación fueron identificadas y caracterizadas: I: entre 20 y 190 °C, con energías de activación, E_a^I : 20-60 kJ/mol (0,22-0,66 eV/at), asociadas a difusión de mono y di-vacancias, migración y enlace de átomos de Mg y Si. El mecanismo de reacción dominante es por

control mixto: nucleación y crecimiento, gobernados por difusión, con $E_a^D = 35$ kJ/mol (0.38 eV/at), y con una tasa de reacción máxima a 150 °C. La MET reveló conglomerados de precipitados nanométricos. II: entre 220 y 420 °C, con un máximo a 350 °C, y con energías de activación, E_a^{II} : 90-120 kJ/mol (0,99-1,32 eV/at), asociadas a la difusión de Mg y Si en Al, esta región está conformada por precipitados aciculares mayores a 800 nm (fases β'' , β' y β). III: entre 420 y 520 °C, con un máximo a 475 °C, y con E_a^{III} : 400-470 kJ/mol (4,40-5,17 eV/at), conformada por precipitados cilíndricos mayores a 1000 nm (fase β -Mg₂Si). IV: ≥ 525 °C redisolución de las fases.

- Los eventos de deformación y de relajación de tensiones se manifestaron con etapas de aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Se determinó para estos eventos reológicos un Número de Deborah menor a la unidad, $D_e < 1$, y define el comportamiento viscoelástico del aluminio estudiado, a las temperaturas consideradas. Entre 85 y 200 °C se determinó que $0,1 \leq D_e \leq 0,3$, indicando alta difusión, con una tasa de nucleación máxima a 150 °C.
- El modelo cuasi-lineal implementado a través de la integral de convolución resistividad-deformación/relajación-tiempo ajustó satisfactoriamente los datos experimentales, encontrándose que los eventos de relajación de la microestructura son fuertemente dependientes del tiempo. Se determinaron los coeficientes α_1 y α_2 , y β_1 y β_2 , con valores entre 10^{-10} y 10^{-5} s^{-1} , asociados a frecuencias y presentando fuerte solapamiento entre sí, y han sido vinculados a fenómenos mecánicos cuasi-estáticos de deformación y de relajación de esfuerzos a nivel microestructural, y cuasi-independientes de la temperatura. Este modelo puede cuantificar deformaciones a partir de la resistividad y el tiempo mediante operaciones interpolantes, predecir cambios en la resistividad con la microdeformación, y con deformaciones previas impuestas.
- La aplicación de los distintos modelos implementados y la combinación de todas las técnicas empleadas ampliarán la comprensión (teórica y práctica) del fenómeno de difusión y de los procesos de precipitación, transformación de fases, deformación y relajación de tensiones, lo que contribuirá al mejoramiento del desarrollo tecnológico y las aplicaciones prácticas de estos

aluminios.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, por el financiamiento para el desarrollo de este proyecto. Proyecto Semeruco-473-IVIC.

6. REFERENCIAS

- [1]. J. I. Rojas, A. Aguiar and D. Crespo. Phys. Status Solidi C 8(11-12) (2011) 3111-3114, DOI 10.1002/pssc.201000732.
- [2]. J. I. Rojas and D. Crespo. Metall. Mater. Trans. A, 43(12) (2012). DOI: 10.1007%2Fs11661-012-1281-7."
- [3]. S. P. Balch, R. S. Lakes. Rheological Acta, v. 55, pp. 335-341, 2016.
- [4]. M. F. Ashby, Acta metall. 37(5) (1989) 1273-1293.
- [5]. R. Schaller, G. Fantozzi and G. Gremaud (Editors). Mechanical Spectroscopy Q-1 2001: with Applications to Materials (Trans Tech Publications Ltd. Switzerland 2001). Volume 366-368 of Materials Science Forum. ISSN 0255-5476.
- [6]. M. Mondino and G. Schoeck. Phys. Stat. Sol. (a) 6 (1971) 665-670.
- [7]. M. Mondino and R. Gugelmeier. In: Smith, C. C. (Ed. Proceedings of the 3rd European Conference on IFUAS. Pergamon, Manchester 1980). Pp. 317-320.
- [8]. G. Schoeck. Acta Metall. 11(6) (1963) 617-622.
- [9]. G. Schoeck. Phys. Stat. Sol. 38 (1969) 651-658.
- [10]. G. Schoeck and E. Bisogni. Phys. Stat. Sol. 32 (1969) 31-40.
- [11]. G. E. Dieter (Jr.). Metalurgia Mecánica (McGraw-Hill 1967). Cap. 8, pp. 236-249.
- [12]. M. S. Blanter, I. S. Golovin, H. Neuhäuser, H. R. Sinning. Internal Friction in Metallic Materials (A Handbook. © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007). ISSN 0933-033X, ISBN-10 3-540-68757-2, ISBN-13 978-3-540-68757-3. Cap. 3, pp. 121-156.
- [13]. C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Røyset, O. Reiso, S. Gulbrandsen-Dahl, T-E. Nicolaisen, I-E. Opheim, J. F. Helgaker, and R. Holmestad. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 45A, 2014, pp.: 2938-2949. DOI: 10.1007/s11661-014-2250-0.
- [14]. G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper. Acta Mater. 46(11) (1998) 3893-3904.
- [15]. I. Dutta and S. M. Allen. J. Mater. Sci. Lett., 10 (1991) 323-326.
- [16]. S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C.

- Træholt, U. Tundal and O. Reiso. *Acta Materialia* 46 (1998) 3283-3298.
- [17]. S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, T. Ebner and P. J. Uggowitzer. *Light Metals* 2012.
- [18]. J. L. Ochoa-M., A. R. Arias P. y J. Morales. *Acta Microscopica*, 22(1) (2013) 126-135.
- [19]. M. Reiner. *Physics Today* 17 (1964) 62.
- [20]. J. L. Ochoa-M. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela, 2010. Depósito Legal N° Ift-4872010600276.
- [21]. J. L. Ochoa-M., G. González y L. Lozada 2012. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(2) (2012) 185-194.
- [22]. V. G. Babak and J. Desbrières. *Mendeleev Commun.*, 15(5) (2005) 190-191. DOI: 10.1070/MC2005v015n05ABEH002180.
- [23]. J. W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys., Part I: Equilibrium and General Kinetic Theory, Second Edition*, Pergamon Press, pp. 1-20, *ibid* pp. 525-556, 1975.
- [24]. E. J. Mittemeijer. *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 3977-3987.
- [25]. E. J. Mittemeijer. *Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010). Cap. 7, pp. 303-337; *ibid* pp. 371-461.
- [26]. J. L. Ochoa-M. *Acta Microscopica*, 24(2) (2015) 118 - 137.
- [27]. Y. C. Fung. *Biomechanics: Mechanical Properties of Living Tissues* (Springer-Verlag New York, Inc. 1993) Chap. 2, pp. 23-65; Chap. 7, pp. 242-320.
- [28]. A. N. Tjonov y A. A. Samarsky. *Ecuaciones de la Física Matemática* (Editorial MIR, Moscú, Segunda Edición, 1980). Cap. II, pp. 30-204; Cap. III, pp. 205-308.
- [29]. A. M. Garriaga. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, España 2002.
- [30]. H. H. Brinson and L. C. Brinson. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An introduction* (Springer Science-Business Media 2008). Chap. 5, 159-200; Chap. 6, 201-220.
- [31]. J. Kost and M. Narkis. *Polymer Engineering and Science* 34(21) (1994) 1628-1634.
- [32]. P. P. Provenzano, R. S. Lakes, D. T. Corr and R. Vanderby. *Biomechan Model Mechanobiol*, 1 (2002) 45-57.
- [33]. J. D. Minford. *Handbook of Aluminum Bonding Technology and Data* (Marcel Dekker, INC. 1993). ISBN: 0-8247-8817-6.
- [34]. J. L. Ochoa M., y G. González. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, v. 23, n. 3, pp. 17-26, 2008.
- [35]. J. L. Ochoa-M. *Acta Microscopica*, 23(3) (2014) 223-235.
- [36]. N. L. Tawfik, H. E. M. Abdel and N. E. Kassem. *Materials Transactions, JIM*, 38(5) (1997) 401-405.
- [37]. L. F. Mondolfo. *Aluminum Alloys: Structure and Properties* (Butterworth & Co. Publishers, Ltd. London-Boston, 1976). ISBN 0408 70680 5. Part 1, pp. 1-210.
- [38]. T. S. Kê. *Phys. Rev.*, 71(8) (1947) 533-546.
- [39]. A. A. Abrikosov., *Fundamentals of the Theory of Metals* (Netherlands, Elsevier Science Publishers B. V. 1988), Cap. XX, pp. 33-46.
- [40]. C. Zener and J. H. Hollomon. *J. App. Phys.*, 17(2) (1946) 69-90.
- [41]. T. S. Kê. *Phy. Rev.*, 70 (1946) 105(A).
- [42]. T. S. Kê. *Phys. Rev.*, 71(8) (1947) 533-546.
- [43]. T. S. Kê. *Phys. Rev.*, 72(1) (1947) 41-46.
- [44]. V. Tvergaard. *Revue Phys. Appl.*, 23 (1988) 595-604.
- [45]. A. Caro and A. H. Van Swygenhoven. *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 134101.
- [46]. H. Eyring, S. H. Lin and S. M. Lin. *Basic Chemical Kinetics* (Wiley-Interscience Publication, New York 1980). pp. 426-435.
- [47]. J. Šesták and G. Berggren. *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1-12.
- [48]. S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu and N. Sbirrazzuoli. *Thermochimica Acta*, 520 (2011) 1–19.
- [49]. L. A. Pérez-Maqueda, J. M. Criado and P. E. Sánchez-Jiménez. *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 12456-12462.
- [50]. A. Khawam and D. R. Flanagan. *J. Phys. Chem. 110(B)* (2006) 17315-17328.
- [51]. A. K. Galwey and M. E. Brown. *Kinetic background to thermal analysis and calorimetry* (Elsevier Science B.V. 2003). ISBN: 0-444-82085-X. Vol. 1, Chap. 3, pp. 147-224.
- [52]. D. A. Porter and K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Published by Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981). Cap.1, pp. 1-59., *ibid* Cap. 5, pp. 263-381.
- [53]. T. Ozawa 1971. *Polymer*, 12 (1971) 150-158.
- [54]. E. F. Morris. *Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems* (Macmillan Series in Materials Science, Second Printing, New York, 1965). Cap. 1, pp. 7-46.
- [55]. D. H. Bratland, O. Grong, H. Shercliff, O. R. Myhr and S. Tjøtta. *Acta Mater.* 45 (1997) 1-22.

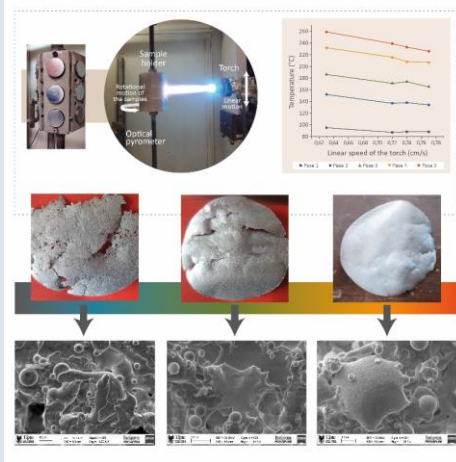
- [56]. A. F. Ramírez y L. E. Muñoz. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 34(1) (2014) 39-44.
- [57]. R. L. Sierakowski. Convegno IGF XIII, Gruppo Italiano Frattura, Cassino, 27 e 28 Maggio, 1997.

EFFECT OF TEMPERATURE AND SUBSTRATE ROUGHNESS ON THE ADHESION OF COATINGS OF Ni ALLOY DEPOSITED BY FLAME SPRAY

Martha Ferrer^{1,3*}, Fabio Vargas², Carlos Moreno³, Gabriel Peña¹

1: Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica (GITEC), Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta. Colombia. 2: Grupo de Investigación en Materiales Cerámicos y Recubrimientos, (GIMACYR) Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME), Universidad de Antioquia. Medellín. Colombia. 3: Grupo de Integridad y Evaluación de Materiales (GIEM), Instituto para la investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de los Materiales (INCITEMA), Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja. Colombia.

*e-mail: marthayasmidfp@ufps.edu.co



ABSTRACT

The temperature and roughness at which the adhesion occurs among an oxy-fuel thermally sprayed coating from a nickel-alloy powder and AISI 1020 carbon steel substrate is reported. The coatings were obtained using a modified Castolin Eutectic-Terodyn 2000 torch coupled to an electromechanical chamber, which allows to control the parameters of process. In order to establish the effect of the substrate roughness on the adhesion of coatings, these surfaces are prepared with SiC abrasive paper and abrasive blasting of corundum particles. The average roughness (Ra) obtained varies between $0,027\pm 0,012$ and $4,9\pm 0,77$ μm . The effect of substrate preheating temperature was evaluated for each test varying the speed of the torch and the preheating number passes, while the spraying distance and the oxidizing flame were kept constant. The spraying distance was 150 mm, while the flame used was obtained by mixing 21.8 L/min of acetylene and 59.5 L/min of oxygen. The torch speed was increased from 0.63 to 0.77 cm/s. The results indicate that the adhesion begins from an Ra value of $0,079\pm 0,077$ μm and a substrate preheating temperature of 180°C. From these values, as the roughness and temperature of the substrate increases, adhesion improves. Such studies contribute to the understanding of the mechanisms of adhesion between the coating and the substrate when flame spray is used.

Keywords: Flame spray, preheating temperature, substrate roughness, nickel alloy.

EFECTO DE LA TEMPERATURA Y RUGOSIDAD DEL SUSTRATO SOBRE LA ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE UNA ALEACIÓN DE Ni DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA

RESUMEN

Se reporta la influencia de la temperatura de precalentamiento y rugosidad superficial del sustrato a partir de las cuales se produce la adhesión de recubrimientos de una aleación de Ni, depositados sobre acero al carbono AISI 1020 mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica. Los recubrimientos fueron obtenidos usando una antorcha Eutectic Castolin-Terodyn 2000 modificada, acoplada a una cámara que dispone de sistemas electromecánicos a través de los cuales se controlan los parámetros del proceso. Con el fin de establecer el efecto del acabado superficial del sustrato sobre la adhesión de los recubrimientos, estos se prepararon superficialmente con papel y chorro abrasivo, el primero de SiC y el segundo usando partículas de corindón, las rugosidades medias (Ra) obtenidas variaron entre $0,027\pm 0,012$ y $4,9\pm 0,77$ μm . El efecto de la temperatura de precalentamiento del sustrato fue evaluado cambiando para cada ensayo la velocidad de la antorcha y el número de pases de precalentamiento, manteniendo constante la llama oxiacetilénica y la distancia de proyección de 150 mm. La llama utilizada se obtuvo mediante la combustión de una mezcla de 21,8 l/min de acetileno con 59,5 l/min de oxígeno, la velocidad de la antorcha fue aumentada desde 0,63 hasta 0,77 cm/s. Los resultados indican que la adhesión se empieza a dar a partir de una rugosidad media (Ra) de $0,079\pm 0,077$ μm y con una temperatura de precalentamiento del sustrato de 180°C, a partir de allí a medida que aumenta la rugosidad y la temperatura del sustrato, la adhesión es cada vez mejor. Este tipo de estudios contribuyen a la comprensión de los mecanismos de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato, cuando se usa proyección térmica por llama.

Palabras Claves: Proyección térmica por llama, temperatura de precalentamiento, rugosidad del sustrato, aleación base níquel.

1. INTRODUCTION

The coatings of nickel and nickel alloys deposited by thermal spraying are widely used to protect metal substrates from oxidation at high temperature and abrasive wear in molds for glass manufacture, or as an interlayer or bond coat between the metal substrate and the ceramic coatings in thermal barrier for Gas-Turbine Engine Applications. Either of these cases requires that the deposited layer adhere properly to the metal substrate in order to fulfill the function for which it was developed [1-6].

Nickel-silicon alloys powders are referred as a self-fluxing materials. In thermal spraying processes from these materials, a small part of the substrate surface on which the particle is deposited reaches a molten state, or at least a diffusion of atoms between the particle and the substrate is produced. Consequently, a self-adhesive layer is obtained and its adhesion energy is greater than that reached from mechanical adhesion of coatings sprayed from other materials [3,7-9].

It is widely reported that the formation of a coating deposited by thermal spraying occurs mainly in two stages. In the first one, particles (which arrive in a liquid state and spherical shape as a product of the shear forces experienced during the passage through the gas streams in traveling from the torch to the substrate) impact with the substrate and are deformed producing a lateral flow, in ideal conditions, to give them the form of discs with a high packing factor, occurring simultaneously with their solidification. In the second stage, the layer formed by packaging of the discs has been solidified and cooled to room temperature [8-10].

During the first stage, each fully or partially melted particle experiences a primary stress or quenching stress upon impact with the substrate and solidification. The magnitude of this stress (σ_T) is proportional to the modulus of elasticity of the particle (E), its coefficient of thermal expansion (α), and the temperature gradient between the particle and the substrate (ΔT), as given by the following expression [11].

$$\sigma_T = E\alpha\Delta T \quad (1)$$

In the second stage, a secondary or cooling stress is produced in the coating fabricate due to the difference in deformation ($\Delta\epsilon$) occurring between the substrate and the layer, which depends on the

gradient between the thermal expansion coefficients of the substrate (α_s) and coating (α_c). This is expressed by [11]:

$$\Delta\epsilon = \int_{T_2}^{T_1} (\alpha_s(T) - \alpha_c(T)) dT \quad (2).$$

If $\Delta\epsilon$ is large, the stress (σ_c) produced will be sufficient to bend the coated substrate, with a radius of curvature (R), which is given by the modified Stoney equation [11,12].

$$\sigma_c = \frac{E d_s^3}{6(1-\nu) R d_c^2 (1 + \frac{d_s}{d_c})} \quad (3)$$

Where, E is the Young's modulus of the substrate, d_s and d_c are the thicknesses of the substrate and coating, respectively, R is the radius of curvature of the substrate ($R = 1/\kappa$, being κ the curvature) and ν the Poisson's ratio of the substrate.

According to the above, the coating adhesion results from the interaction between the binding forces (by mechanical anchoring between the rough substrate surface and the deposited particles or by micro-alloys produced by the self-fluxing alloys) and thermal stresses produced during the formation of the coating, and it requires a suitable preparation of the surface as well as, the preheating of the substrate to prevent detachment of the deposited coating [13,11,14-16].

The surface substrate preparation is usually performed by abrasive blasting using particles of corundum and then when the coatings are fabricated onto thin substrates they may be deformed irreversibly. Additionally, when large pieces are covered, the amount of energy required to preheat the substrate may be excessive. Consequently, the possibility that the substrate has the roughness and the preheating temperature required to achieve good adhesion of the coating could be limited.

Therefore, the study of the preheating temperature and roughness of the substrate at which adhesion of a coating fabricated by thermal spraying is produced is of great importance because it would reduce the deterioration of coated parts and the consumption of energy used in their manufacture.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The coatings were deposited using the camera Arete, developed by the GIPIMME Group at the University of Antioquia (Colombia). This system consists of a modified Eutectic Castolin-Terodyn 2000 torch, an RAYTEK infrared pyrometer, which

measures the temperature of the substrate before spraying of particles, the electromechanical systems through which the linear velocity (V) of the torch and the specimen rotation is controlled, an electromagnet system to control the flow of feedstock powder, as well as the valves to control the gas flow (see Figure 1).

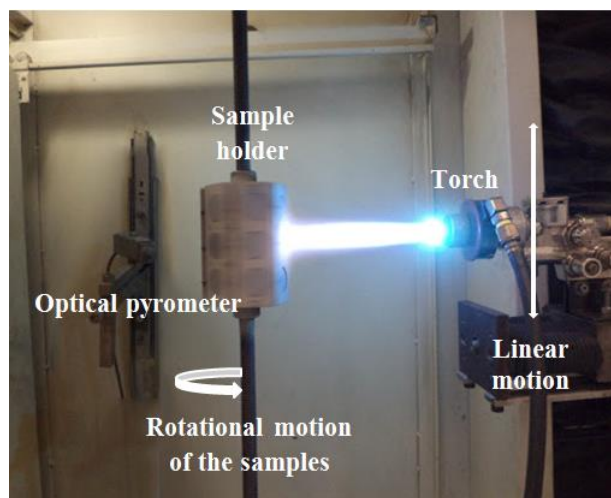


Figure 1. Experimental setup used for the spraying of the particles.

In order to spray the coatings, Eutectic-Castolin CPM 1205TM powder was used; its chemical composition was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) using a Thermo Scientific ARL OPTIM'X XRF spectrometer. Meanwhile, morphology and particle size were determined by image analysis using the Image J software, and the pictures taken by scanning electron microscopy (SEM), for which the JEOL JSM-6490LV microscope was used.

As substrates, AISI 1020 steel discs 25 mm in diameter and 6 mm thick were used. The surface was prepared with SiC abrasive paper and an abrasive blast with corundum particles, obtaining different average surface roughness. The average roughness (R_a) of the surface substrates was measured using a Mitutoyo SJ 201 profilometer. Before the spraying of coatings, the substrates were cleaned ultrasonically in an alcohol bath.

In order to determine the effect of the substrate preheating temperature on the adhesion of coatings the number of passes, and the linear velocity (V) of the torch were varied for each test, while the oxidizing flame and the spraying distance were kept constant. The flame used for this purpose was

obtained from a mixture of 21.8 L/mi of acetylene and 59.5 L/min of oxygen, the spraying distance was 150 mm, while the linear speed of the torch was increased for the different tests from 0.63 to 0.74 cm/s. The rotation speed was 116 rpm for the sample holder. The powder flow rate remained constant at 48 g/min and was fed using a nitrogen flow of 17 L/min.

In Table 1, the parameters used to evaluate the influence of the roughness and the preheating temperature of the substrate, as well as the adhesion of the coatings of the nickel-base alloy are reported.

Table 1. Parameters used in the experimental stage.

Test	Average roughness $R_a[\mu\text{m}]$	Speed of the torch [cm/s]	Preheating passes
1	0.027±0.012	0	0
2		0	0
3		0.72	1
4		0.72	2
5	0.079±0.077	0.72	3
6		0.72	4
7		0.67	3
8		0.63	3
9	4.9±0.77	0.74	5

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of chemical analysis carried out to feed stock powders indicates that this material consists mainly of a nickel alloyed with silicon and iron with some impurities from aluminum and copper, as shown in Table 2.

Nickel alloys are widely used as feedstock powder to fabricate coatings and bond coats by thermal spraying process, since they protects effectively metallic substrates exposed to corrosive and high temperature environments and additionally decreases the effect of mismatch in thermal expansion coefficient between the substrate and a top layer (usually ceramic) on the adhesion. The self-fluxing effect allows the metallurgical bonding of the coating to the substrate, improving adhesion [3]. Moreover, silicon in amounts exceeding 1.5 wt %, as well as small concentrations of iron, react with oxygen to form oxides. This reduces the

amount of oxygen available to react with the nickel and thus avoids oxidation and retains its ability to wet the substrate surface [3].

Table 2. Chemical composition of the starting powder.

Chemical composition (wt %)				
Ni	Si	Fe	Al	Cu
97.62 ± 0.08	1.79 ± 0.07	0.34 ± 0.017	0.18 ± 0.023	0.07 ± 0.013

The particle size analysis carried out from images of powder particles by SEM (see Figure 2) indicates that the size distribution is $d_{10}=20 \mu\text{m}$ and $d_{90}=70 \mu\text{m}$, $d_{50}=31 \mu\text{m}$. Additionally, the particles show a rounded morphology, which facilitates its flowability during the thermal spray process, allowing coatings with a homogeneous structure and low porosity, reducing the accumulation of stresses during the cooling of the coating [3].

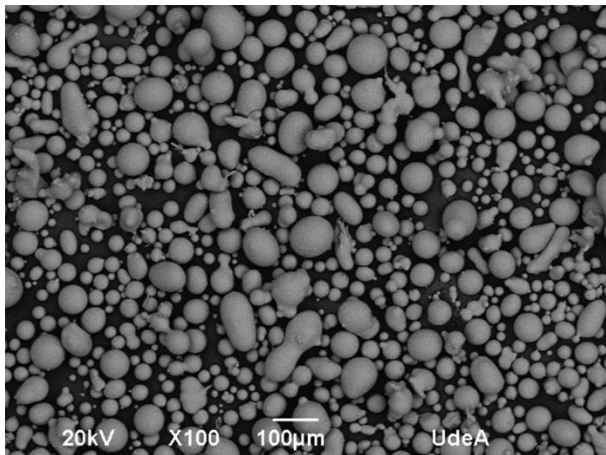


Figure 2. Micrography of the powder CPM 1205TM.

In Figure 3, the preheating temperature of the substrate is presented in terms of the linear velocity of the torch (V) and number of passes. This illustrates that the preheating temperature increases significantly with the number of passes and decreases slightly with increasing linear velocity of the torch. An analysis of the results obtained in the various tests described in Table 1 is presented below.

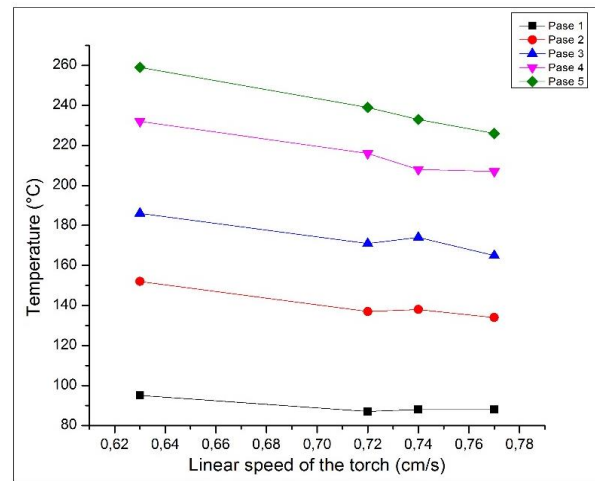


Figure 3. Preheating temperature of substrate depending on the linear velocity of the torch and the number of passes.

In test No. 1, conducted on a substrate having an average roughness (R_a) of $0.027 \pm 0.012 \mu\text{m}$ and without preheating (at room temperature), the particles of the nickel alloy deposited formed a discontinuous layer with multiple cracks and craters which did not adhere to the substrate surface, as shown in Figure 4 (a) and (b). Analysis at high magnification of the surface of the layer showed that the particles are flower-shaped, as illustrated in Figure 4 (c) and (d). This indicates that during the impact with the surface substrate the particles were in a liquid state.

It is important to clarify that the splashes shown in Figure 4 (c) correspond to the face of the layer that was in direct contact with the substrate, while those shown in Figure 4 (d) belong to those particles deposited on the opposite face of the coating. The splashes obtained from particles sprayed directly onto the substrate without preheating were most irregular than those sprayed onto layers previously deposited, which had a cumulative heat due to the thermal spraying process.

In thermal spray processes, splats with a flower shape (which is undesirable due to the difficulty of achieving a good packaging between them and therefore it is difficult to achieve coatings with compact structure) has two possible causes: i) the impact of particles on the substrate at very high speed and ii) the impact with a substrate at a temperature below the critical temperature, T_c , or the transition temperature, T_t [4,17,18]. Because the process used to deposit oxyacetylene flame particles

is low speed (<40 m/s) [9,19], in this case, the cause of the cracking and craters is not the high kinetic energy of particles upon the impact with the substrate, but rather the impact of the molten particles on the substrate (without preheating) at a temperature below T_c or T_t .

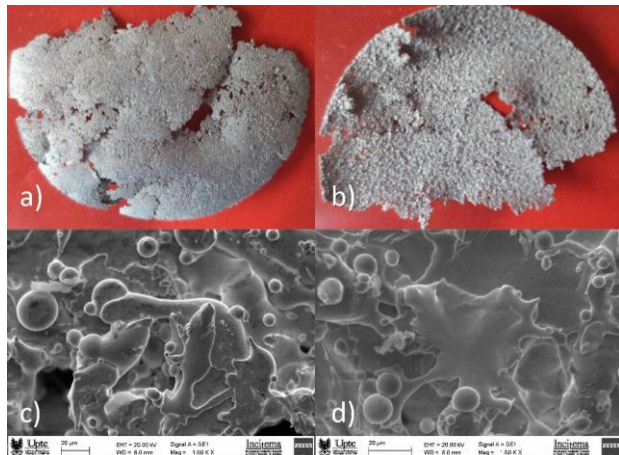


Figure 4. Images of the layer obtained with the parameters referred to as test No. 1. a) The surface in direct contact with the substrate. b) The upper surface of the layer. c) A micrograph of the splash layer in direct contact with the substrate. d) A micrograph of the splash on the upper surface of the layer.

The influence of the preheating temperature of the substrate on the morphology of splash and the thermal stresses produced during spraying of this coatings has been widely studied [4,20,21]. It has been reported that when heating the carbon steel substrate at a temperature of 200°C , the particles of molybdenum (Mo) deposited change shape from flowers into discs [20,21]. However, it has not been possible to determine values of the transition temperature (T_t) for the materials used in this study; steel substrates on which nickel alloy had been deposited.

The primary stress or quenching stress (σ_T) experienced for each particle fused upon impact with the substrate was determined using expression (1), for which the values of $E=210$ GPa and $\alpha=13 \times 10^{-6}$ K^{-1} reported in the literature were used [11], obtaining a thermal stress (σ_T) value of 3.9 GPa. Importantly, the temperature gradient experienced by the particle is determined from the melting temperature of the nickel (since, as shown in Figure 4 (c), the particles arrive as a liquid upon

impact with the substrate) and the ambient temperature of the steel substrate. The thermal stress of 3.9 GPa produced by the quenching of each particle would be sufficient for shrinkage, making stacking difficult and consequently favoring the formation of cracks and craters because of separation between particles, as evidenced in Figure 4 (a) and (b).

Other researchers have reported similar values for the maximum thermal stress ($\sigma_T=3.6$ GPa) in nickel alloy particles deposited on substrates without preheating and experimentally measured the total stress that causes this thermal shock in the coating, finding values of 55 MPa. The difference between the values of thermal stress calculated and experimentally measured mainly arises because the calculated value corresponds to the quenching stress produced in each particle, while the experimentally measured value was formed on the layer by the accumulation of particles. In the second case, cracks and craters between particles contribute to the release of much of the thermal energy to which each particle was subjected [22].

With regards to the effect of the substrate roughness on the adhesion of the sprayed coatings, some authors have agreed that the layer shrinks during cooling, producing a secondary cooling stress which is parallel to the substrate surface and can be minimized by roughness in the form of grooves [3,23].

According to the above results and the fact that the roughness of the substrate is very low (an R_a value of 0.027 ± 0.012 μm), the deposited layer did not adhere. Thermal stresses (σ_T) occurring during the process exceeded the anchoring between the particles and the substrate surface. The small difference in thermal expansion coefficients between the substrate ($\alpha_s=1.17 \times 10^{-5}$ C^{-1}) and the coating ($\alpha_c=1.3 \times 10^{-5}$ C^{-1}) [24-26] makes cooling stress (σ_c) small and therefore does not contribute significantly to the release of the deposited layer.

In test No. 2, as in the above, particles projected onto the substrate without preheating experienced an excessive primary or quenching stress, which produced flower-shaped splashes and strong cracking in the deposited layer, as shown in Figure 5 (a) and (b). However, although the splashes continue to exhibit a flower shape, as shown in Figure 5 (c) and (d), they are less irregular than evidenced in the

test sample No. 1. Likewise, it is observed that the deposited layer fractured much less than the previous sample, which can be explained by the approximately three-fold increase in roughness, favoring the wettability of the deposited particles [17]. Thus, the splashes are less irregular than those formed in test No. 1 (see Figures 4 (c), 4 (d), 5 (c) and 5 (d)). Overall, it was established that, in this case, the primary stress or quenching stress produced in the particles remain primarily responsible for the failure of layer adhesion.

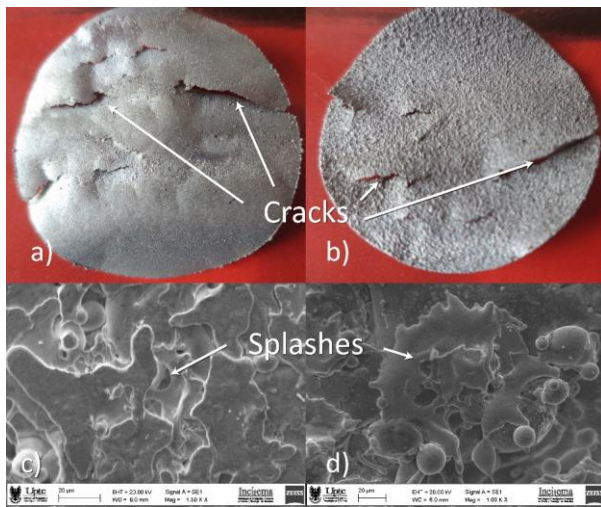


Figure 5. Images of the layer obtained with the parameters referred to as test No. 2. a) The surface was in direct contact with the substrate. b) The upper surface of the layer. c) A micrograph of the splash layer in direct contact with the substrate. (d) A micrograph of splash on the upper surface of the layer.

Compared to the two earlier tests, the application of a preheating pass for test No. 3 increases the substrate temperature to approximately 87 °C, which reduces the quenching stress produced by thermal shock in each particle at the time of impact with the substrate to 3.7 GPa. This thermal shock reduction would be sufficient to inhibit cracking of the layer, which cannot completely separate the particles and takes the form of striations in the coating face that was in contact with the substrate. Additionally, the curvature of the deposited layer was evident in the peripheral view of the sample (see Figure 6).

The curvature of the layer shown in Figure 6 is caused by the difference in the expansion experienced by the layer and the substrate cooling. This indicates that as the cracking of the layer is

reduced, cooling stress becomes important for the integrity and adhesion of the coating because the energy associated with such stresses is no longer easily dissipated through the cracks.

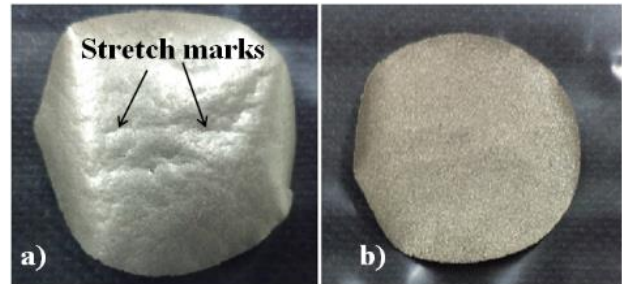


Figure 6. Images of the layer obtained with the parameters referred to as test No. 3. a) The layer was in direct contact with the substrate. b) The top surface layer.

In tests No. 4, 5 and 6, the number of passes for preheating the substrate was increased to 2, 3 and 4, thereby increasing its temperature to 137, 171 and 216 °C, respectively, while maintaining the same surface roughness ($R_a = 0.079 \pm 0.077 \mu\text{m}$) used to deposit the layers in tests 2 and 3. The results obtained establish that the layers deposited on substrates with two or three passes of preheating continue without adhering, while the coating with four preheating passes adhered to the substrate, as shown in Figure 7.

As the temperature increases with each preheating pass, the primary quenching stresses experienced by each of the particles decreases to 3.6 to 3.5 and 3.4 GPa, respectively. With this effect, the striations evident in the surface layer that was in direct contact with the substrate are less severe, as illustrated by Figure 7 (a) and (b). This indicates that the splashes, which occur in substrates without preheating and give rise to cracks, become less severe with increasing substrate preheating temperature. With a substrate preheated to 216 °C, the stress produced by such splashes does not exceed the anchoring forces of the coating to the substrate.

Additionally, it is evident from the layers deposited in tests No. 4 and 5, shown in Figure 7 (a) and (b) that curvature increases with the preheating temperature of the substrate. This occurs because when the striations produced by the quenching stress are less severe, the coating does not have large energy dissipation. Thus, the cooling stress that generates the differences in deformations undergone

by the substrate and the layer becomes more critical to coating integrity.

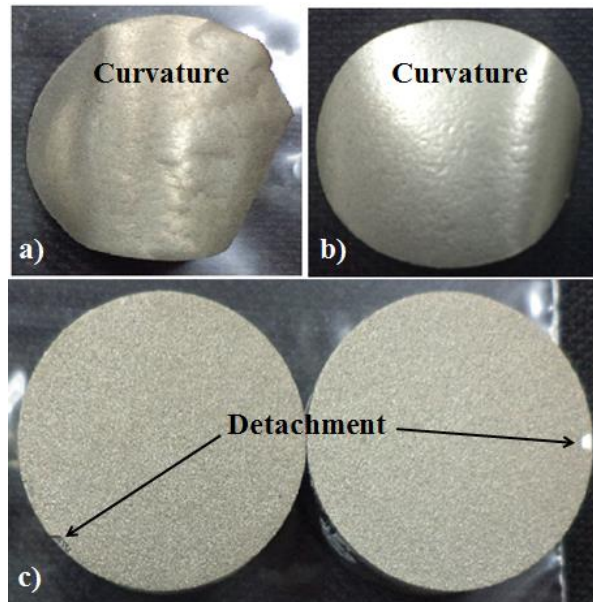


Figure 7. Images of the samples corresponding to tests No. 4, 5 and 6 (a) and (b) the surface layers which were prepared in tests No. 4 and 5, respectively, were in direct contact with the substrate. c) The coating deposited according to test No.6.

In the sample prepared in test No. 6, cooling stresses generated small detachments in the periphery of the coating, but not enough to generate curvature of the layer or total detachment from it, as shown in Figure 7 (c).

The above results indicate that the preheating of the carbon steel substrate at a temperature close to 216 °C promotes the adhesion of the layer, even with low average roughness ($Ra = 0.079 \pm 0.077 \mu\text{m}$).

To identify the preheating temperature of the substrate from which the thermal shock experienced by each of the sprayed particles is sufficiently reduced for the coating to adhere, two tests (No. 7 and 8) on substrates with the same roughness ($Ra = 0.079 \pm 0.077 \mu\text{m}$) were performed. This was carried out as in the previous experiments but with preheating temperatures between 171 °C (test No. 5) and 216 °C (test No. 6). In tests No.7 and No. 8, all three passes for preheating were remained, but the torch speeds slightly decreased (from 0.72 to 0.67 and 0.63 cm/s respectively), resulting in preheating temperatures of 180 and 186 °C.

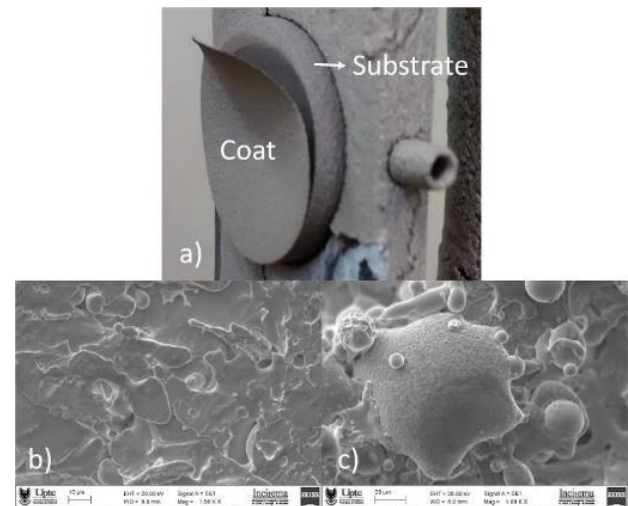


Figure 8. (a) Coating deposited according to the parameters of test No. 7. (b) The deposited splashes for test No. 8, which were in direct contact with the substrate (c) Splashes on the upper surface layer deposited according to the parameters for test No. 8.

The results indicate that the layer deposited onto the substrate preheated to 180 °C has already partially adhered to the substrate, as shown in Figure 8 (a). The splashes of the layer in direct contact with the substrate preheated to 186 °C exhibited a less severe shape than those of the cooler substrates, as shown in Figure 8 (b). Even those splashes corresponding to the upper face of the coating are beginning to be disc-shaped, as reported elsewhere for particles deposited on substrates preheated to T_c or T_t [20,21].

According to the above results, it can be established that the T_t value for the nickel alloy particles deposited on a substrate of carbon steel is between 186 and 216 °C.

Finally, the coating deposited on a substrate preheated at 233 °C (slightly above the value established as the T_t) and with an average roughness of Ra of $4.9 \pm 0.77 \mu\text{m}$, according to the parameters for test No. 9, presented good adhesion to the substrate, as shown Figure 9 (a). The structure of particles that are in direct contact with the substrate surface exhibit a preferentially lamellar shape, illustrated in Figure 9 (b). Under these conditions, particles were introduced even in the more irregular valleys thanks to good wettability of the splashes that experienced a low degree of spatter [17].

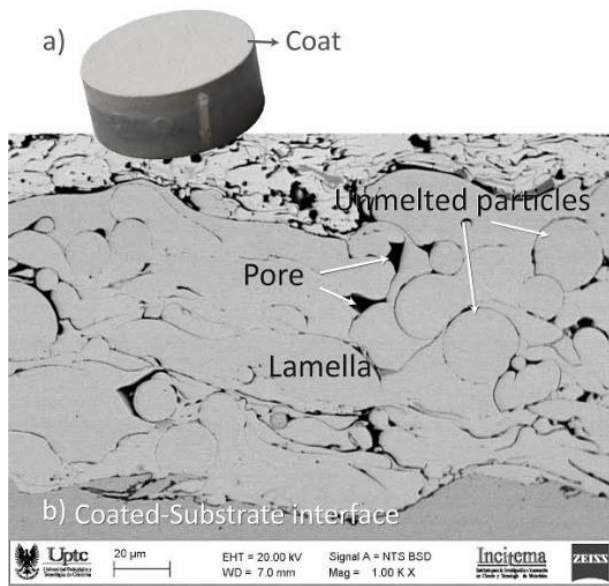


Figure 1. The coating obtained from the parameters corresponding to test No. 9. (a) The overview, and (b) cross-section of coating.

4. CONCLUSIONS

Particles of a nickel alloy Eutectic- Castolin CPM 1205TM were deposited by flame spray on AISI 1020 steel substrates varying the average surface roughness (R_a) from $0.027 \pm 0.012\mu\text{m}$ to $4.9 \pm 0.77\mu\text{m}$ and with preheating temperatures from 25 to 233 °C in order to establish the conditions at which the particles begin to adhere to the substrate.

The results obtained establish that, in carbon steel substrates with roughness from $0.079 \pm 0.077\mu\text{m}$, T_c is in a range between 180 and 216 °C. Under these conditions, the splashes left by the particles upon impact with the substrate are not as irregular as those obtained with lower roughness values and lower temperatures, favoring wettability of particles on the substrate and thus their adherence to it.

Thus, it can be concluded that the T_c for substrates of carbon steel with low surface roughness ($R_a 0.079 \pm 0.077\mu\text{m}$) on which particles of nickel alloys are deposited is approximately 200 °C and that as the preheating temperatures and roughness values of the substrate slightly increases, the coating adhesion will improve.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The University of Antioquia Sustainability Strategy 2014-2015 which allowed the GIPIMME group participation in the development of the coatings.

6. REFERENCES

- [1]. N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, *Science* (80-.). 296 (2002) 280–284. doi:10.1126/science.1068609.
- [2]. D. Franco, F. Vargas, E. López, Study of thermal shock resistance of flame sprayed coatings manufactured to protect molds used in glass containers industry, *INGENIARE - Rev. Chil. Ing.* 24 (2016) 239–248.
- [3]. J.R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, 2004.
- [4]. S. Sampath, X. Jiang, J. Matejicek, A.C. Leger, A.Vardelle, Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia, *Mater. Sci. Eng. A*. 272 (1999) 181–188. doi:10.1016/S0921-5093(99)00459-1.
- [5]. J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribol. Int.* 36 (2003) 181–187. doi:10.1016/S0301-679X(02)00144-5.
- [6]. F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake, Interface reaction between nickel-base self-fluxing alloy coating and steel substrate, *J. Therm. Spray Technol.* 9 (2000) 259–263. <http://link.springer.com/article/10.1361/2F105996300770350014>.
- [7]. F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake, Interface reaction between nickel-base self-fluxing alloy coating and steel substrate, *J. Therm. Spray Technol.* 9 (2000) 259–263. <http://link.springer.com/article/10.1361/2F105996300770350014>.
- [8]. L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, 2008. doi:10.1016/0263-8223(96)80006-7.
- [9]. P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, 2014. doi:10.1007/978-0-387-68991-3.
- [10]. M. Vyšohlíd, F. Kroupa, Quenching stresses in thermal sprayed cylindrical coatings and free-standing tubes, *Mater. Sci. Eng. A*. 283 (2000) 111–121. doi:10.1016/S0921-5093(00)00730-9.
- [11]. T.W. Clyne, S.C. Gill, *Residual Stresses in*

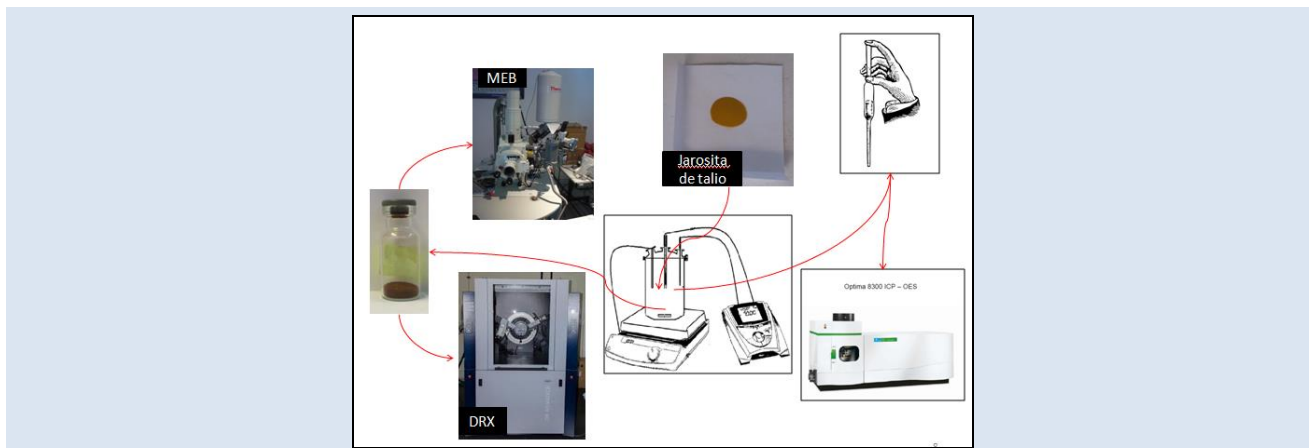
- Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work, *J. Therm. Spray Technol.* 5 (1996) 401–418.
- [12]. C.C. Palacio Espinosa, Análisis de la respuesta mecánica de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica por plasma usando la medición de esfuerzos residuales y el método de elementos finitos a escala estructural: efecto de la red de poros Mechanical, *Rev. Chil. Ing.* 19 (2011) 323–335.
- [13]. S. Sampath, X.Y. Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni, A. Vaidya, Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt.%Al bond coats, *Mater. Sci. Eng. A.* 364 (2004) 216–231. doi:10.1016/j.msea.2003.08.023.
- [14]. T.W. Clyne, Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effects on Interfacial Debonding, *Key Eng. Mater.* 116–117 (1996) 307–330. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.116-117.307.
- [15]. P. Araujo, D. Chicot, M. Staia, J. Lesage, Residual stresses and adhesion of thermal spray coatings, *Surf. Eng.* 21 (2005) 35–40. doi:10.1179/174329405X30020.
- [16]. C.R.C. Lima, J. Nin, J.M. Guilemany, Evaluation of residual stresses of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats using the Modified Layer Removal Method (MLRM), *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 5963–5972. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.09.016.
- [17]. M. Fukumoto, Y. Tanaka, E. Nishioka, Flattening Problem of Thermal Sprayed Particles, *Mater. Sci. Forum.* 449–452 (2004) 1309–1312. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.1309.
- [18]. B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions: Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference, *ASM Int.* (2007) 770–775.
- [19]. S. Metco, An Introduction to Thermal Spray, Sultzer Metco. (2013) 24. https://www.upc.edu/sct/es/documents equipament/d_324_id-804-2.pdf (accessed March 5, 2016).
- [20]. J. Matejicek, S. Sampath, Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes, *Acta Mater.* 49 (2001) 1993–1999. doi:10.1016/S1359-6454(01)00099-4.
- [21]. X. Jiang, J. Matejicek, S. Sampath, Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 272 (1999) 189–198. doi:10.1016/S0921-5093(99)00461-X.
- [22]. S. Kuroda, T.W. Clyne, The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films.* 200 (1991) 49–66. doi:10.1016/0040-6090(91)90029-W.
- [23]. H.S. Ingham, A.P. Shepard, The Metco Metallizing Handbook, *Met. Eng. Co.* (1953) A-10.
- [24]. AISI 1020 Carbon Steel (UNS G10200), *Azo Mater.* (2013) 1–3. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9145> (accessed March 10, 2016).
- [25]. AISI 1020 Carbon Steel, *MatWeb.* (2015) 1–2. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=ff6d4e6d529e4b3d97c77d6538b29693> (accessed March 18, 2016).
- [26]. P. Hidnert, Thermal expansion of some nickel alloys, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 58 (1957) 89. doi:10.6028/jres.058.011.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y NATURALEZA DE LA REACCIÓN ALCALINA DE JAROSITA DE TALIO

Hernán Islas^{1*}, Francisco Patiño², Martín Reyes¹, Mizraim U. Flores³, Iván A. Reyes⁴, Elia G. Palacios⁵, Sayra Ordoñez¹, Víctor H. Flores⁶

1: Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184 Hidalgo, México. 2: Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo 43860 Hidalgo, México. 3: Área de Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo 43642 Hidalgo, México. 4: Catedrático CONACYT- Instituto de Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis Potosí 78210 S.L.P., México. 5: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, 07738 Cd. de México, México. 6: Escuela Superior de Zimapan. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42330, Hidalgo. México.

*e-mail: islas_79hv@yahoo.com.mx



RESUMEN

En el proceso hidrometalúrgico del Cinc, la precipitación de jarosita es empleada como medio de eliminación de hierro, sulfato y metales alcalinos como el talio. Las jarositas se consideran un residuo industrial potencialmente peligroso que puede ser fácilmente filtrado y acumulado al aire libre, causando su descomposición por los agentes atmosféricos y la liberación de los metales tóxicos contenidos en la estructura, incluido el talio un elemento que es altamente tóxico para el ser humano. Este estudio contempla la síntesis y caracterización (MEB-EDS, DRX, ICP, gravimetría, etc.) de la jarosita de talio. Con los resultados se determinó la fórmula química aproximada: $[\text{Tl}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}\text{Fe}_{3.11}(\text{SO}_4)_{2.11}(\text{OH})_{6.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.44}]$. Las partículas muestran una geometría semiesférica con tamaños mayoritarios de 38-44 μm . El estudio de la naturaleza de la descomposición de la jarosita de talio se llevó a cabo en medio alcalino (NaOH) y con los resultados fue posible elaborar una curva tipo S de los iones SO_4^{2-} y Tl^+ que fueron liberados durante el proceso de descomposición. Los puntos experimentales obtenidos se ajustan al modelo de núcleo decreciente para partículas esféricas de tamaño constante, donde la reacción química controla el proceso de descomposición. Fueron analizados los sólidos parcialmente descompuestos por MEB-EDS, donde fue posible observar un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y una capa de ceniza. Los productos de la descomposición total corresponden a un compuesto amorfo de acuerdo a DRX.

Palabras clave: Jarosita de talio, naturaleza de la descomposición, modelo de núcleo decreciente.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND NATURE OF THE ALKALINE REACTION OF THALLIUM JAROSITE.

ABSTRACT

In the hydrometallurgical process of Zinc, the precipitation of jarosite particles is employed as means of the elimination of iron, sulfate and alkaline metals such as thallium. Jarosites are considered a potentially hazardous industrial waste that can be easily filtered and accumulated in outdoors, which causes their decomposition by atmospheric agents and the liberation of toxic metals contained in the structure, including thallium, an element that is highly toxic to humans. This study comprises the synthesis and characterization of the thallium jarosite (SEM-EDS, XRD, ICP, gravimetry, etc.). With the results was possible to determine the chemical formulae of the compound: $[\text{Tl}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}\text{Fe}_{3.11}(\text{SO}_4)_{2.11}(\text{OH})_{6.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.44}]$. The particles showed a semispherical geometry with an average size from 38-44 μm . The study of the nature of the decomposition of thallium jarosite was carried out in alkaline medium (NaOH). With the obtained results it was possible to elaborate a S type curve for the SO_4^{2-} and Tl^+ ions that were liberated throughout the entire decomposition process. The obtained experimental points fits to the model of decreasing core for spherical particles of constant size, where the chemical reaction controls the whole of the decomposition process. Moreover we studied the partial decomposed solids using SEM-EDS, where it was possible to observe an unreacted core, a reaction front and a layer of ashes. The products of total decomposition correspond to an amorphous compound according to XRD results.

Keywords: Thallium jarosite, nature of the decomposition, model of decreasing core.

1. INTRODUCCIÓN

El talio (Tl) es considerado un metal más tóxico para los humanos en comparación con el mercurio (Hg), cadmio (Cd) y Plomo (Pb) [1]. La solubilidad de los compuestos de talio es relativamente alta, de manera que el talio monovalente es transportado fácilmente a través de rutas acuosas en el medio ambiente [2].

En la mayoría de los concentrados minerales de cinc, el talio se encuentra en cantidades trazas que van desde 20 a 100 ppm, el cual es considerado una impureza indeseable en los circuitos de procesamiento hidrometalúrgico del cinc (Zn), debido a que puede co-precipitar en la electrolisis y contaminar el producto final, además de ser un elemento químico nocivo inclusive a concentraciones muy bajas. Por estos motivos, en el proceso hidrometalúrgico del cinc, el talio es separado como un precipitado fácilmente filtrable y posteriormente depositándolo en espacios abiertos [3,4].

El proceso de nucleación y crecimiento de partículas de jarosita se emplea en la hidrometalurgia del cinc, como un medio de precipitación del hierro, metales alcalinos como el talio y iones sulfato, en un compuesto con fórmula general: $MFe_3(SO_4)_2OH_6$, donde M puede ser: Tl^+ , H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , $\frac{1}{2}Pb^{2+}$ y $\frac{1}{2}Hg^{2+}$, especies comúnmente encontradas en la industria así como en la naturaleza. La incorporación de talio en la estructura de la jarosita y la relativa estabilidad, permite ser utilizado en los circuitos hidrometalúrgicos para su eliminación [3,4,5]. Sin embargo la manera en que se incorpora puede influenciar la movilidad y biodisponibilidad en ambientes naturales o controlados. Tl incorporado en la estructura podría influenciar la solubilidad de la jarosita, potencialmente estabilizando la estructura bajo un amplio rango de condiciones que son toleradas por la jarosita pura. Así como también es importante conocer el comportamiento que puede presentar este tipo de compuestos sobre todo en medios alcalino, debido a que en la industria se emplea como medio de control de pH, así como en diferentes procesos de remediación ambiental. El empleo de NaOH nos permite condiciones alcalinas elevadas y libres de interferencias en la cinética [6].

A pesar de la importancia general de la precipitación de jarositas para el control de talio en la industria del cinc, este compuesto se puede considerar como un residuo industrial potencialmente peligroso, el cual

es contenido en lugares abiertos expuesto directamente a los agentes atmosféricos, estas condiciones pueden influir en la descomposición de la jarosita y liberación de elementos tóxicos contenidos en ella hacia cuerpos de agua.

Alrededor de 400 toneladas de residuos jarosíticos se producen por día en plantas de cinc electrolítico en México; considerando una producción ininterrumpida de jarosita, se tiene un acumulado de cerca de 4 millones de toneladas [7].

El presente estudio tiene como finalidad dilucidar la estabilidad de la jarosita de talio en un medio fuertemente alcalino, ya que estos compuestos han demostrado elevada estabilidad en condiciones ácidas, ya que el talio u otros elementos tóxicos presentes en este tipo de compuestos pueden ser liberados en una forma biodisponible a los ecosistemas después de su disolución o descomposición.

Las condiciones y la metodología desarrollada en la síntesis de este compuesto, se determinaron en base a las investigaciones realizadas en la formación de jarositas sintéticas elaboradas por Dutrizac y Kaiman [5] y Patiño *et al.* [7,8,9]. Para el estudio de la descomposición, se basó en trabajos previos correspondientes en la naturaleza de la reacción y sus expresiones cinéticas en compuestos tipo jarosita argentíferas [8,9,10], así como también en la movilidad de metales tóxicos como el arsénico de sólidos tipo jarosita mediante el estudio de la cinética de descomposición de la jarosita con arsénico en medio alcalino de NaOH y $Ca(OH)_2$ [6,11,12], estableciendo el modelo cinético que mejor se ajusta a la descomposición de la jarosita de talio y la etapa controlante que describe dicho proceso. Los resultados obtenidos serán útiles en estudios cinéticos posteriores, donde será evaluado el efecto concentración, temperatura y tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio alcalino, con la finalidad de obtener información para evaluar el potencial impacto ambiental del talio en la etapa inicial de la reacción de disolución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Condiciones y procedimiento empleado para la síntesis de la jarosita de talio

La síntesis de la jarosita de talio se realizó en un reactor convencional de vidrio Pyrex de un litro de

capacidad acoplado a un dispositivo de agitación mecánica y un condensador tipo serpentín, colocado sobre una parrilla de calentamiento con sensor de temperatura.

La metodología de la síntesis consistió en preparar una disolución de un litro de $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $0.032 \text{ mol L}^{-1} \text{ Tl}_2\text{SO}_4$ (precursores grado reactivo), a una temperatura de $94 \text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de reacción de 24 horas con una velocidad de agitación de 650 rpm.

El compuesto formado fue caracterizado por gravimetría para la determinación de sulfato (SO_4) y por espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP), para cuantificar el hierro (Fe), talio (Tl) y azufre (S). La jarosita se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) en conjunción con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS).

2.2 Naturaleza de la reacción de descomposición en medio NaOH de la jarosita de talio

Las condiciones y la metodología empleadas en el estudio de la naturaleza de descomposición en medio alcalino, se basó en trabajos realizados por Patiño *et al.* [9,6,11] y Reyes *et al.* [12].

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de medio litro, montado sobre una parrilla de calentamiento equipada con un controlador de temperatura y agitación magnética y para el monitoreo de la reacción, se empleó un sistema de medición de pH.

El procedimiento experimental de la descomposición alcalina de la jarosita de talio, consistió en agregar al reactor 0.2 g del producto previamente sintetizado con un diámetro de partícula de $38 \mu\text{m}$ a una disolución $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (pH 11.66), a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y 650 rpm. Durante el desarrollo de la reacción se tomaron alícuotas de 5mL a distintos tiempos, para determinar por ICP las concentraciones del ion S y Tl en la solución. Los sólidos residuales también fueron caracterizados por DRX, MEB y EDS.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 En Difracción de Rayos X (DRX)

Los sólidos de la síntesis de la jarosita de talio, así como los sólidos residuales obtenidos en el experimento de la naturaleza de la reacción de descomposición, fueron caracterizados mediante un

difractómetro modelo SIEMENS D-500, operado a una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), a un voltaje de 30 kV e intensidad de 20 mA, realizando barridos en el rango $2\text{-theta} = 20^\circ - 90^\circ$, con un tamaño de paso 0.02° cada 42.9 s. La evaluación del espectro de difracción obtenido se realizó con la ayuda del software *Diffract Plus XRD Commander Diffractometer* que incluye la base de datos *ICCD (International Center for Diffraction Data)*, indicando que los picos de mayor intensidad del difractograma de la figura 1 indexa adecuadamente con la ficha PDF (00-0047-1768) de la estructura cristalina de la jarosita de talio ($\text{Tl Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

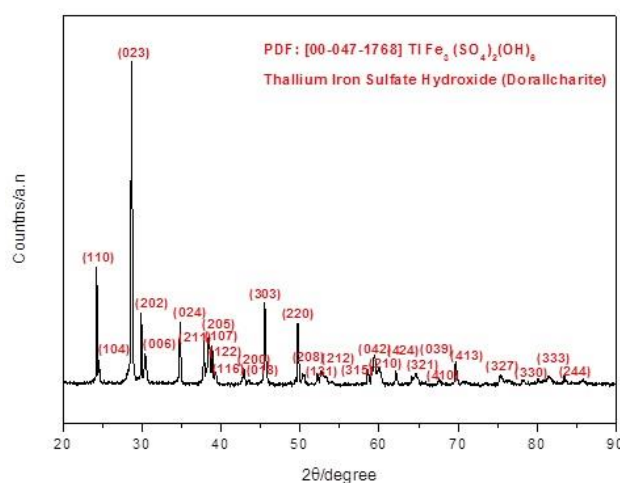


Figura 1. Difractograma de la síntesis de la jarosita de talio comparada con la ficha PDF de la Doralcherite (47-1768).

3.2 Análisis químico: gravimetría y espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP)

Se llevaron a cabo los análisis químicos de los elementos y especies que conforman la jarosita de talio. Mediante la técnica de gravimetría se realizó la determinación de sulfato (SO_4^{2-}) y mediante la técnica de espectrometría de acoplamiento inducción acoplado (ICP) fueron determinados el Fe, Tl y S. El equipo empleado fue la marca Perkin Elmer-Optima 3000-XL. En la tabla 1 se presentan de forma porcentual los resultados de los análisis por las técnicas antes mencionadas.

Con los resultados obtenidos del análisis químico y los obtenidos por DRX de la figura 1 [$\text{Tl Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], fue posible calcular la fórmula aproximada de la jarosita de talio sintetizada en base a la fórmula teórica: $\text{Tl}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}\text{Fe}_{3.11}(\text{SO}_4)_{2.11}(\text{OH})_{6.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.44}$; el contenido de $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$

fue determinado a través de un balance estequiométrico. La densidad experimental resultante mediante un picnómetro fue de 3.56 g cm^{-3} , similar al obtenido por Dutrizac y Kaiman (3.54 g cm^{-3}) [5].

Tabla 1. Composición química de la jarosita de talio sintetizada.

Especie	% en peso	Técnica de análisis
Fe	26,10	ICP
Tl	26,38	ICP
SO ₄ ²⁻	30,46	Gravimetría
H ₃ O ⁺ +OH ⁻ +H ₂ O	17,06	Diferencia

3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 2 muestra una imagen general (A) del precipitado obtenido, observándose una distribución de partículas semiesféricas uniformes de jarosita de talio, donde los tamaños de las partículas son de aproximadamente de 30 a 40 μm . En la imagen a semidetalle (B) se aprecia una partícula de jarosita de talio de morfología semiesférica de alrededor de 40 μm de diámetro. A mayor detalle la imagen (C) de una partícula de jarosita de talio, es revelado que las partículas están constituidas por micro cristales romboédricos fuertemente soldados entre sí. Para la obtención de las imágenes se empleó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo JSM- 6701F.

El espectro de EDS (figura 3), muestra los elementos presentes de la jarosita de talio, con lo cual se confirma la presencia de las especies que conforman la jarosita de talio. Con los resultados de análisis químicos, rayos X y MEB-EDS se confirma que el precipitado obtenido corresponde a la jarosita de talio.

3.4 Naturaleza de la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH

La naturaleza de la reacción de la jarosita de talio sintética consistió en descomponer el producto obtenido en medio NaOH. La reacción de descomposición fue monitoreada en distintos intervalos de tiempo, con la finalidad de establecer el modelo cinético que mejor se ajuste a la

descomposición y determinar la etapa controlante que describe el proceso de descomposición.

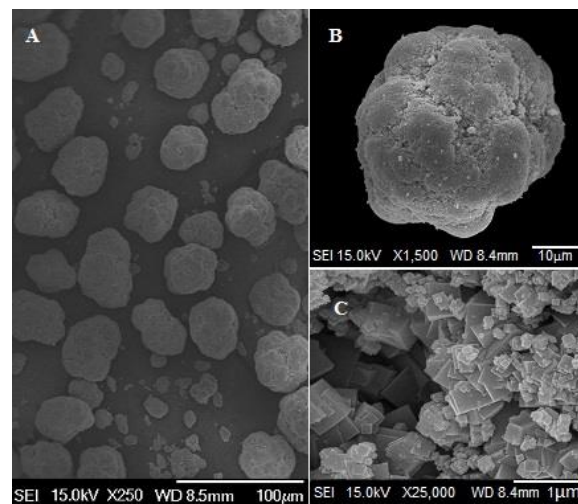


Figura 2. (A) Imagen general de distribución de tamaños de partícula de la jarosita de talio sintetizada, (B) imagen a semidetalle de una partícula de jarosita de talio de forma semiesférica y (C) imagen a detalle de una partícula de jarosita de talio conformada por micro cristales romboédricos.

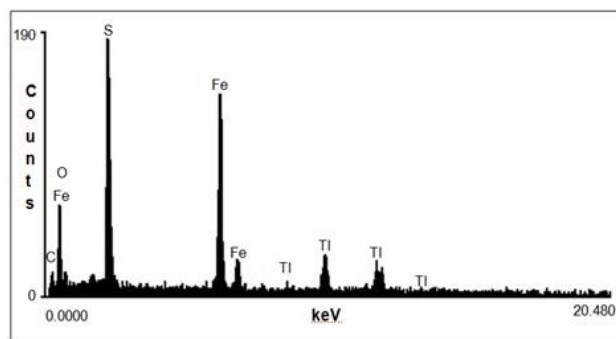


Figura 3. Análisis por EDS de la jarosita de talio.

3.4.1 Modelo Cinético

Antes que nada es necesario entender que cualquier modelo para el desarrollo de una reacción viene acompañado de una representación matemática, su ecuación de velocidad. Este modelo debe proporcionar una representación cercana a la realidad y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática. Para reacciones fluido-partículas sólidas, se consideran dos modelos simples idealizados, *el modelo de conversión progresiva*; donde el fluido reaccionante entra y reacciona al mismo tiempo en toda la partícula, y *el modelo de*

núcleo que se encoge sin reaccionar; se considera que la reacción inicia primero desde la exterior de la partícula desplazándose hacia el interior de la partícula [13].

Para definir el modelo que describe el proceso de descomposición de la jarosita de talio en medio alcalino se realizaron experimentos de descomposición parcial de las partículas sintetizadas, los sólidos residuales fueron caracterizados por MEB-EDS. La figura 4 muestra el perfil de reacción de la partícula, en la cual se observa un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de ceniza, por donde los iones (Tl y S) difunden hacia la solución, tal y como se muestra en los análisis puntuales por EDS del halo de cenizas y el núcleo sin reaccionar (figura 5), donde es posible apreciar que estas especies han difundido desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución. En base a resultados obtenidos del comportamiento real de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, el modelo de

núcleo que se encoge sin reaccionar es el que mejor describe el proceso de descomposición.

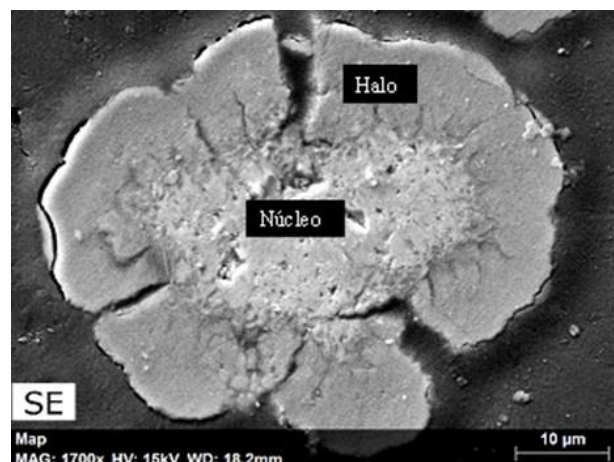


Figura 4. Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio NaOH.

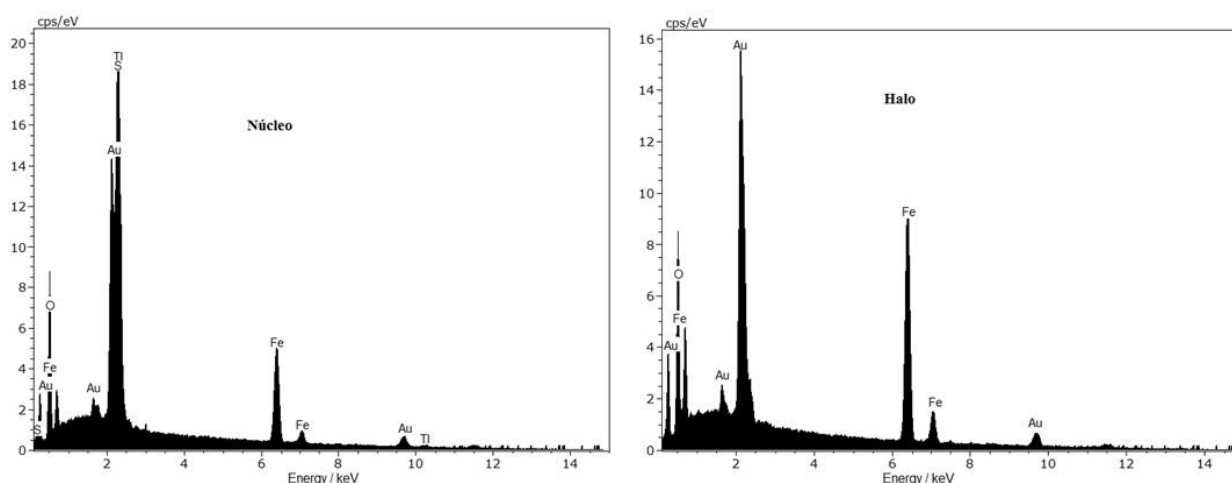


Figura 5. Análisis puntuales de EDS correspondientes al núcleo y halo de la partícula de jarosita parcialmente descompuesta.

La difusión de los elementos Tl y S en la reacción de descomposición también se puede visualizar a través de un mapeo realizado a la misma partícula de los elementos que componen la jarosita de talio parcialmente descompuesta. En la figura 6 se observa que los elementos Fe y O se encuentran distribuidos en toda la partícula, sin embargo el Tl y S solamente se encuentran en el núcleo, corroborando los resultados obtenidos por EDS.

3.4.2 Etapa controlante

La determinación de la etapa controlante de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, se realizó determinando la concentración de los iones S y Tl en solución a distintos tiempos de reacción, mediante la técnica de análisis ICP. Los resultados se muestran en la tabla 2 y se representan como la fracción de jarosita de talio que ha reaccionado (X), donde se observa que el azufre y talio difunden del sólido hacia el seno del líquido, cuya concentración se incrementa conforme la reacción avanza hasta la

descomposición total de la jarosita de talio y la concentración de estas especies permanece constante.

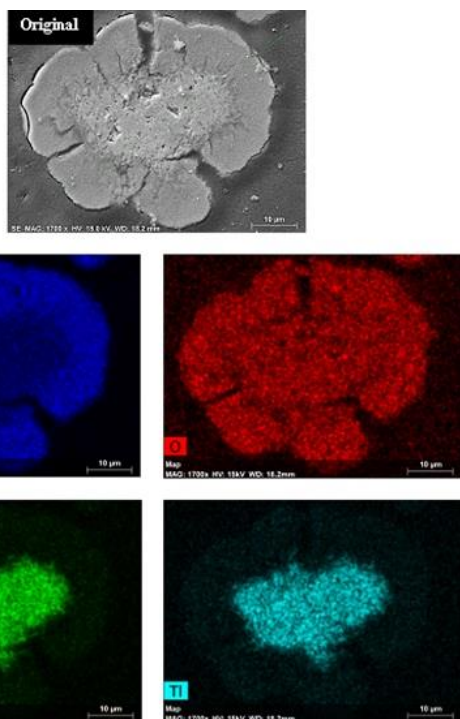


Figura 6. Mapeos de cada elemento que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio (NaOH, pH=11.91, 30 °C, 38 µm y 25min de reacción).

Con los datos de X fueron obtenidas las curvas tipo S de descomposición para el del S y Tl, como se aprecia en la figura 7, presentando en ambos casos un periodo de inducción, un periodo de conversión progresiva y una zona de estabilización de iones azufre y talio, que indica que la reacción de descomposición ha terminado.

Mediante los resultados de DRX, en la figura 8 se presentan los espectros realizados a los sólidos recuperados a distintos tiempos de descomposición (0 a 70min). Es posible observar que las intensidades de reflexión de los planos reticulares de la jarosita de talio inicial van disminuyendo conforme el tiempo de reacción se incrementa hasta desaparecer indicando que la descomposición total se llevó a cabo, dando lugar a la formación de un sólido amorfo probablemente constituido por hidróxido de hierro. Estos sólidos no evolucionan a nuevas fases cristalinas incluso para tiempos superiores al término de la reacción.

Tabla 2. Datos de la fracción de descomposición del ion azufre (S) y talio (TI) a diferentes tiempos de reacción.

Espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP)

t (min)	X _S	X _{Tl}
0	0	0
1	0,001	0,009
2	0,035	0,009
3	0,063	0,051
4	0,100	0,063
5	0,158	0,093
6	0,227	0,156
8	0,276	0,219
10	0,315	0,320
12	0,451	0,377
14	0,552	0,489
16	0,642	0,549
19	0,755	0,627
21	0,789	0,699
24	0,869	0,735
27	0,917	0,790
30	0,936	0,881
33	0,985	0,938
36	1,000	1,000
40	0,998	0,999

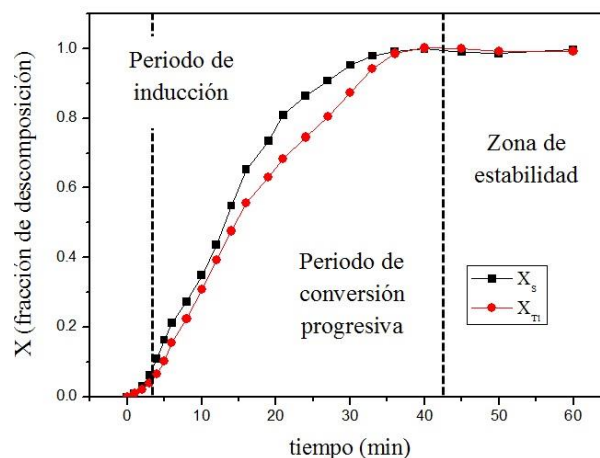


Figura 7. Curva de conversión-tiempo en medio NaOH 0.01 M, 30 °C, 38 µm de tamaño y 650 rpm, seguido mediante ICP.

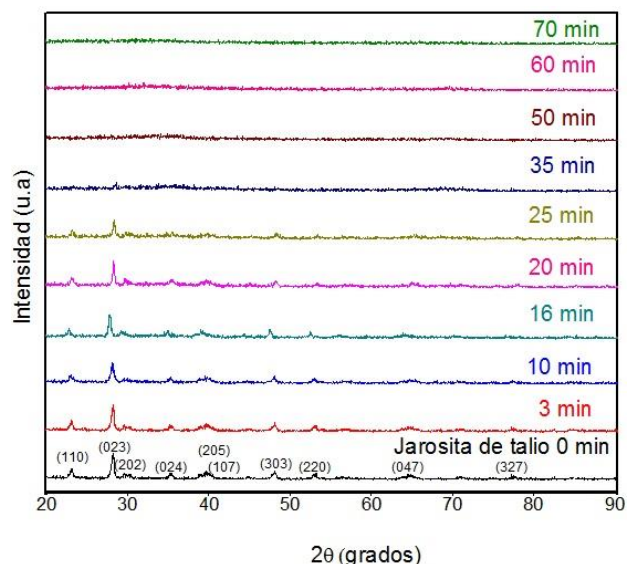


Figura 8. Difractogramas de la jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio NaOH 0.01 M.

Para el caso del modelo núcleo decreciente con la formación de cenizas, dos etapas pueden ser las controlantes de la velocidad de reacción: el transporte de materia en la capa de productos sólidos (control por transporte) descrita mediante la ecuación cinética:

$$f_1 = 1 - 3(I - X)^{2/3} + 2(I - X) \quad (1)$$

$$f_2 = 1 - (I - X)^{1/3} \quad (2)$$

para la reacción química en la superficie de la partícula (control químico), en ambas ecuaciones X es la fracción de sustancia que ha reaccionado. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en la curva de conversión tiempo para la descomposición de la jarosita de talio seguida por ion azufre, también se presentan los resultados de la evaluación de las ecuaciones correspondientes al control químico y por difusión en la capa de cenizas. Con los datos mostrados en la tabla 3 las gráficas de las figuras 9A, donde se evalúa el control químico y 9B, donde se evalúa el control por transporte de materia en la capa de residuos sólidos para el periodo de conversión progresiva, donde se observa que los puntos experimentales dan por resultado un coeficiente de regresión $R^2 = 0.98$ para el control químico y $R^2 = 0.95$ para el control por transporte. Estos valores del coeficiente de correlación indican que la velocidad de la reacción después del periodo de inducción está regida por la etapa de control químico.

Tabla 3. Aplicación de los modelos de control químico y control por transporte a los datos experimentales.

<i>t (min)</i>	<i>X_s</i>	<i>Control Químico</i>	<i>Control por transporte</i>
3	0,063	0,025	0,001
4	0,100	0,041	0,004
5	0,153	0,065	0,012
6	0,227	0,095	0,025
8	0,276	0,118	0,038
10	0,315	0,135	0,050
12	0,451	0,206	0,110
14	0,552	0,267	0,176
16	0,642	0,328	0,253
19	0,755	0,425	0,389
21	0,789	0,455	0,432
24	0,869	0,554	0,581
27	0,917	0,633	0,695
30	0,936	0,654	0,725
33	0,985	0,868	0,952
36	1,000	0,999	1,000

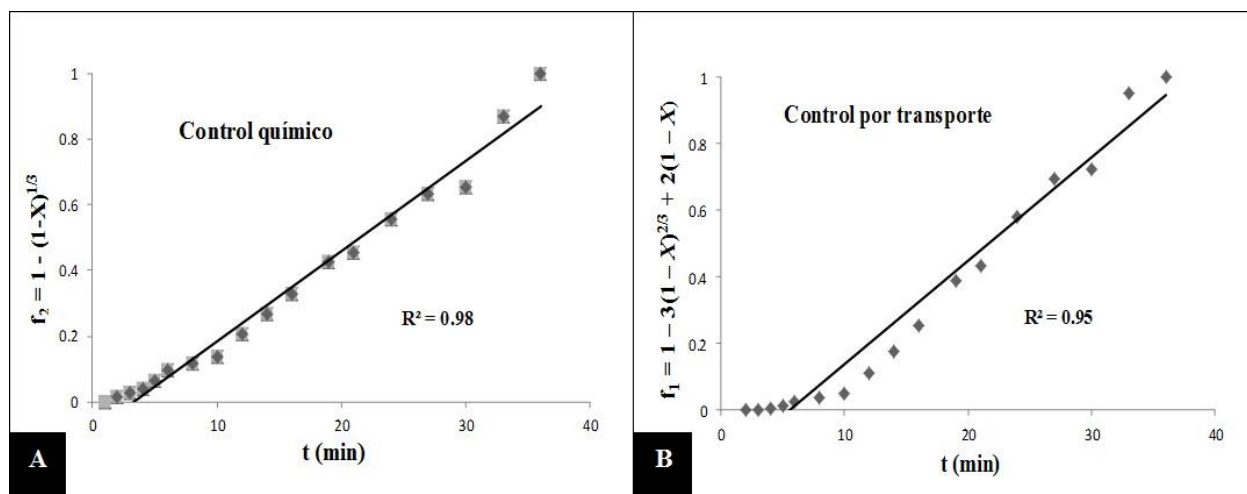


Figura 9. Aplicación de los modelos A) control químico y B) control por transporte para la descomposición de la jarosita de talio, en medio NaOH 0.01 M, 30 °C, 38 μ m de tamaño y 650 rpm.

4. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar la jarosita de talio. El precipitado obtenido está formado por partículas semiesféricas, constituidas por cristales de tipo romboédrico y de un tamaño mayoritario de 38 a 44 μ m.

Se determinó la fórmula experimental de la jarosita de talio sintética de acuerdo a la caracterización presentada, $[\text{Tl}_{0.86} (\text{H}_3\text{O})_{0.14} \text{Fe}_{3.11} (\text{SO}_4)_{2.11} (\text{OH})_{6.11} (\text{H}_2\text{O})_{0.44}]$, con una densidad resultante de 3.56 g/cm³.

De acuerdo a los resultados de la naturaleza de la reacción de descomposición en medio NaOH, la curva de descomposición presenta un periodo de inducción, en donde los iones azufre y talio se mantiene en niveles insignificantes, seguido del periodo de conversión progresiva en el cual la concentración del S y Tl aumenta súbitamente lo cual indica que se lleva a cabo la difusión de estos iones del núcleo sin reaccionar hacia la solución y la formación de subproductos sólidos amorfos. Finalmente alcanzando la zona de estabilización, donde la concentración del S y Tl se mantienen constante lo que indica que la reacción de descomposición ha concluido.

Se estableció que el modelo cinético modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar es el que mejor describe el proceso de descomposición de la jarosita de talio en medio alcalino.

Así mismo se determinó la etapa controlante con los datos experimentales de la concentración de los iones azufre en solución, indicando que la velocidad

de la reacción después del periodo inducción está determinada por etapa de reacción química. Por lo tanto, para estudios posteriores de cinética química sobre la de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH es recomendable utilizar dicho modelo.

Los resultados presentes en este trabajo indican la presencia del talio en solución durante la descomposición de la jarosita de talio en el medio NaOH, resultando de gran importancia ambiental la movilidad de este tipo de elementos bajo estas condiciones. Por lo que estos resultados serán útiles en estudios de cinética química de descomposición alcalina, que permitirán determinar la velocidad de descomposición de este tipo de compuestos de jarosita, dando la posibilidad minimizar esta reacción o inhibirla y disminuir la biodisponibilidad del Tl en el ambiental.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y al Instituto Politécnico Nacional por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Se reconoce también el valioso tiempo y asistencia técnica de José Manuel Martínez y Rosalina Tovar del Insituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

6. REFERENCIAS

- [1]. Cheam V. Thallium contamination of water in Canada. *Water Qual Res J. Can.* 2001; 36(4): 851-77.
- [2]. John Peter A, Viraraghavan T. Thallium: a review of public health and environmental concerns.

- Environment International. 2005; 31: 493–501.
- [3]. Dutrizac, J. The Behavior of Thallium during Jarosite Precipitation. Metallurgical and Materials Transactions B. 1997; 28B: 765-776.
- [4]. Dutrizac J, Chen S, Beauchemin, S. The behaviour of thallium (III) during jarosite precipitation. Hydrometallurgy. 2005; 79: 138–153.
- [5]. Dutrizac J, Kaiman S. Rubidium jarosite and thallium jarosite-new synthetic jarosite-type compounds and their structures. Hidrometallurgy. 1975; 1: 51-59.
- [6]. Patiño F, Flores M, Reyes I, Reyes M, Hernández J, Rivera I, Juárez J. Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic. Geochemical Transactions. 2013; 14:2.
- [7]. Patiño F, Arenas A, Rivera I, Córdoba D, Hernández L, Salinas E. Descomposición de plumbojarosita argentífera en medio CaO. Revista de la Sociedad Química de México. 2002; 1(46): 67-72.
- [8]. Patiño F, Roca A, Reyes M, Cruells M, Rivera I, Hernández L. Kinetic modeling of the alkaline decomposition and cyanidation of arjentojarosite. J. Mex. Chem. Soc. 2010; 54(4): 216-222.
- [9]. Patiño F, Reyes I, Rivera I, Reyes M, Hernández J, Pérez M. Decomposition kinetics of the argentine lead jarosite in NaOH media. J. Mex. Chem. Soc. 2011; 55(4): 208-213.
- [10]. Roca A, Patiño F, Rivera I, Hernández L, Pérez M, Salinas E, Reyes M. Decomposition and cyanidation kinetics of the argentine ammonium jarosite in NaOH media. J. Mex. Chem. Soc. 2007; 51(2): 47-54.
- [11]. Patiño F, Reyes I, Flores M, Pandiyan T, Roca A, Reyes M, Hernández J. Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarosite decomposition in alkaline media: Implications. Hydrometallurgy. 2013; 137: 115–125.
- [12]. Reyes I, Patiño F, Rivera I, Flores M, Reyes M, Hernández J. Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite. J. Braz. Chem. Soc. 2011; 22 (12): 2260-2267.
- [13]. Levenspiel O. Ingeniería de las reacciones químicas, 3a Ed. México: Limusa Wiley, 2013, p. 566-588.

ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES DE FASE POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROANÁLISIS QUÍMICO EN JUNTAS SOLDADAS AA5083-H116 CON PROCESO GMAW-P Y GAS DE PROTECCIÓN 80Ar19He1O₂

Enrique Esteban Niebles Nuñez^{1*}, Jimmy Unfried Silgado², Jaime E. Torres Salcedo³, Antonio J. Ramírez⁴

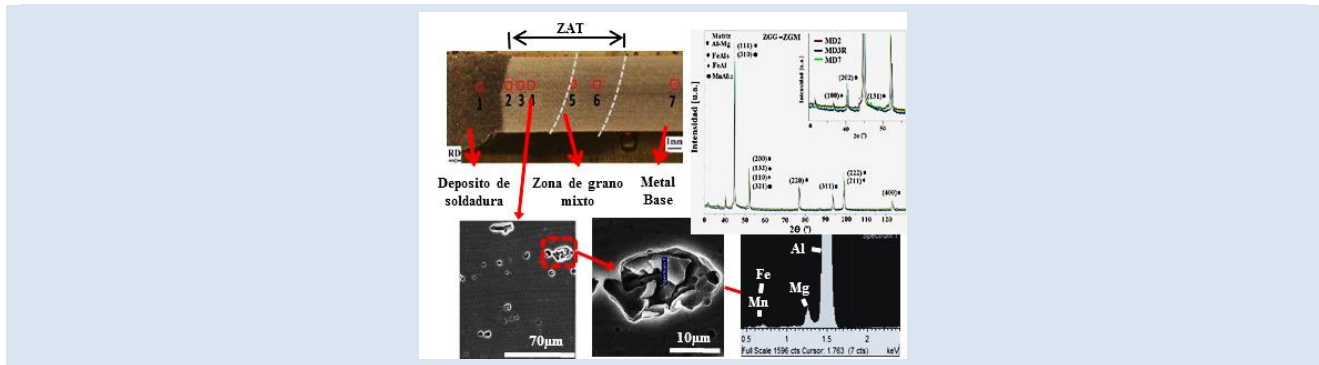
1: Universidad Autónoma del Caribe, Programa de Ingeniería Mecánica, grupo IMTEF, Barranquilla, Colombia.

2: Universidad de la Costa, Facultad de ingeniería, grupo PRODUCOM, Barranquilla, Colombia.

3: Universidad del Norte, Programa de Doctorado en Ingeniería Mecánica, Barranquilla, Colombia.

4: The Ohio State University, Welding Engineering Program, Columbus - OH, USA.

* e-mail: eniebles@uac.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se estudian las transformaciones de fase en las regiones de soldadura de un solo pase de la aleación AA5083-H116 con proceso GMAW-P automatizado, con gas de protección 80Ar19He1O₂, material de aporte ER5183 y con diferentes aportes térmicos. La metodología incluyó un análisis previo de resultados de microscopía óptica que permitió identificar cambios morfológicos en la estructura de las regiones en estudio. Se usó simulación termodinámica computacional mediante el método Calphad para obtener los campos de estabilidad de las fases en aleaciones Al-Mg. A través de microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energías de rayos X, se identificaron, tanto la morfología, como la composición química de los precipitados en las regiones de soldadura. Finalmente, se utilizó difracción de rayos X, permitiendo obtener difractogramas de las regiones bajo diferentes condiciones de soldadura. Los resultados muestran que, con los diferentes aportes térmicos usados, predomina la matriz FCC rica en Al con Mg en solución sólida, mientras variaron las proporciones de precipitados intermedios de segunda fase FeAl₆, FeAl y MnAl₁₂ en las regiones de soldadura.

Palabras claves: Juntas soldadas AA5083-H116; GMAW-P; Transformaciones de fase; Simulación.

STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS BY X-RAY DIFFRACTION AND ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETRY MICROANALYSIS IN WELDED JOINTS AA5083-H116 WITH GMAW-P PROCESS AND SHIELDED GAS MIXTURE 80AR19HE1O₂

ABSTRACT

In this work we studied the phase transformations in a single pass welding joint of AA5083-H116 alloy using GMAW-P automated process, 80Ar19He1O₂ shielding gas mixture, ER5183 filler metal and different heat inputs. The methodology included a preliminary analysis using optical microscopy, which identified morphological changes in microstructure of studied welding regions. A series of computational thermodynamic simulations, based on Calphad method, were used to calculate the phase stability fields in Al-Mg alloys. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry techniques were used to identify the morphology and the chemical composition of those precipitates found in welded regions. Finally, X-ray diffraction was used to obtain diffraction patterns of the regions under different welding conditions. Under different heat input values, our results showed that Al-rich FCC matrix with Mg in solid solution predominates in the microstructure, whereas, the proportions of secondary phases (FeAl₆, FeAl and MnAl₁₂) changed in some regions of the welded joint.

Keywords: AA5083-H116 welded joints; GMAW-P; Phase transformations; Simulation.

1. INTRODUCCIÓN

Los cambios microestructurales y transformaciones de fase que experimentan las juntas soldadas de aleaciones aluminio endurecibles por trabajo en frío; por efectos del aporte térmico, la rápida solidificación del depósito de soldadura y la afectación térmica de la zona adyacente a la soldadura contribuye, principalmente, en los procesos de recristalización y crecimiento de grano y su influencia sobre los indicadores de propiedades de la aleación. Aunque también involucran problemas asociados con ablandamiento, susceptibilidad al agrietamiento intergranular y agrietamiento asistido por esfuerzo y corrosión [1-4].

El análisis de la evolución microestructural e identificación de fases en uniones soldadas generalmente es apoyado en el uso de las técnicas de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) en los modos electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), así como microanálisis de composición química por Espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDS) [5]. Se puede emplear microanálisis químico con análisis de imágenes de MEB para identificar microconstituyentes y precipitados, mientras la técnica EDS se puede usar para la identificación cristalográfica de las fases en el volumen. En la primera, la limitación es la resolución del microscopio, mientras en la segunda, la fracción de la fase por encima de 5% en volumen.

Uno de los procesos de soldadura con mayor tendencia en aplicaciones navales es la soldadura por arco con protección gaseosa y electrodo consumible GMAW con arco pulsado, debido a su versatilidad, seguridad, facilidad, excelente calidad, alta eficiencia del proceso y bajo costo comparados con otros procesos de soldadura por fusión y la ventaja de la ausencia de fundentes y/o protectores sólidos que presentes pueden perjudicar la calidad de la unión soldada [6, 7]. Los gases de protección comúnmente utilizados en la soldadura de aleaciones de aluminio con procesos GMAW son el argón (Ar), helio (He), mezclas binarias de argón – helio en variadas proporciones y mezclas ternarias de argón-helio-oxígeno en variadas proporciones [6, 8, 9]. Un problema frecuente en la soldabilidad de aleaciones de aluminio AA5083 con gas de protección Argón es la presencia de poros en el depósito de soldadura (DS) ocasionando una reducción significativa de la resistencia y ductilidad en la integridad y servicio de

las juntas soldadas [8, 10, 11]. Se ha observado que el uso de mezclas de Ar-He-O₂ en las soldaduras de AA5083 con proceso GMAW-P produce en el depósito de soldadura la menor presencia de poros, en comparación con el uso de mezclas de Ar-He, favoreciendo en mayor medida su soldabilidad [9].

Para aleaciones de la serie AA5xxx tipo 5083, 5182, 5486 el contenido de Mg y Mn es del 4 a 7% y del 0,3 a 0,8% respectivamente. La solidificación inicia a 638°C con la formación de granos de solución sólida de Al-Mg [12]. El magnesio tiene 17,1% como solubilidad máxima en el aluminio, la cual disminuye con la temperatura, produciendo la fase β (Al₃Mg₂) a temperaturas entre 200°C y 300°C siendo, aproximadamente, 250°C para la aleación AA5083. La aleación AA5083-H116, cuyo contenido nominal de Mg está entre 3 y 5%, es comúnmente usada en cascos y estructuras navales. Goswami et al. [13], reportaron que la fase β en aleaciones de aluminio AA5083-H131 precipita fácilmente en los contornos de grano cuando es sometida a tratamientos térmicos a temperaturas de 175°C por espacios de tiempo de hasta 1 h y permanece aún en el contorno de grano como una fase sobresaturada de Mg en Al por espacios de tiempo mayores a la misma temperatura. Katsas et al. [14], reportaron el fenómeno de transformación microestructural, próxima al equilibrio y formación de precipitados, en la aleación AA5083 mediante recocidos estáticos de 10 minutos a temperaturas diferentes. Sus resultados evidencian a temperaturas entre 450 a 525°C la presencia probable de precipitados Mg₅Al₈ dispersos uniformemente en la aleación. Para temperaturas superiores a 525°C estos precipitados comienzan a ubicarse parcialmente en los bordes de grano, creando redes continuas. Finalmente, entre 575 °C y 625°C se difunden los elementos hacia el contorno de grano quedando una región intergranular rica en Mg.

En aleaciones de Al-Mg tipo AA5456 y AA5182, con contenidos de hasta 0,4% de Fe, la solidificación inicia entre 630 y 635°C con la formación de granos de ricos en solución sólida Al-Mg. La solidificación finaliza a ~570°C, donde se forman precipitados Al₆(Fe,Mn) y Al₃Fe. En el equilibrio, fases como Al₈Mg₅ y Mg₂Si son observadas [12]. En aleaciones Al-Mg que contienen Fe, cuando se presentan enfriamientos rápidos aparecen cambios morfológicos en la matriz influenciados por la rápida precipitación de las fases FeAl₆ a FeAl₃. Así mismo,

se ha reportado que en aleaciones Al-Fe cuando la solidificación es del orden de 10^1 a 10^4 °C/s el resultado es un cambio morfológico de $FeAl_3$ a $FeAl$. Es común encontrar que estas partículas de segunda fase sean del orden de 10 μ m, produciendo pequeños incrementos en la resistencia y disminución de la tenacidad y resistencia a la corrosión [15]. Li y Arnberg [16] reportaron, para aleaciones AA5182, que partículas de $Al_m(Fe,Mn)$ y $Al_3(Fe,Mn)$ están presentes durante la estructura de solidificación, además de transformaciones de $Al_m(Fe,Mn)$ a $Al_3(Fe,Mn)$ con estructura laminar después de 7 horas de homogenización a 520°C.

En aleaciones Al-Mg-Mn con contenidos de 1,9 a 4,1% de Mn, fases de Al + $MnAl_6$ son formadas en el intervalo entre 627 a 617°C. La presencia de Fe y Si determinan la existencia de fases $Al_{12}(Fe,Mn)_3Si$, $Al_6(Fe,Mn)$ o Al_3Fe [12, 15, 2]. Para Kannan et al. [17], el principal propósito de adicionar Mn en estas aleaciones es formar partículas finas de $MnAl_6$, de 1 a 2 μ m, bajo condiciones típicas, que restringen el crecimiento de grano, y que además sirven para refinar el tamaño de grano durante la recristalización. Ratchev y colaboradores [18], evidencian en aleaciones de aluminio AA5182, la influencia de la variación de temperatura y tasas de enfriamiento en la aparición de precipitados dispersos de $Al_6(Fe,Mn)$ en forma de placas, en altas temperaturas y tasa de enfriamientos bajos, y en formas romboides y mayor fracción a bajas temperaturas. Fuller y colaboradores [19], mostraron la presencia de precipitados de $Al_6(Fe,Mn)$ en las regiones de soldadura de la aleación AA5083-H321, soldada con proceso GMAW y metal de aporte ER5356. Paredes-Dugarte y colaboradores [4], mediante microscopia electrónica de barrido durante la caracterización de compuestos intermetálicos aislados en la matriz de AA3003, mostraron la morfología y tamaño de partículas intermetálicas $-Al(Fe,Mn)$ tipo bastón y $\alpha-Al(Fe,Mn)Si$, tipo globular e irregular. Por otro lado, en aleaciones de Al-Mg pequeñas adiciones de cromo se usan para controlar la estructura del grano y prevenir el crecimiento de grano [15]. En aleaciones de aluminio AA5083, el cromo comúnmente aparece como una fina dispersión de $Al_{11}Cr_2$ [2].

A partir de lo anteriormente descrito, este artículo tiene como objetivo caracterizar microestructuralmente que transformaciones de fase están presentes en las regiones de soldadura de la

aleación AA5083-H116 soldadas en junta a tope bajo diferentes aportes térmicos, con proceso GMAW en la transferencia pulsada, utilizando material de aporte ER5183 y gas de protección la mezcla 80Ar19He1O₂. El análisis de la evolución de la microestructura que respalda la caracterización se realizó mediante la aplicación de técnicas de: microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido, espectrometría por dispersión de energías de rayos X y difracción de rayos X.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Determinación de la composición química y caracterización microestructural del metal base

La composición química del metal base AA5083-H116, fue obtenida por Espectrometría de emisión óptica. El análisis microestructural por microscopia óptica (MO) de los especímenes de prueba, se realizó con un microscopio Olympus® G50X con aumentos entre 5X y 100X.

2.2 Diseño y aporte térmico de las juntas soldadas

Las soldaduras del metal base AA5083-H116 de espesor 4,6mm fueron realizadas con proceso GMAW-P automatizado, en una sola pasada, en posición plana (1G), con gas de protección MG3:80Ar19He1O₂ y material de aporte AWS A5.10:99 ER5183 de diámetro \varnothing 1,2mm. La fuente de poder utilizada corresponde con un equipo de soldadura GMAW, con alimentador y mando de control Optima® para los parámetros de soldadura en la transferencia pulsada. Como sistema automático para el control de movimientos y velocidades de soldadura se utilizó un sistema Railtrac®. El diseño de la junta se muestra en la Figura 1.

La parametrización de soldadura (Tabla 1) fue ajustada para obtener tres aportes térmicos (HI) denominados aporte térmico alto, medio y bajo. El cálculo del aporte térmico [9, 20] fue realizado mediante la ecuación 1, donde η_a es la eficiencia del proceso GMAW-P, I_m es la corriente media, V es voltaje de arco y v_s es la velocidad de soldadura.

$$\text{Aporte térmico} = \frac{60\eta_a I_m V}{1000v_s} \quad [\text{kJ/cm}] \quad (1)$$

El cálculo de la corriente media I_m [9, 21, 22], asumiendo una señal de onda rectangular en la transferencia pulsada del proceso GMAW, es realizado mediante la ecuación 2, donde I_p es la corriente pico, I_b la corriente base, t_p y t_b el tiempo pico y base de pulso respectivamente.

$$I_m = \frac{I_b t_b + I_p t_p}{t_b + t_p} \quad [A] \quad (2)$$

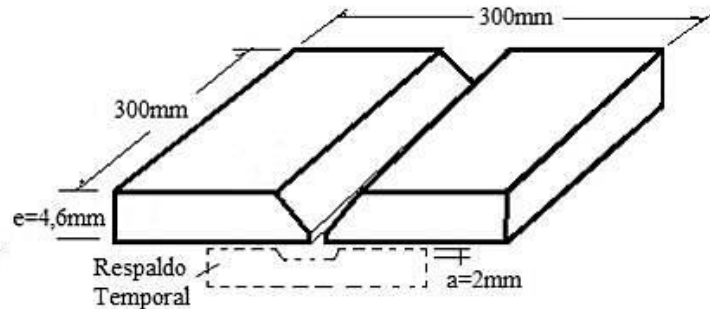
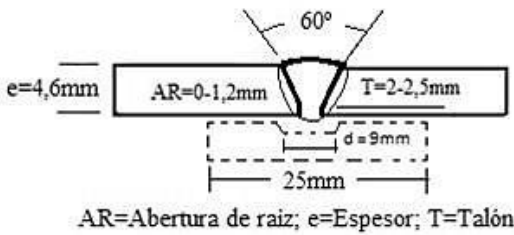


Figura 1. Diseño de junta a tope para las soldaduras de la aleación AA5083-H116 de una sola pasada.

Tabla 1. Parámetros experimentales de soldaduras

para el cálculo del aporte térmico. HI=Aporte térmico, I_m = Corriente media, η_a = Eficiencia del

\overline{HI} [kJ/cm]	$\overline{\eta_a}$	\overline{V} [V]	$\overline{I_m}$ [A]	$\overline{v_a}$ [m/min]	$\overline{v_s}$ [cm/min]
1,98	0,6	21,1	148,0	5,5	57,0
2,15	0,6	21,9	179,6	9,0	66,0
2,64	0,6	24,9	192,6	9,0	66,0

proceso, V = Voltaje, I_m = Corriente media, v_a =

Velocidad de alimentación de alambre, v_s =

Velocidad de soldadura.

Al comparar entre sí los valores promedios por aporte térmico (Figura 2) se determina una diferencia porcentual de 10,18 y 29,52 de los aportes térmicos medio y alto respectivamente con respecto al aporte térmico bajo. Así mismo al comparar los aportes térmicos medio y alto, se obtiene una diferencia del 21,53%.

La eficiencia del proceso η_a es calculada mediante la ecuación 3, donde I_m es la corriente media y ϕ es un factor adimensional [9].

$$\eta_a = 94.52 - 0.118I_m - 107.61\phi + 0.348I_m\phi \quad (3)$$

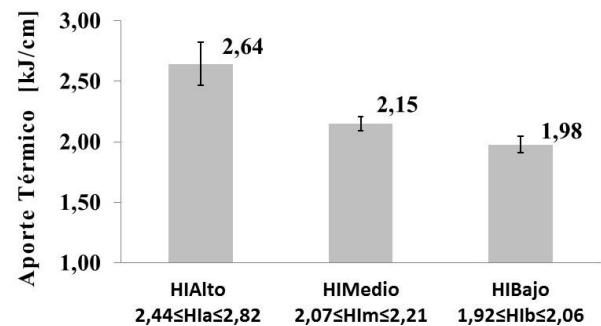


Figura 2. Aportes térmicos promedio obtenidos en soldaduras definitivas de la AA5083-H116. Barras de error con desviación estándar.

2.3 Simulación de las transformaciones de fase en equilibrio y solidificación del depósito de soldadura

Se realizó simulación, mediante termodinámica computacional y el método CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagram and Thermochemistry*) de las transformaciones de fase en equilibrio de la aleación AA5083, tomando como base la composición química de la aleación en estudio, con el fin de obtener diagramas pseudobinarios de Al-Mg

que muestren los campos de estabilidad de las fases de la aleación relacionándolos con las regiones de soldadura. Así mismo, se realizó la simulación mediante un modelo de Scheil-Gulliver (S-G) de la solidificación del depósito de soldadura sin dilución. Para realizar el cálculo de los diagramas pseudobinarios y de fracción de fases se usó el software comercial Thermo-Calc® versión clásica TCC-27 [12]. Se usó la base de datos para aleaciones de aluminio TTAL-7 de Thermotech®. Para correr el programa se usó la composición química del material base determinada experimentalmente y se restringieron las fases presentes a la matriz (γ), rica en Al-Mg, y las fases secundarias Al_3Mg_2 , Al_3Fe , $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})$ y Al_6Mn , las cuales son normalmente observadas en las aleaciones AA5xxx [1-3]. Las opciones de definición de diagrama y de material, fueron usadas en la subrutina para obtener los dos diagramas mencionados. Para el cálculo de la solidificación del depósito de soldadura fue usado el módulo Scheil-Gulliver localizado en el módulo de cálculo P3 del software TCC-27. Como insumo de entrada se usó la composición química del depósito puro que fue determinada experimentalmente, y se usaron la misma base de datos y restricción en las fases presentes que para el cálculo de diagramas pseudobinarios.

El modelo de Scheil-Gulliver (S-G) es una aproximación matemática para la redistribución del soluto durante solidificación de aleaciones metálicas, el cual ha sido exitosamente probado en sistemas multicomponentes de Aluminio [23]. El enfoque se basa en simular la solidificación fuera del equilibrio, suponiendo equilibrio termodinámico local en el frente de avance de la solidificación en la interfase sólido-líquido. El soluto no retro-difunde de nuevo en el sólido y este es rechazado por completo al líquido. La mezcla completa del soluto en el líquido también se asume como resultado de la convección y/o de la agitación [23-25]. La ecuación 4 representa el modelo S-G

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (4)$$

Donde, C_s es la composición del frente sólido, f_s es la

fracción del sólido, C_0 es la composición inicial y k es el coeficiente de distribución o partición. Para sistemas multicomponentes se utilizan coeficientes de partición variables, requiriendo poder de cómputo para resolver las ecuaciones junto con el uso de bases de datos termodinámicas [25]. Los cálculos de termodinámica computacional fueron apoyados y comparados permanentemente con los resultados de la revisión de la literatura y resultados de la caracterización experimental obtenidos de los análisis de caracterización de fases mediante técnicas de Espectrometría por dispersión de energías de rayos X y Difracción de Rayos X aplicados en las juntas soldadas AA5083-H116.

El análisis de composición química del depósito de soldadura por espectrometría de emisión óptica fue realizado de acuerdo con la norma AWS A5.10/A5.10M: 1999 R (2007) y ASTM E34-11, el cupón de prueba fue soldado en posición sobrecabeza (4G) con material de aporte AWS A5.10:99 - ER5183 (AlMg4.5Mn) de diámetro 1,2mm [26, 27]. Se realizó el diseño de la junta [26] y obtención del espécimen de prueba para análisis químico del depósito como se muestra la Figura 3.

2.4 Caracterización microestructural y microanálisis químico

Para la caracterización microestructural en juntas soldadas AA5083-H116 se analiza una muestra representativa por cada aporte térmico. Los tamaños y extensión de cada región de soldadura en la ZAT, fueron determinados con base en resultados de análisis de barrido de microdurezas Vickers, permitiendo ubicar los puntos donde fueron obtenidas las imágenes con las técnicas de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis de composición química por espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDS). Las muestras fueron embutidas en resina fría, con temperaturas abajo de la temperatura de recristalización del aluminio puro, con el fin de no modificar el estado del material soldado. Se atacó con H_3PO_4 (85%) al 10% v-v a 60° C, sumergiendo la muestra durante 6-7min, lavando luego con abundante agua durante 15 min y secando con ayuda de alcohol isopropílico y aire caliente.

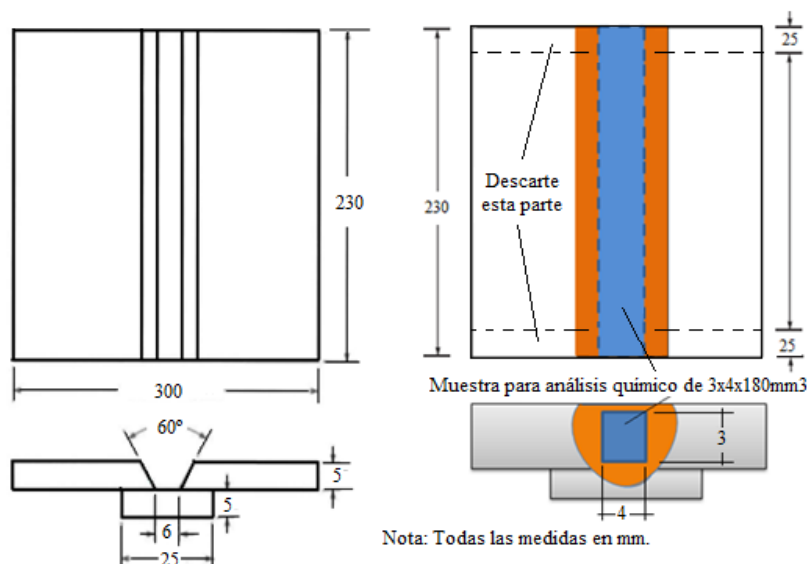


Figura 3. Diseño de junta para prueba de análisis químico en depósito de soldadura en la junta soldada AA5083-H116. Adaptado de [26].

Se utilizó un microscopio óptico Olympus® BX51M con adquisición y procesamiento de imágenes PAX-it®, mientras que para el análisis MEB-EDS se utilizó un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo FEG-MEB, modelo Quanta 650FEG. La captura de imágenes en los modos SE y BSE y el complemento EDS (EDS-INCA, Oxford Instruments X-Max) permitió la caracterización básica de los precipitados, así como la variación de composición química en la interface y regiones de soldadura. Los parámetros de trabajo, en el microscopio FEG-MEB al aplicar la técnica MEB modos SE y EDS fueron: apertura de lente objetiva = 5 (30 μ m), tamaño de spot = 5-6, distancia de trabajo = 10mm, aceleración de voltaje = 20kV. En el modo EDS, el software utilizado para la adquisición de datos fue el software INCA® en el modo adquisición total (full acquisition mode). Los parámetros utilizados para la adquisición del espectro fueron: tiempo muerto (Dead time) de 20-30%, tiempo de captación (LiveTime) = 30s, Espectro (Spectrum Range) = 0-20kV y número de canales = 2K.

2.5 Preparación de muestras e identificación de fases por difracción de rayos X

Para la identificación de fases, en la interface y regiones de soldadura, con la técnica de difracción de rayos X, se tomó una muestra representativa por cada aporte térmico, teniendo en cuenta la probabilidad que el porcentaje de fracción volumétrica de cada fase presente fuera superior al

5% de la fracción másica; por tanto, los resultados obtenidos son considerados como indicadores cualitativos para la identificación de fases. Las muestras utilizadas para el análisis por DRX fueron codificadas por aporte térmico medido en [kJ/cm]: Aporte térmico alto - MD2 (2,44-2,82), Aporte térmico medio - MD3R (2,07-2,21), Aporte térmico bajo MD7- (1,92-2,06). Con el conocimiento previo, a partir de la revisión de la literatura, de los resultados de microscopía óptica y del microanálisis de composición química por EDS, se procedió al análisis cualitativo de fases con la técnica DRX en la ZAT. En la identificación de fases, se asocian tanto la posición 2θ e intensidad de cada pico de Bragg obtenidos de los difractogramas para cada muestra analizada, con los índices de Miller (hkl), posición 2θ e intensidad de por lo menos tres picos más intensos obtenidos de patrones de difracción - PDF (por sus siglas Powder Diffraction File) disponibles en base de datos del International Centre for Diffraction Data- (ICDD) [28].

Fueron obtenidos difractogramas con un equipo de Difracción de Rayos X marca X'PERT PRO®, PANalytical, con soporte de base de datos ICDD-PDF (webpdf 4f 2011). Las muestras analizadas fueron expuestas a radiación de Co, por cuatro (4) horas, con longitudes de onda $K_{\alpha 1}$ (Å) = 1,789010 y $K_{\alpha 2}$ (Å) = 1,792900. El barrido de radiación en modo continuo se realizó sobre una franja de difracción de 2θ comprendida entre 30° y 130° , ángulo de divergencia fijo de $0,5730^\circ$, goniómetro de alta

resolución PW3050/65, tamaño de paso de 0,0191° y un tiempo de barrido de 350,52s. Con ángulos de divergencia fijos se tiene que el área irradiada por el haz de rayos x es variable, volumen irradiado por el haz constante e intensidad constante del patrón de difracción y útil para análisis de fases [28, 29].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Composición química y caracterización microestructural del metal base

Los resultados del análisis de composición

química se muestran en la Tabla 2, y son coherentes para la aleación AA5083-H116. El análisis de MO evidencia (ver Figura 4a), como es esperado, granos alargados con fuertes signos de trabajo por deformación en frío. Mediante análisis MEB y espectros EDS se identificaron (ver Figura 4b), además de la matriz en Al-Mg, alta densidad de partículas de segunda fase ricas en Al-(Fe,Mn), Al-(Fe,Mn,Cr) y Al-(Fe,Mn,Cu).

Tabla 2. Composición química metal base AA 5083–H116. % en peso.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Otros elementos			Al
0,022	0,238	0,176	0,418	4,017	0,061	0,013	0,06	Ni=0,015 V=0,013	Pb=0,011 Sn=0,011	Ca=0,000 Zr=0,004	94,995

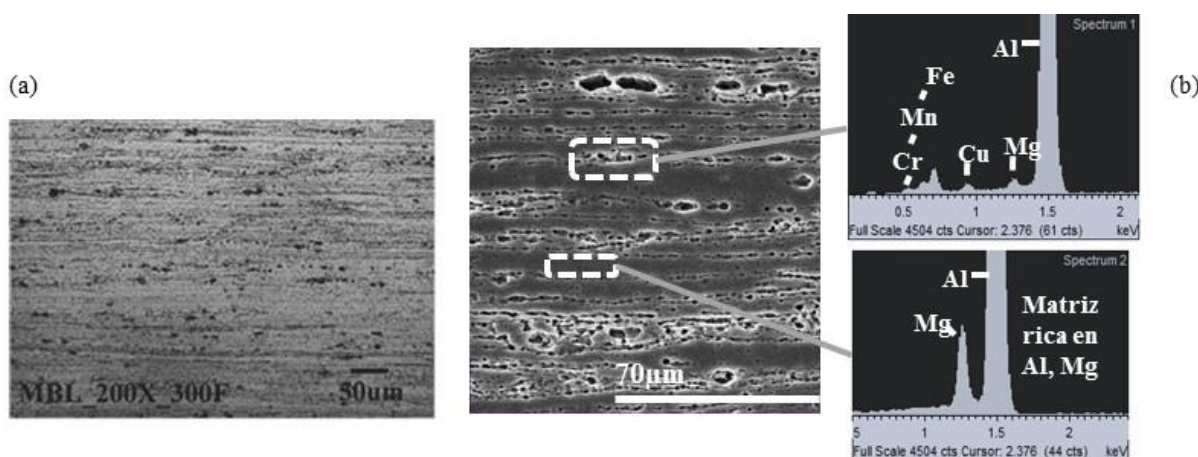


Figura 4. Microestructura del metal base AA 5083–H116. Ataque H₃PO₄ 10%. (a). Imagen microscopía óptica en dirección longitudinal de laminado. (b). Imagen MEB y espectros EDS en el metal base.

3.2 Transformaciones de fase en equilibrio en metal base

La Figura 5 muestra los diagramas de equilibrio de fracción másica de fases contra temperatura (ver Figura 5a) y el diagrama pseudobinario de la aleación AA5083 (ver Figura 5b), obtenidos mediante simulación termodinámica computacional, usando la composición química mostrada en la Tabla 2. Los resultados permiten evidenciar que las fases en equilibrio a temperatura ambiente, son: la matriz FCC rica en Al y los precipitados Al₃Mg₂,

Al₆Mn y Al₃Fe. La matriz es una solución sólida de Al-Mg con una fracción cercana al 88% y estructura cúbica centrada en las caras (FCC). El compuesto intermedio Al₃Mg₂ (β), es un precipitado de segunda fase con ~10% en fracción másica. El otro 2% está repartido entre los compuestos intermedios Al₆Mn y Al₃Fe, con una mayor proporción del primero.

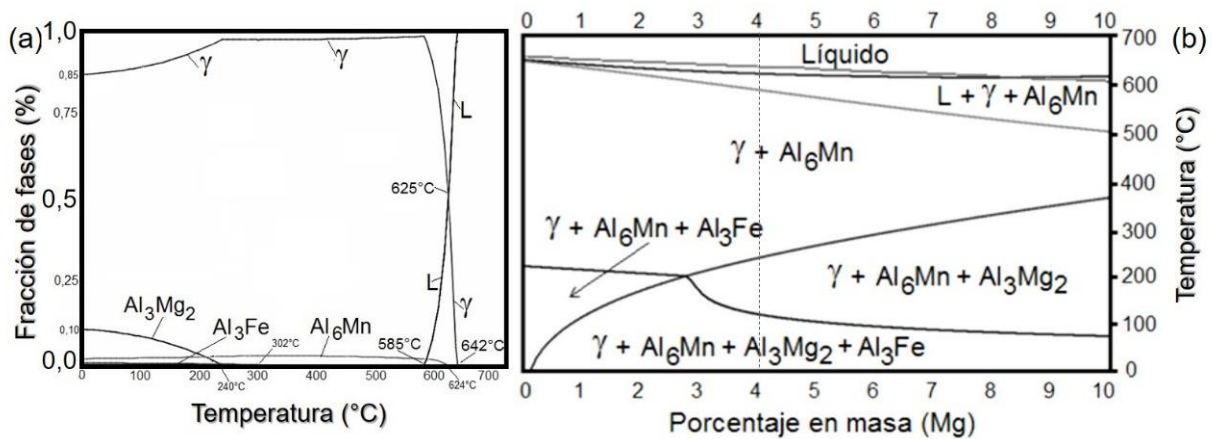


Figura 5. (a) Fracción másica de fases en función de la temperatura. (b) Diagrama pseudobinario en función del porcentaje en peso de Mg.

Bajo condiciones de equilibrio, el punto de fusión de la aleación estudiada está a $\sim 639^\circ\text{C}$. La fase Al_6Mn se forma dentro del intervalo de solidificación, como se observa en la Figura 5b, a una temperatura de $\sim 624^\circ\text{C}$, mientras que el intervalo de solidificación finaliza a $\sim 586^\circ\text{C}$. Las regiones de soldadura más próximas a la línea de fusión alcanzan temperaturas mayores a 400°C , con predominio de la estabilidad de la matriz y del compuesto Al_6Mn , como se observa en la Figura 5b. La precipitación de las fases Al_3Mg_2 (β) y Al_3Fe ocurre a $\sim 238^\circ\text{C}$ y $\sim 302^\circ\text{C}$, respectivamente, como se observa en la Figura 5a. De acuerdo con los campos de estabilidad de la aleación (Figura 5b), las fases anteriormente mencionadas coexisten dentro del intervalo de temperaturas de la zona afectada térmicamente. Debido a lo anterior, las fases Al_3Fe y Al_2Mg_3 podrían solubilizarse, favoreciendo la formación de precipitados intermedios del tipo $Al_x(Mn,Fe)_y$ y Al_xFe bajo condiciones cinéticas de enfriamiento propias de un proceso de soldadura por fusión.

3.3 Secuencia de solidificación del depósito de soldadura

Los resultados del análisis de composición química del depósito de soldadura, mostrados en la Tabla 3, permiten evidenciar alta compatibilidad con el metal base. El análisis de la microestructura permite apreciar una estructura dendrítica equiaxial, asociada al modo de solidificación del depósito (ver Figura 6a). Al comparar los porcentajes en peso de Mg en el material base (4,017%), material de aporte (4,5 a 5,2%) y depósito de soldadura (3,760%) se observa que hay disminución de este componente. Esta probable disminución por volatilización de Mg,

explicaría la aparición de poros en el depósito de soldadura. Se observa un incremento en el porcentaje en peso de Mn, en el depósito de soldadura (ver Tabla 3), influenciado por la mayor proporción de entre 0,5 y 1,0% de Mn en el material de aporte utilizado [26]. Incrementos de Mn permitirían la formación de partículas de $MnAl_6$ y $Al_6(Fe,Mn)$, durante la solidificación del depósito de soldadura, según lo reportado por Kannan et al. [17], Ratchev et al. [18] y Fuller et al. [19]. Se observa una disminución leve de los componentes Cu y Fe. Además de la matriz rica en Al y Mg, fueron observados, algunos precipitados dispersos en la matriz con técnicas MEB-EDS, encontrándose partículas en Al, Fe y Mn. Contenido de oxígeno en el depósito, prevé la presencia probable de partículas de alúmina Al_2O_3 , producto del Oxígeno (ver Figura 6b) contenida en la mezcla de gas (80Ar19He1O₂) utilizada durante la soldadura y el alto porcentaje de aluminio en la matriz Al-Mg de la aleación [6, 9].

La secuencia de solidificación de acuerdo al modelo S-G del depósito, modelado con la composición química según la tabla 2 se muestra en la Figura 7. A partir del líquido se forma la solución sólida γ con estructura FCC rica en Al. Posteriormente, surgen las fases Al_6Mn y luego Al_3Fe . Según el modelo, entre 600° y 500° C, la fase Al_6Mn se disuelve. Finalmente, surge el compuesto Al_3Mg_2 . Al final de la solidificación el depósito contiene las fases Al_3Fe , Al_3Mg_2 y la matriz γ , mostrando que el depósito tiene un comportamiento similar en transformaciones al del metal base [2, 30].

Tabla 3. Composición química y microestructura del depósito de soldadura. % en peso.

c	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Otros elementos			Al
0,00	0,199	0,146	0,599	3,760	0,059	0,009	0,053	Ni=0,017 V=0,011	Pb=0,000 Sn=0,003	Ca=0,000 Zr=0,005	95,139

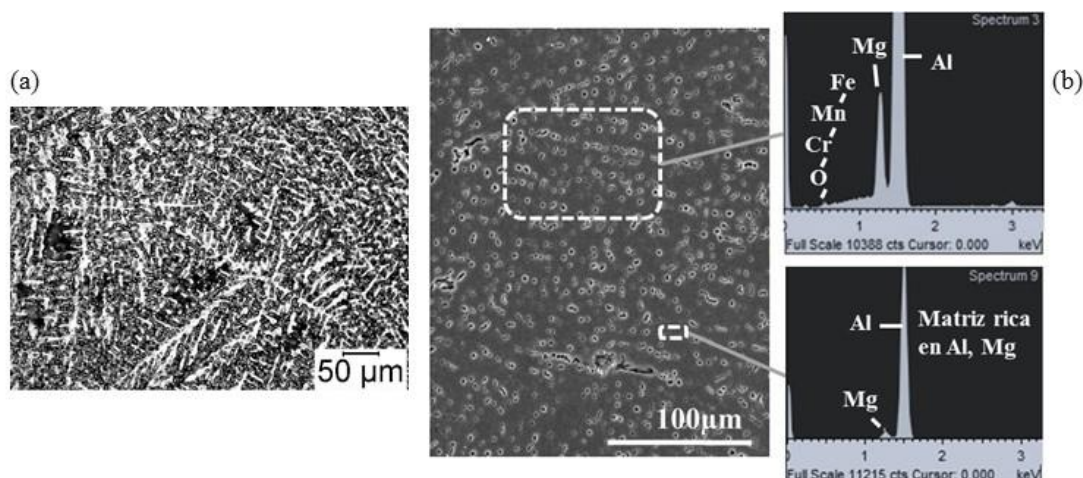


Figura 6. Microestructura del depósito de soldadura (DS) AA 5083–H116. Ataque H_3PO_4 10%. (a). Imagen microscopia óptica de estructura dendrítica equiaxial asociada al modo de solidificación del depósito. (b). Imagen MEB y espectros EDS en el DS.

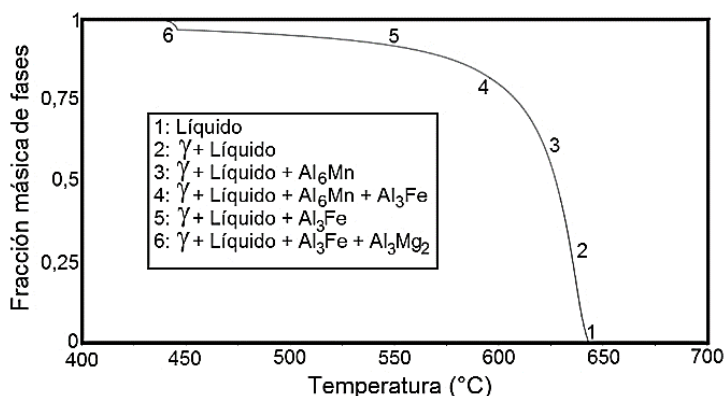


Figura 7. Secuencia de solidificación y formación de fases en el depósito de soldadura. Metal de aporte ER5183. Metal base AA5083-H116.

3.4 Caracterización microestructural de las uniones soldadas

El análisis por microscopia óptica mostró cambios morfológicos, muy similares entre sí, en las uniones soldadas bajo los diferentes aportes térmicos experimentados. Se observó la presencia de partículas de segunda fase, no identificadas bajo el alcance de esta técnica, en los puntos de observación para las diferentes regiones de soldadura de la zona afectada térmicamente – ZAT, identificadas como

zona de grano grueso - ZGG, zona de grano mixto – ZGM y zona de grano fino – ZGF (ver Figura 8). Se infiere la probabilidad de que partículas de segunda fase, en las regiones de ZGG y ZGM, presentes después de soldadura, disuelvan y reconstituyan debido al ciclo térmico inherente y picos de temperatura alcanzados, al mismo tiempo que se presenta el proceso de recristalización en estas regiones de soldadura [30].

3.5 Morfología y microanálisis químico de fases

En diferentes regiones de soldadura se pudo observar algunos conglomerados de partículas de segunda fase de hasta 15µm con diferentes tipos de morfología, tales como: alargadas, globulares, ovaladas, irregulares. La observación con microscopía electrónica de barrido mostró un comportamiento muy similar, para cada región de soldadura, bajo

diferentes aportes térmicos. Los resultados del microanálisis EDS en la ZAT permitió evidenciar en la ZGG, conglomerados con las siguientes composiciones: Al-(Fe,Mn,Cu,Cr,Mg), Al-(Fe,Mn,Cr), Al-(Fe,Mn) y Al-(Mg) (ver Figura 9). Se encontraron además partículas menores a 1µm ricas en Mn, con morfología ligeramente ovalada y alargada.

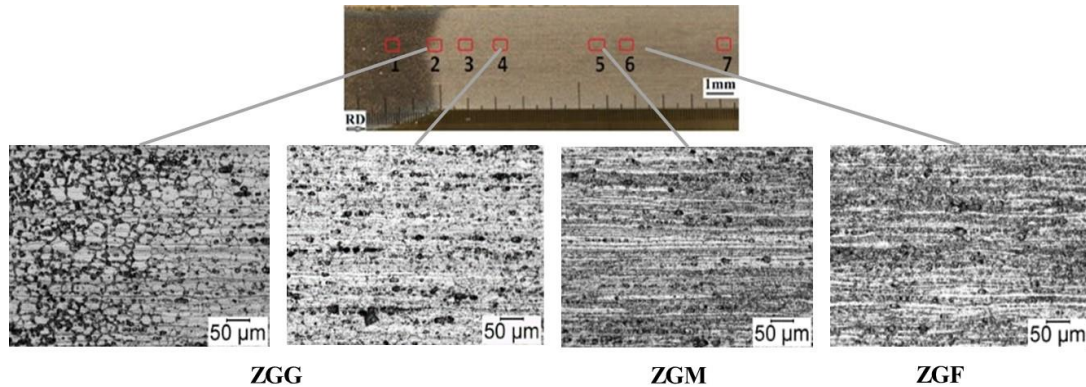


Figura 8. Evolución microestructural en la ZAT. Ataque H₃PO₄ 10%. HI: 2,07-2,21[kJ/cm]

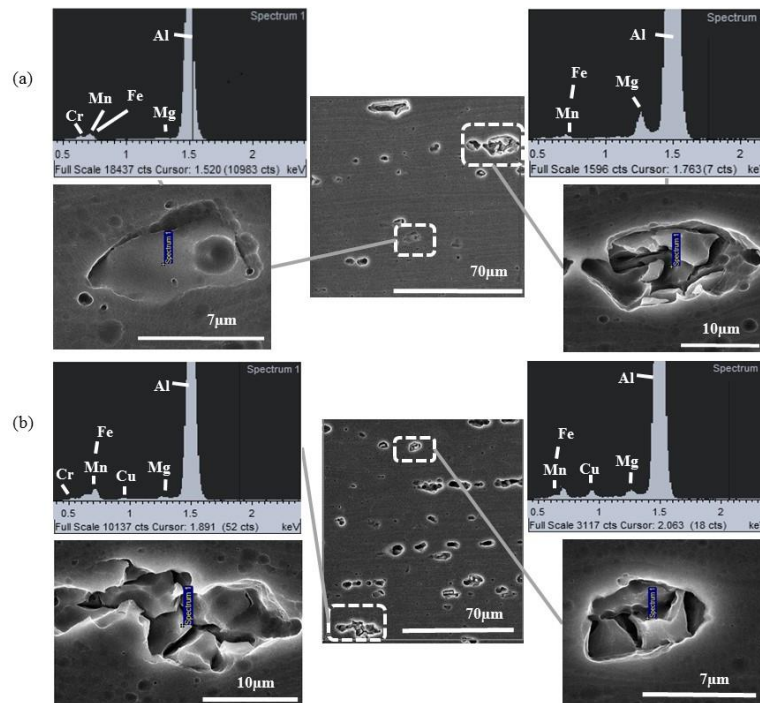


Figura 9. Imágenes MEB- espectros EDS utilizados en microanálisis químico de las fases en la ZAT. Partículas ricas en Al-(Mg). (a). Clúster de partículas de Al-(Fe,Mn) y Al-(Fe,Mn,Cr). (b). Clúster de partículas de Al-(Fe,Mn,Cr,Cu) y Al-(Fe,Mn,Cu).

En las regiones ZGM y ZGF se observaron partículas

ricas en Al-(Mg) y Al-(Fe,Mn). Algunos de estos

precipitados con composición Al-(Fe,Mn) y morfología globular e irregular, talvez presentes desde el proceso de laminado en frio, las cuales, al no disolverse durante el ciclo de térmico de la soldadura, se convirtieron en núcleos de recristalización debido a las denominadas dislocaciones geoméricamente necesarias, las cuales aportaron la energía interna necesaria para permitir recristalización [31].

3.6 Análisis por difracción por rayos X – DRX

Con base en los resultados del microanálisis de composición química por EDS y, como resultado del análisis de picos e intensidades de DRX (ver Figura

10) con las bases de datos de diversas soluciones sólidas de Al-Mg, se pudo establecer lo siguiente:

Se comprobó que la fase predominante en las regiones de soldadura es la solución sólida FCC de Al-Mg correspondiente a la matriz de la aleación AA5083-H116. Lo anterior concuerda con los resultados de la simulación numérica de las transformaciones de fase en equilibrio para el metal base; donde, más de un 85% de las fases presentes en el equilibrio corresponden a la matriz FCC (γ) la cual es una solución sólida, en su gran mayoría sustitucional, de aluminio que acepta todos los otros elementos, principalmente Mg.

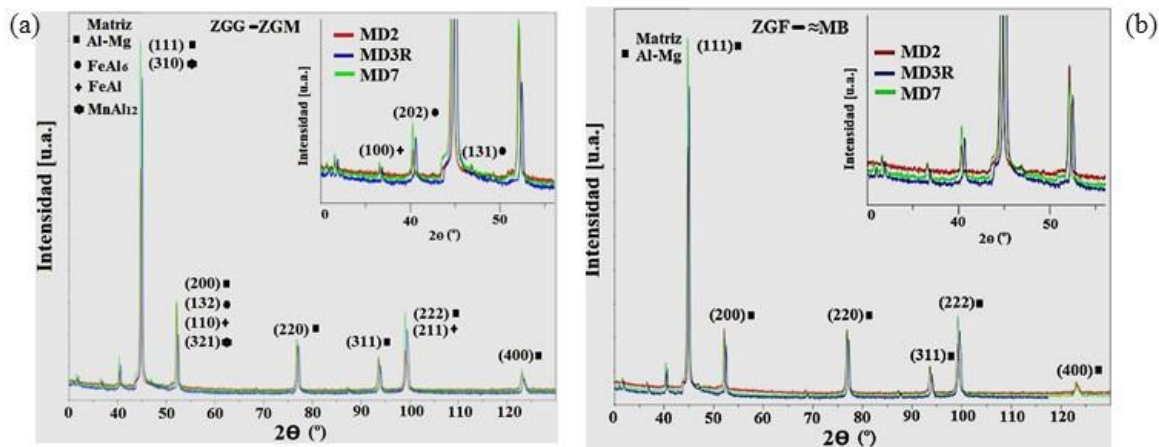


Figura 1. Difractogramas - DRX de fases por región de soldadura. (a). Regiones de ZGG y ZGM. (b). Regiones de ZGF y \approx MB. Muestra-aporte térmico [kJ/cm]: MD2-(2,44-2,82), MD3R-(2,07-2,21), MD7- (1,92-2,06). Radiación de Co. $K\alpha_1$ (A)=1,789010, $K\alpha_2$ (A)=1,792900.

De acuerdo con los resultados de DRX es probable que estén presentes fases metaestables de $FeAl_6$, $FeAl$ y $MnAl_{12}$ en las regiones de soldadura ZGG y ZGM de la junta soldada AA5083-H116 (ver Figura 1a), respaldado por los resultados encontrados en el microanálisis químico donde se identificaron partículas de segunda fase ricas en Al-(Fe,Mn) y Al-(Mn). Al analizar los resultados de simulación numérica de transformaciones de fase en equilibrio se encontró que la fase Al_3Mg_2 aparece como un 10% del material y las demás fases pertenecientes a los intermedios Al_6Mn y Al_3Fe el 5% restante. Al comparar los resultados anteriores con los obtenidos con análisis de difracción DRX en las regiones de soldadura, se explica el cambio de Al_3Fe a $FeAl_6$ y a $FeAl$ y de Al_6Mn a $MnAl_{12}$, probablemente, influenciados por los picos de temperatura

alcanzados, a los ciclos térmicos inherentes y tasas de enfriamiento experimentadas en la ZGG después de la soldadura. El análisis de resultados obtenidos, concuerda con lo reportado en la literatura para aleaciones AA5182, perteneciente a la misma serie 5xxx de la aleación en estudio, por Ratchev et al. [18] y Li y Arnberg [16] y lo reportado por ASM International en [15], en los cuales se evidencia la influencia de la variación de temperatura y tasas de enfriamiento en la aparición de partículas de segunda fase de $Al_m(Fe,Mn)$ y los cambios morfológicos de $Al_m(Fe,Mn)$ a $Al_n(Fe,Mn)$, contenidas en la matriz (γ). Los ciclos térmicos y temperaturas picos alcanzadas, pudieron producir la disolución parcial de algunas fases como se observa en el diagrama de fases contra temperatura (Figura 5a). Esto puede explicar la no identificación de la fase Al_3Mg_2 en las

áreas afectadas por el calor ZGG y ZGM por medio de DRX [13], junto con que, probablemente, ésta esté presente en una fracción volumétrica por debajo de la resolución de la técnica (menor al 5%), no permitiendo relacionar los máximos e intensidades del patrón de difracción, con información de la fase obtenida de base de datos.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la simulación termodinámica computacional, dentro del material base, en todas las zonas de soldadura predomina la matriz γ , rica en solución sólida de Al-Mg con una fracción másica aproximada de 88%. En condiciones de equilibrio, la matriz es acompañada de las fases intermedias Al_3Mg_2 , Al_3Fe y Al_6Mn , las cuales ocupan el 12% restante. No obstante, bajo las condiciones de los ciclos térmicos y picos de temperatura inherentes a la soldadura, se observa que la matriz γ está acompañada de fases intermedias $\text{Al}_x(\text{Mn,Fe})_y$ y Al_xFe , producto de la disolución de las fases intermedias y la cinética predominante. La presencia de estas fases intermedias fue evidenciada experimentalmente por las técnicas de DRX y MEB-EDS, verificándose además que el precipitado de segunda fase Al_3Mg_2 ha disminuido su fracción en las regiones afectadas por el calor. En el depósito de soldadura, se simularon las condiciones de enfriamiento mediante un modelo de Scheil-Gulliver y la composición química del aporte sin dilución, obteniéndose matriz γ rica en Al-Mg y fases intermedias Al_3Mg_2 y Al_3Fe .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Norte, a la Universidad Autónoma del Caribe, a la empresa COTECMAR, al SENA- Centro Colombo Alemán y al Metals characterization and processing laboratory, Brazilian Nanotechnology National Laboratory, CNPEM/ABTLuS CNPEM/ABTLuS - Brasil, por el apoyo financiero y logístico en el proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1]. Oguocha, I. N. A., Adigun, O. J., Yannacopoulos, S. "Effect of sensitization heat treatment on properties of Al-Mg alloy AA5083-H116", *Journal of Materials Science*. 2008; 43(12): 4208-4214.
- [2]. Totten G. E. Scott MacKenzie D. Edits., *Handbook of Aluminum Vol1: Physical Metallurgy and Processes*, New York: Marcel Dekker, INC, 2003
- [3]. Goswami R., Spanos G., Pao P. S. Holtz R. L.. "Precipitation behavior of the beta phase in Al-5083", *Materials Science and Engineering A*. 2010; 527(4-5): 1089-1095.
- [4]. Paredes-Dugarte S. Y. Granado H. Hidalgo-Prada B. "Extracción y caracterización de partículas intermetálicas de la aleación comercial de aluminio AA3003 (Al-Mn) laminada en frío", *Acta Microscopica*. 2014; 23 (3): 214-222.
- [5]. Niebles Nuñez E. E., Unfried Silgado J. Torres Salcedo J. E. "Metodología para el estudio de soldabilidad en uniones soldadas" *Información Tecnológica*. 2014; 25 (1): 3-14
- [6]. Fortain J.-. M. Lefebvre P. Mouton J.-Y. Plottier G. "Process for the MIG welding of aluminum and its alloys with a shielded gas of the AR/HE/O2 type". United States Patente US 6,586,700 B2, 2003.
- [7]. Balasubramanian V. Ravisankar V. Madhusudhan Reddy G. "Effect of pulsed current and post weld aging treatment on tensile properties of argon arc welded high strength aluminium alloy" *Materials Science and Engineering: A*, 2007; 459 (1-2): 19-34.
- [8]. Kah P. Martikainen J. "Influence of shielding gases in the welding of metals" *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2012; 64 (9-12): 1411-1421.
- [9]. Niebles Nuñez E. E., Unfried Silgado J. Torres Salcedo J. E. Ramírez A. J. "Influencia de las Mezclas de gases Ar-He y Ar-He-O2 en la Soldabilidad de la Aleación de Aluminio AA5083-O usando Proceso GMAW-P Automatizado" *Soldagem & Inspeção*. 2014; 19 (3): 238-246.
- [10]. Cueca F., Patarollo A., Rojas F., Solano E., Morales A. Muñoz R. "Study of the weld ability of Aluminum Alloy 5083 H116 with Pulsed Arc GMAW (GMAW-P)", *Ship Science & Technology*. 2012; 6(11): 43-56.
- [11]. Kuk J., Jang K., Lee D. Kim I. "Effects of temperature and shielding gas mixture on fatigue life of 5083 aluminum alloy", *Journal of Materials Processing Technology*. 2004; 155-156: 1408-1414.
- [12]. Belov N. A. Eskin D. G. Aksenov A. A. "Multicomponent Phase Diagrams. Applications for comercial aluminum alloys" Elsevier, 2005.
- [13]. Goswami R., Spanos G., Pao P. S. Holtz R. L.. "Microstructural Evolution and Stress Corrosion Cracking Behavior of Al-5083" *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011; 42A: 348-355.
- [14]. Katsas S., Nikolaou J. Papadimitriou G. "Microstructural changes accompanying repair welding in 5xxx aluminium alloys and their effect on the mechanical properties" *Materials and*

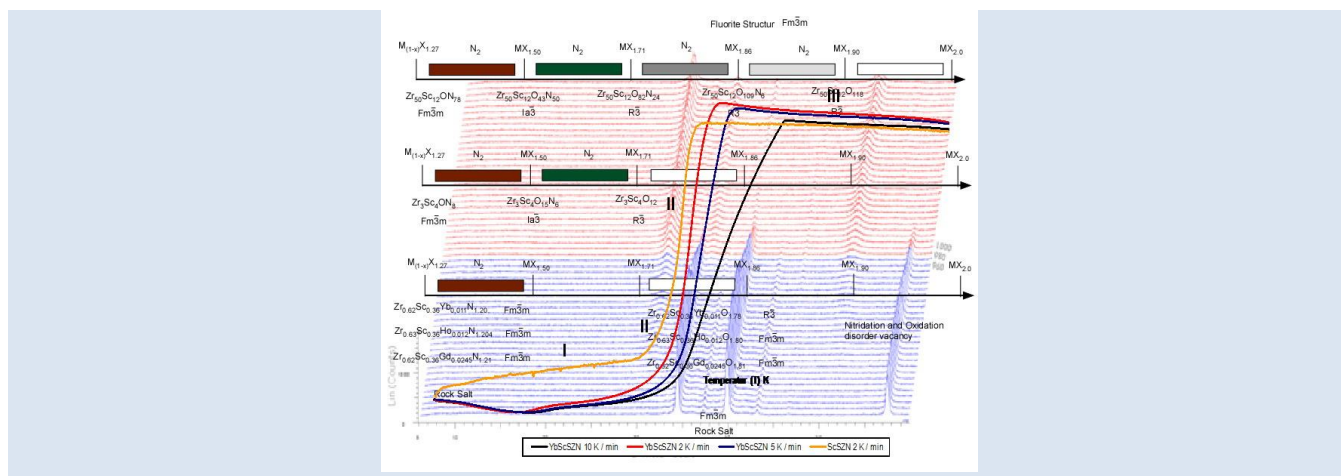
- Design. 2006; 27: 968–975.
- [15]. ASM International, Aluminum Properties and Physical Metallurgy. 1984.
- [16]. Li Y. J., Arnberg L. "A eutectoid phase transformation for the primary intermetallic particle from Al(Fe,Mn) to Al₃(Fe,Mn) in AA5182 alloy" *Acta Materialia*. 2004; 52(10): 2945-2952.
- [17]. Kannan K. Johnson C. Hamilton C. "A study of superplasticity in a modified 5083 Al-Mg-Mn alloy" *Metallurgical and Materials Transactions:A*. 1998; 29A (4): 1211-1220.
- [18]. Ratchev P., Verlinden B., Van Houtte P. "Effect of preheat temperature on the orientation relationship of (Mn,Fe)Al₆ precipitates in an AA5182 Aluminum-Magnesium alloy" *Acta Metal Mater*. 1995; 43 (2): 621-629.
- [19]. Fuller C. B. Mahoney M. W. "The Effect of Friction Stir Processing on 5083-H321/5356 Al Arc Welds: Microstructural and Mechanical Analysis" *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006; 37A: 3605-3615.
- [20]. Goyal V., Ghosh P. Saini J. "Analytical studies on thermal behaviour and geometry of weld pool in pulsed current gas metal arc welding" *Journal of Materials Processing Technology*. 2009; 209(3): 1318-1336.
- [21]. Palani P., Murugan N. "Selection of parameters of pulsed current gas metal arc welding" *Journal of Materials Processing Technology*. 2006; 172(1): 1-10.
- [22]. Grella Ch, M. A. Selección de los parámetros de pulso en la soldadura de aleaciones Al-Si y Al-Mg con el proceso GMAW-P, Tesis de pregrado. Caracas (Venezuela), 2001.
- [23]. Jackson K. A. "Scheil equation". En *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, Wiley-VCH, 2010, p. 136.
- [24]. Saunders N., Miodownik A., Schillé J. "Modelling of the thermo-physical and physical properties for solidification of Ni-based superalloys" *Journal of materials science*. 2004; 39(24): 7237-7243.
- [25]. Chen Q., Sundman B. "Computation of partial equilibrium solidification with complete interstitial and negligible substitutional solute back diffusion" *Materials transactions*. 2002; 43(3): 551-559.
- [26]. Norma AWS A5.10/A5.10M: 1999 (R2007), Specification for bare aluminum and aluminum – alloy welding electrodes and rods., Miami. Florida: American Welding Society, 2007.
- [27]. Norma E34 – 11, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Aluminum and Aluminum-Base Alloys), Pennsylvania: ASTM International, 2001.
- [28]. Guinebretière R., X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Newport Beach: ISTE Ltd., 2007.
- [29]. Döbelin N., Lesson 2. Diffractometers & Phase Identification.
- [30]. Unfried Silgado J. Niebles Nuñez E. E. Lopez del Rio J. Machuca Vargas D. Pérez Caicedo E. Zambrano Pinedo C. "Efectos de la aplicación de tratamientos isotérmicos sobre el tamaño de grano y la dureza de aleaciones de aluminio AA5083-H116" *Matéria*. 2017; 22 (2): 123-134..
- [31]. Padilha A. F. Siciliano Jr. F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura, Sao Paulo: ABM-Asociação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

SCANDIA STABILIZED ZIRCONIA MATERIALS CODOPED WITH Gd, Ho AND Yb. NITRIDATION AND STABILITY

N.J. Martínez Meta^{1*}, E. Schweda², C. Seijas¹, J. J. Mijares¹, F. Cordero³

1: Departamento de Ciencia de los Materiales. Edif. MEM. Valle de Sartenejas, 1080 Baruta, Venezuela. 2: Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Deutschland. 3: ISS International SpA, Via Magna Grecia 117, 00183 Rome, Italy. +582129064162 / +582129063932

*email: neilmartinez@usb.ve



ABSTRACT

The cubic and rhombohedral structures of scandia stabilized-zirconia (ScSZ) co-doped with the rare earth ions Gd, Ho, and Yb were determined. The cubic fluorite structures obtained for Gd⁺³ and Ho⁺³ co-doped ScSZ have lattice constants of a = 508.88(0.02) pm and a = 508.52(0.01) pm respectively. Due to the ionic radii of Gd⁺³ (97 pm) and Ho⁺³ (91 pm), the lattice constant for the Gd compound is slightly larger than the Ho doped compound.

For the ytterbium (86.8 pm) co-doped ScSZ, the rhomboedral (R³) fluorite related superstructure the following cell parameters a = 953.58 (0.03) pm and c = 1747.12(0.06) pm were found: After the nitridation under NH₃ for 24 h at 1200 °C, all 3 compounds exhibit a deficient rock salt structure with cell parameters: a = 454.18(0.03) pm for Gd⁺³, a = 454.59(0.01) pm for Ho⁺³ and a = 454.26(0.02) pm for Yb⁺³. The decomposition of all these nitrides was investigated with thermal analysis. It was found that the reoxidation process is diffusion controlled.

Keywords: Thermal stability of nitrides, crystal Structure, Zirconium -Scandium Codoped Rare Earth.

MATERIALES DE CIRCONIA ESTABILIZADAS CON ESCANDIO Y CODOPADAS CON GD, HO, Y YB. NITRURACIÓN Y ESTABILIDAD

RESUMEN

Se determinó la estructura cúbica y romboédrica del sistema zirconia estabilizada con escandio, co-dopados con elementos de tierras raras Gd, Ho, and Yb. La estructura cúbica con el elemento Gd⁺³ and Ho⁺³ poseen los siguientes parámetros de red cristalina a = 508.88(0.02) pm and a = 508.52(0.01) pm respectivamente. A consecuencia de los radios iónicos del Gd⁺³ (97 pm) and Ho⁺³ (91 pm), la constante de celda para el compuesto derivado de Gd es ligeramente más grande que para el compuesto dopado con Ho.

Para el sistema codopado con Yb (86.8 pm) fue obtenida una estructura fluorita romboédrica (R³) con parámetro de celda a = 953.58 (0.03) pm and c = 1747.12(0.06) pm. Después de la nitruación bajo una atmosfera de Amoniaco (NH₃) por 24 h a 1200 °C. Los tres compuestos obtenidos presentan una estructura de sal de roca con los siguientes parámetros de celda a = 454.18(0.03) pm para Gd⁺³, a = 454.59(0.01) pm para el Ho⁺³ and a = 454.26(0.02) pm para el Yb⁺³. La reacción de descomposición de los nitruros obtenida fue investigada mediante análisis térmico, encontrándose un mecanismo de oxidación controlado por un proceso de difusión.

Palabras Claves: Estabilidad térmica de nitruros. Estructuras Cristalina. Circonio estabilizado con Escandio y Tierras Raras.

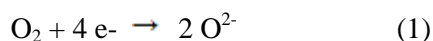
Abbreviations: ScSZ - Scandium stabilized zirconia; REScSZ - Rare earth (Gd, Ho, Yb) codoped scandium stabilized zirconia; ZrN - zirconium nitride; ScSZN - Scandium stabilized zirconium nitride.

1. INTRODUCTION

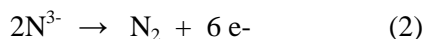
ScSZ receives an attention as a substitute of YSZ for the electrolyte of low temperature which operating solid oxide fuel cells SOFC. But ScSZ with concentration over 10% shows a rhombohedral to cubic phase transition around 650°C [1]. This phase transformation is not favourable for SOFC applications because of the sudden thermal expansion which causes mechanical failures. In order to avoid this problem, additional dopants like as Yb₂O₃ [2], CeO₂ [3] and Gd₂O₃ [4] were investigated.

Attempts to avoid this phase transition in doped ScSZ by anion substitution, e.g. by the replacement of 3 O²⁻ by 2 N³⁻ and a vacancy, lead to the oxynitrides Zr₅₀Sc₁₂O₁₀₉N₆, Zr₅₀Sc₁₂O₈₂N₂₄, Zr₅₀Sc₁₂O₄₃N₅₀ [5]. The structures and the thermal behaviour of such oxynitrides were evaluated in situ by powder XRD and for Zr₅₀Sc₁₂O₄₃N₅₀ also by powder neutron diffraction [6]. For the stability of these compounds, thermal analysis was used to investigate the reoxidation behaviour of the different compounds and to elucidate the decomposition mechanism [7].

The reoxidation from nitrides of ScSZ and REScSZ are a reactions with a diffusion controlled mechanism. The whole reaction can be explained by a reduction process of oxygen



which is endothermic and requires the dissociation energy of O₂ (498 kJ/mol) as well as the electron affinity (704 kJ/mol) to sum 1202 kJ/mol and an oxidation process of N³⁻



that is exothermic and calculated from the association energy (-945 kJ/mol) and the negative electron affinity (N³⁻ → N -2300 kJ/mol) to be -3245 kJ/mol. So this redox reaction



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

N₂ bubbles are formed at an interface between the nitride and an O₂ saturated reoxidized surface layer, the release of dinitrogen might be delayed. The dissolution of N₂ gas bubbles will release the surface energies of the bubbles resulting in a second exothermic peak in the DTA measurements.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Preparation

Gd, Ho, Yb codoped ScSZ was prepared by sol gel methods (Pechini) [8]. ZrOCl₂·8H₂O was dissolved in water and Sc₂O₃/Gd₂O₃/Ho₂O₃/Yb₂O₃ subsequently in HNO₃ with the molar relation Zr/Sc = 48/14 and 5% molar RE (Gd₂O₃ / Ho₂O₃ / Yb₂O₃). After adding a solution of a 1:1 mixture of ethylene glycol and citric acid, the whole mixture was stirred under reflux for 8 h until a gel has formed. Freeze drying of this gel and annealing at 1200 °C for 72 h led to a white powder, which was identified by X-ray powder diffraction to be cubic (fluorite structure for Gd Ho) and rhombohedral (fluorite related superstructure for Yb).

The nitridation process was executed in a tubular reactor using a mass flow controller for the NH₃ flow (6 l/h) for 24 h at 1200 °C until the red colored crystals of the nitrides were formed [8].

2.2 X-ray powder diffraction and SEM/EDS

The measurements were collected at room temperature with a Siemens D500 diffractometer operating in Bragg- Brentano geometry, using Cu-Kα radiation (λ = 154.06 pm) (Ge monochromator, Scintillation counter). This instrument was working in a θ/2θ configuration, at 40 kV and 30 mA. The diffractograms were recorded in the angular range of 2θ = 6°-109°, the scan step size Δ2θ = 0.02° and the time of counting 12 s. In situ XRD studies were performed, with a Siemens D 500 diffractometer (θ/θ set up) operating in reflexion geometry and parallel beam optics using a multilayer reflector (Göbel mirror) and a position sensitive detector (Braun OED).

The Scanning Electron Microscopy Analysis were realized with the equipment JEOL model JSM 6390, and the detector EDS Oxford INCA. The Elemental analysis (no quantitative) from the different compositions were collected and presented.

2.3 Rietveld refinement

The structural and profile parameters were improved by Rietveld analysis using the program FULLPROF [9]. The structural parameters of RE-ScSZ were refined in space group *Fm*3*m* using the following structural model:

Metals (Zr, Sc, Gd and Ho) on Wyckoff position 4(a) (0,0,0) and oxygen on 4b (1/4,1/4,1/4). and for

$R\bar{3}$ for $M_x = (\text{Zr, Sc and Yb}) M_1$ on Wykoff position 3a (0,0,0), M_2, M_3 18f (x,y,z), M_4 3b (0,0,1/2), O_x (x=1,2,3,4) 18f (x,y,z) O_5 3b (1/2, 1/2,1/2).

For the nitrides in $Fm\bar{3}m$ the following structural (Rock Salt) model was used : Metals (Zr, Sc, Gd and Ho) on Wykoff position 4(a) (0,0,0), N 4(b) (1/2, 1/2,1/2)) and Oxynitride $R\bar{3}$ (using same notation M (Zr,Sc,RE) M_1 3(a) (0,0,0), M_2 18(f) (x,y,z), M_3 18(f) (x,y,z), M_4 3(b) (0,0,1/2) O_x/N_x (x=1,2,3,4) 18f (x,y,z) O_5 3b (1/2, 1/2,1/2).

During refinement the site occupancy parameter of all atoms were fixed at a composition ratio of Zr/Sc = 48/14 and 5% molar RE and the temperatur factor between 0.1 - 0.8 [10].

2.4 Thermal analysis

TG/DTA experiments were carried out using a Netzsch STA 449F3 thermoanalyser. Scans were measured in an atmosphere of air at heating rate 10 K/min at ambient temperature to 1200°C. The DDTA and diagram were represented with the program Origin and Excel.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 RE (Gd, Ho, Yb) co-doped scandium-stabilized zirconium

Gadolinium, holmium and ytterbium co-doped ScSZ solid solutions, $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Gd_{0,225}O_{1,8}$, $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Ho_{0,225}O_{1,8}$, crystallize in the cubic fluorite structure ($Fm\bar{3}m$) and $Zr_{0,60}Sc_{0,175}Yb_{0,225}O_{1,8}$ rhomboedral $R\bar{3}$ with in a fluorite related superstructure . In the Table 1 was summarized the structural parameters. For Gd and Ho co-doped ScSZ the cell parameters are approximately identical because the ionic radii to Gd^{+3} and Ho^{+3} rather to Zr^{+4} . By the Yb^{+3} with ionic radii (72 pm) is also very close to that Zr^{+4} and was obtained finally a rhomboedral structure.

In the table 2 was summed up the EDS-SEM analysis from the different compositions from RE-ScSZ. The micro Crystalline compound evidence the RE incorporation and the structure stabilized from zirconium. The morphology presented from the differents compound were cluster and agglomerations (solids solutions).

Table 1. Cell parameter of Gd, Ho, Yb Codoped Scandium Zirconium Oxide.

	Gd₂O₃-ScSZ	Ho₂O₃-ScSZ	Yb₂O₃-ScSZ
Crystal System, Space Group	cubic $Fm\bar{3}m$	cubic $Fm\bar{3}m$	rhomboedral $R\bar{3}$
a /pm	508.88(0.03)	508.52(0.01)	953.58 (0.02)
c /pm			1747.12
V/ Å³	131.7798	131,4976	1375.8414
Formula units /cell	4	4	3
Reflection collected	11	11	400
Parameter refined	13	13	16
R_p	8.68	13.0	34.3
R_w	12.4	17.8	33.6
R_e	8.53	15.1	25.0
R² (%)	2.116	1.391	1.812

Table 2. Gd,Ho,Yb Codoped Scandium Zirconium Oxide, SEM/EDS qualitative analysis in weight %.

Element	Gd ₂ O ₃ -ScSZ	Ho ₂ O ₃ -ScSZ	Yb ₂ O ₃ -ScSZ
O-K	47.28	45.67	51.46
Sc-K	6.11	6.37	6.41
Zr-L	42.63	43.7	36.97
RE-K	3.98	4.18	5.16

3.2 Rare earth (Gd, Ho, Yb) co- doped scandium stabilized zirconium nitrides

The material obtained after nitridation of RE-ScSZN using NH₃ during 24 h at 1200°C was analysed and the XRD-patterns refined. Figures 1, 2 and 3 show the diffractograms and the Rietveld refinement for RE-ScSZN.

The diffractogram for the solid solution Gd-ScSZN (figure 1) shows the rock salt phase and an additional compound which counts for incomplete nitridation with still some oxynitride present. By approximate 2θ = 14°, 22° and 30°, the reflexion corresponds to an additional compound, that is iso-structural with the solid solutions Zr₇O₈N₄ and

Zr₅₀Sc₁₂O₈₂N₂₄ reported by N.J. Martinez and Et.al [5].

In the figures 2 and 3 were showed the solid solution for Ho₂O₃-ScSZN and Yb₂O₃-ScSZN respectively. The refinement of the structures reveals a rock salt phase of the nitride: Their cell parameter for the Ho₂O₃-ScSZN a/ pm = 454.59 and for Yb₂O₃-ScSZN a/ pm = 454.26 is lightly more small for Yb, as a consequence of ionic radii for Yb 86.8 pm.

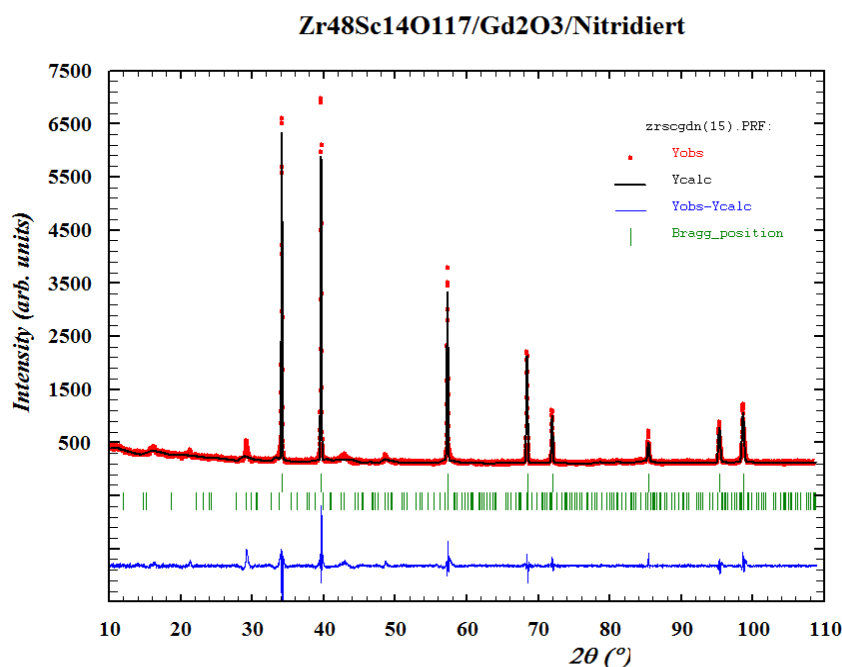


Figure 1. Gd₂O₃-ScSZN. Observed and calculated X-Ray powder pattern. Tick marks indicate the Bragg positions. (Related to both structure).

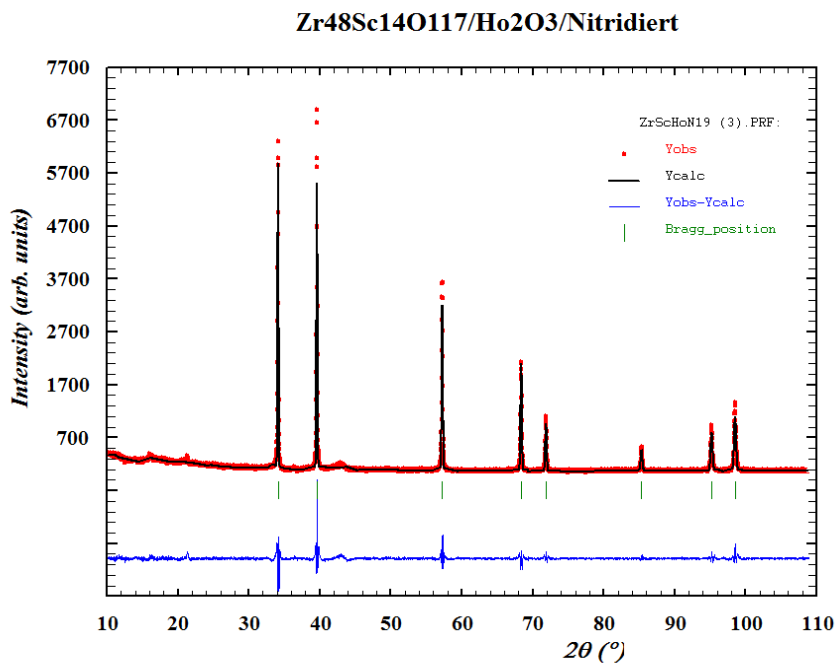


Figure 2. Ho₂O₃-ScSZN. Observed and calculated X-Ray powder pattern. Tick marks indicate the Bragg positions.

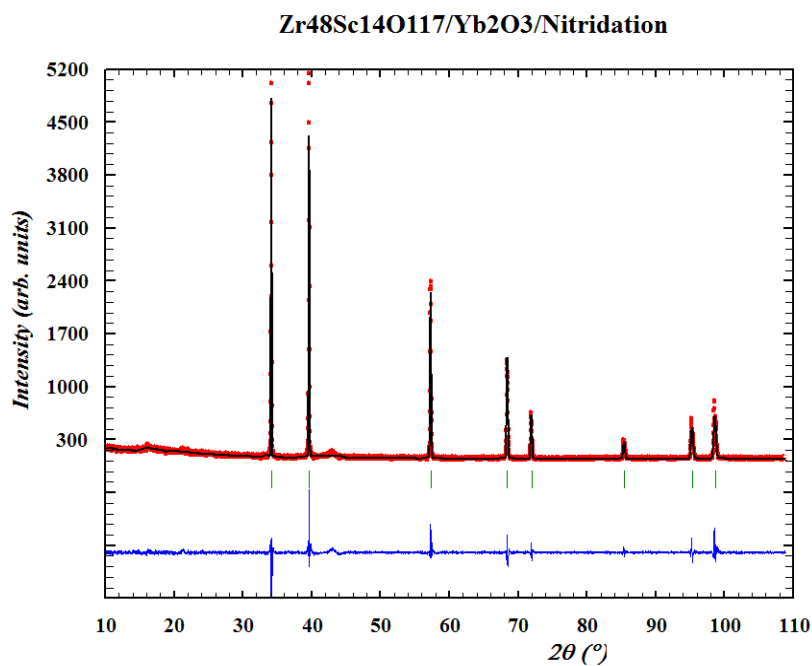


Figure 3. Yb₂O₃-ScSZN. Observed and calculated X-Ray powder pattern. Tick marks indicate the Bragg positions.

In table 3 are summarized all the crystal obtained with the refined parameter.

3.3 TG/DTA/ and in situ XRD analysis for the reoxidation of RE-ScSZN

In the Fig. 4 can be observed the oxidation in air to RE-(Gd,Ho,Yb) ScSZN under no isothermal conditions. The DTA curves for all compounds

show one bigger exothermic peak with a height of -2 μV. This behaviour is attributed to O₂ / N₂ adsorption/desorption mechanism in the oxidation process. In the table 4, the peak position for all nitride compounds is displayed.

Table 3. Gd, Ho, Yb codoped Scandium Zirconium Nitrides.

	Gd ₂ O ₃ -ScSZN		Ho ₂ O ₃ -ScSZN	Yb ₂ O ₃ -ScSZN
Crystal System, Space Group	(1)cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i>	(2)rhomb. <i>R$\bar{3}$</i>	cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i>	cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i>
a/ pm	454.18 (0.08)	948.59 (0.02)	454.59 (0.01)	454.26 (0.02)
c/ pm		1747.13 (0.01)		
V/ Å³	93.6875	1359.0239	93.9392	93.7377
Formula units cell	4	3	4	4
Reflection collected	8	397	8	8
Parameters refined	17	17	76	76
R_p		41.0		18.2
R_w /		28.9	19.5	20.6
R_c /		15.4	1.6	9.06
R² (%)		3.533	7.36	9.06
Phase (%)		(1) 99.52 % (2) 0.48 %	8.6528	5.159

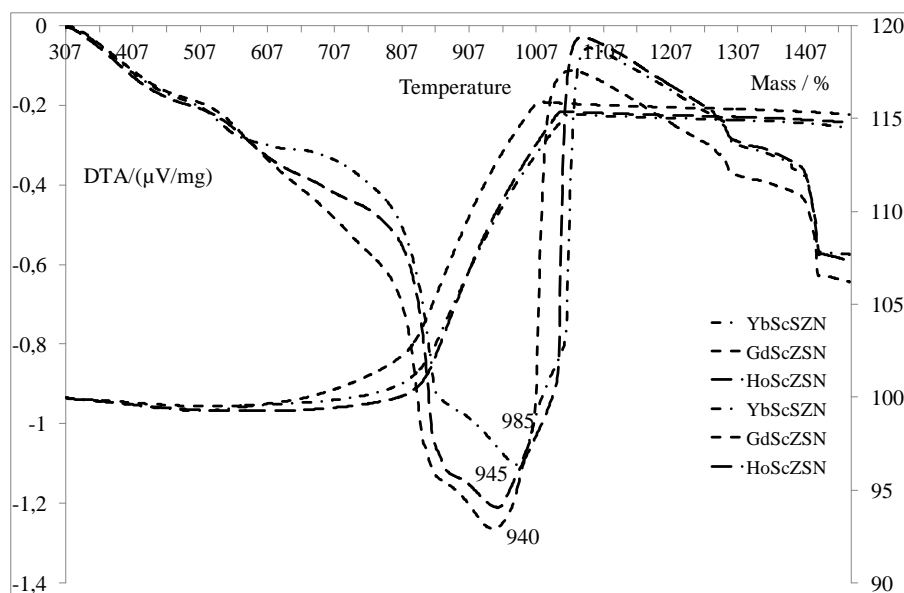


Figure 4. The results of thermogravimetric analysis (TG/DTA) of REScSZN showing that N₂ is release during the reoxidation.

This result clearly indicates that the diffusion mechanism decrease with radius ionic of the element, and the phase transition (NaCl) rock Salt structure to cubic Fluorite like no controlled the oxidation process and the new Fluorite like structure no was formed (see Figure 5). This behaviour is a consequence from their radius ionic $Gd > Ho \sim Yb$, that refrained the move in the diffusion process.

In the figure 5 is shown the direct and fast decomposition reaction from Nitride to oxide. In this process, intermediates Oxynitride compound are not presented in the reaction and is evident the transformation from the Rock Salt to cubic Fluorite Structure by 980 K.

Table 4. DTA behaviour and peak position of the Transition NaCl and - Fluorite likes structure.

Compound (Radius Ionic pm)	DTA Peak Position
Gd-ScSZN (97)	~ 940 K
Ho-ScSZN (91)	~ 945 K
Yb-ScSZN (86,8)	~ 985 K

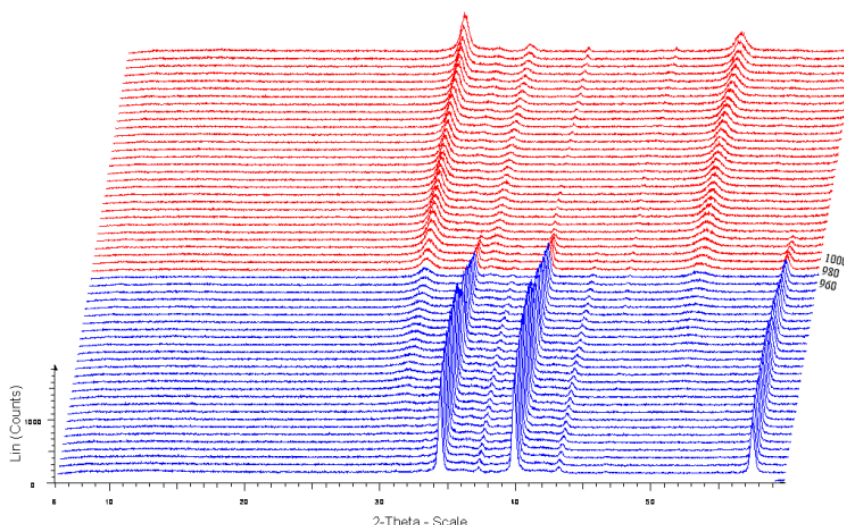


Figure 5. Time and temperature-controlled X-ray diffractogram (angular range $2\theta=5-60^\circ$) for the decomposition reaction of (YbScSZN) between 25-1200°C showing the formation only of the Fluorite phase.

4. CONCLUSIONS

The codoping from zirconium scandium compound with 5 % RE (Gd,Ho,Yb) and molar relation Zr/Sc 48/14, stabilized the cubic like fluorite structure for Gd and Ho. Yb presents ionic radii (86.8 pm); this radii is practically equal to Zirconium (86.0 pm), and consequently stay the initial structure. The nitridation reaction for all compounds results in the formation of the nitride with Rock Salt structure. The decomposition reaction from RE-ScSZN is a diffusion process, wherein O_2 and N_2 plays an important role. The movement of these ions through the interstices of the crystal may be inhibited, as consequence of these atoms additional, and their

kinetics decline.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This study was soported by DID-USB (Decanato de Investigación y Desarrollo-USB), DDP-USB (Development Profesorial Direction USB), University of Tübingen, Anorganic Chemistry Instituts and DAAD (German Academic Exchange Service).

6. REFERENCES

- [1]. G. Brunauer, H. Boysen, F. Frey and . Ehrenberg, Journal of Physics condensed Matter. 14, (2002), 135-144.
- [2]. O. Yamamoto, Y. Aati, Y.Takeda, N. Imanischi,

- Y. Mizulani, M. Kawai and Y. Nakamura, *Solid State Ionics* 79, (1995), 137-142.
- [3]. T. Ishii, T. Iwata, Y. Tajima, A. Yamaji, *Solid State Ionics* 57, (1992), 153-157.
- [4]. H. Yamamura, T. Matsusita, H. Nishino, K. Kakinuma, *Journal of Materials Science, Materials in Electronics* 13, (2002), 57-61.
- [5]. N.J. Martinez Meta., *Doctoral Thesys University of Tuebingen*. 2007
- [6]. N.J. Martinez, Eberhard Schweda 5 Workshop *Susstitution effect im Ionische Feskörper*.
- [7]. N.J. Martinez Meta, Eberhard Schweda, Francis Cordero, A Molina. *Rev. LatinAm: Metal. Mater.* (2014) Vol 34. N° 2
- [8]. N. J. Martinez-Meta, E. Schweda, *J. Solid State Chem.* 179, (2006), 1486-1489.
- [9]. J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, *Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS Saclay, France* (1996).
- [10]. M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* 6, (1996), 7-55.

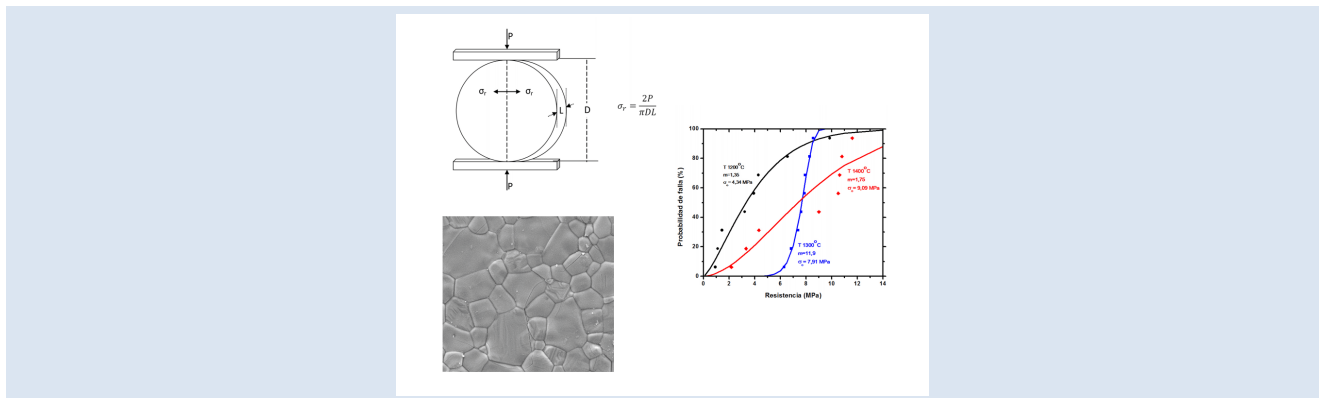
SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO Y CARACTERIZACIÓN DE FOSFATO TRICÁLCICO DOPADO CON MAGNESIO Y ZINC

Reinaldo Ardila Melo¹, Martha Lucía Pinzón-Bedoya², Ismael García-Páez^{1*}

1: U. Francisco de Paula Santander, Grupo de Investigación en Diseño Mecánico, Materiales y Procesos. Av. Gran Colombia No. 12E-96, Apdo. 1055, San José de Cúcuta, Colombia.

2: U. de Pamplona, Grupo de Investigación en Recursos Naturales. Ciudad Universitaria, Pamplona, Colombia.

*e-mail: ismaelhumbertogp@ufps.edu.co



RESUMEN

El desarrollo de biocerámicas para aplicaciones estructurales está limitado debido a su baja tenacidad y resistencia. Estas limitaciones conllevan a investigaciones que buscan mejorar su rendimiento mecánico mediante dopado con elementos similares a los presentes en el hueso humano y a materiales que no generen reacciones o toxicidad, tales como: CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , F, Cl, Ag^+ , Na^+ y K^+ . Dentro de este contexto, la presente investigación fue enfocada a la síntesis de fosfato tricálcico (TCP) dopado con iones magnesio Mg^{2+} y zinc Zn^{2+} , mediante sinterización en estado sólido. La adición de los dopantes se realizó en forma de óxidos, así: M-1 (1 wt% Mg, 1 wt% Zn), M-4 (4 wt% Mg, 1 wt% Zn) y M-7 (7 wt% Mg, 1 wt% Zn), mediante mezcla y calcinación de las materias primas a 900 °C y posterior sinterización a 1200, 1300 y 1400 °C. La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, y la composicional mediante difracción de rayos X, DRX y espectrometría de energía dispersiva, EDX. Se determinó que la fase mayoritaria en todos los casos fue β -TCP y que el cambio de la fase $\beta \rightarrow \alpha$ -TCP solo se presentó en la muestra M-7 sinterizada a 1400 °C. Adicionalmente, se realizó un estudio del comportamiento *in vitro* en suero fisiológico artificial (SFA), donde se observó baja formación de apatita en la superficie durante la inmersión de 28 días. Finalmente, se realizó un estudio mecánico mediante el ensayo de compresión diametral en probetas de disco de diámetro $10,0 \pm 0,3$ mm y espesor $2,8 \pm 0,2$ mm, donde se observó un ligero aumento de la resistencia comparado con fosfatos comerciales.

Palabras Claves: Biocerámicas, fosfato tricálcico dopado, compresión diametral, bioactividad.

SOLID-STATE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM AND ZINC DOPED TRICALCIUM PHOSPHATE

ABSTRACT

The development of bioceramics for structural applications is limited by its toughness and strength. These limitations lead to investigations seeking to improve their mechanical performance by doping similar to those present in human bone and materials that do not generate reactions or toxic elements, such as CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , F, Cl, Ag^+ , Na^+ and K^+ . In this context, the present investigation was focused on the synthesis of tricalcium phosphate (TCP) doped with magnesium Mg^{2+} and zinc Zn^{2+} , by sintering in solid state, adding them in the form of oxides as follows M-1 (1 wt% Mg, 1 wt% Zn), M-4 (4 wt% Mg, 1 wt% Zn) and M-7 (7 wt% Mg, 1 wt% Zn), by mixture of raw materials, calcination at 900 °C and sintering at 1200, 1300 and 1400 °C. The microstructural characterization was carried out by MEB, compositional by XRD and elemental by EDX, where it was determined that the major phase was β -TCP as proposed and that the change of the $\beta \rightarrow \alpha$ -TCP phase is only introduced 1400 °C. Additionally, a study of *in vitro* behavior in simulated body fluid (SBF) was performed, showing the low formation of apatite on the surface during the immersion of 28 days. Finally, a mechanical study was conducted by the diametral compression test on disk specimen diameter $10,0 \pm 0,3$ mm and thickness $2,8 \pm 0,2$ mm, where a slight increase compared with phosphates resistance offered commercially observed.

Keywords: Bioceramics, doped tricalcium phosphate, compression diametral, bioactivity.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de elementos presentes en el hueso ha generado un gran interés en la obtención de fosfatos de calcio dopados. Siendo la hidroxiapatita (HAp) y el fosfato tricálcico (TCP) los fosfatos de mayor interés y aplicación como sustitutos óseos dopados con iones monovalentes y divalentes [1]. El ion divalente zinc (Zn^{2+}), se considera un importante oligoelemento esencial en el desarrollo del hueso, además actúa como estimulador en la regeneración ósea, ejerce un efecto directo en la proliferación *in vitro* de células osteoblásticas [2]. El ion divalente magnesio (Mg^{2+}), es un elemento que juega un papel vital en el mantenimiento de la función vascular, además su presencia mejora la densidad ósea y su deficiencia tiene relación directa con la osteoporosis [3-4]. El fosfato tricálcico es un buen portador de iones Mg^{2+} (radio iónico = 0,065 nm), puesto que posee posiciones de calcio capaces de incorporar cationes divalentes con un radio iónico comprendido entre 0,06-0,08 nm [5-7].

Los métodos comúnmente empleados para la obtención de los fosfatos cálcicos, ya sea en forma de polvos, materiales compactos o andamiajes son entre otros: precipitación vía húmeda [8,9], hidrólisis [10,11], síntesis hidrotermal [12,13], sol-gel [14,15] y, reacción en estado sólido [16-18]. En este trabajo se usó el método de reacción en estado sólido también conocido como proceso cerámico, que es un método de síntesis a altas temperaturas, normalmente por encima de los 1000°C, condiciones a las cuales entre los reactivos sólidos previamente mezclados ocurre una interdifusión y las reacciones necesarias para que se formen los productos. Las altas temperaturas se requieren para favorecer la cinética del proceso y, en el caso de los fosfatos tricálcicos, para asegurar las condiciones termodinámicas en la formación de la fase β - y α -TCP [17]. Una de las principales ventajas es su simplicidad y versatilidad en el momento de seleccionar las condiciones de procesado y conformado, y entre sus principales desventajas se tiene su alto consumo energético.

Investigaciones recientes han encontrado que el dopado de los fosfatos cálcicos con elementos que están presentes en el hueso, además de mejorar sus posibles aplicaciones, satisfacen el requisito de biocompatibilidad con resultados cada vez más alentadores. Se busca encontrar combinaciones en proporciones ideales que imiten los tejidos naturales, con sustitutos bivalentes tales como el Mg^{2+} , el Zn^{2+}

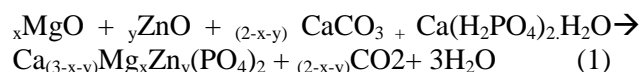
y monovalentes como el Li^+ , K^+ , Na^+ , que en solución sólida sustituyen el Ca^{2+} , así como también la sustitución del P por el Si [17-21]. Las anteriores apreciaciones permitieron seleccionar estos dos iones divalentes para la obtención de un fosfato tricálcico dopado y así combinar sus beneficios, mediante un proceso versátil de síntesis como el de reacción en estado sólido que posibilita obtener formulaciones diseñadas con buena exactitud.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de muestras

Para la obtención de los biomateriales propuestos se han utilizado como materias primas: carbonato de calcio $CaCO_3$, fosfato monocálcico monohidratado $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, óxido de zinc, ZnO , óxido de magnesio MgO , todos de grado reactivo y marca Panreac (España).

La elección de las composiciones se realizó con base en las recomendaciones en investigaciones recientes y el análisis de diagramas de equilibrio de fases trifásicos como el ZnO - CaO - P_2O_5 y tetrafásicos como MgO - ZnO - CaO - P_2O_5 [21]. A partir de ellas se han preparado y sinterizado tres composiciones M-1 (1 wt% Mg, 1 wt% Zn), M-4 (4 wt% Mg, 1 wt% Zn) y M-7 (7 wt% Mg, 1 wt% Zn), basados en la ecuación estequiométrica (1).



2.2 Preparación de materiales compactos

La mezcla, homogenización y molienda de las materias primas se llevó a cabo en un molino de atrición, se usó alcohol isopropílico como medio, y bolas de zirconia de 3 mm de diámetro en relación bolas/polvo 5:1, relación sólido/líquido 2:3 y un tiempo de molienda de 60 minutos a una velocidad de 1.000 RPM.

Las composiciones homogeneizadas se secaron en una estufa a 70°C, durante 24 h y se disgregaron en un mortero de ágata. Con el objetivo de eliminar materiales traza y descomponer el $CaCO_3$ se realizó una calcinación a 900 °C, con una rampa de 5 °C/min y un tiempo de sostenimiento de 4h. El producto se disgregó en un mortero de ágata y se tamizó en una malla "Grand Test" de nylon de 38 μm , para facilitar el prensado uniaxial, el cual se

realizó a 150 MPa en un molde de acero inoxidable de 12,7 mm de diámetro para fabricar probetas en forma de pastillas.

Con el objetivo de obtener materiales de β -Ca₃(PO₄)₂ con diferentes microestructuras se han seleccionado tres temperaturas de sinterización, 1200°, 1300° y 1400 °C, para las tres composiciones M-1, M-4 y M-7, sinterizadas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura de sinterización respectiva, a la cual se han mantenido durante 4 h y un enfriamiento posterior en el horno.

2.3 Caracterización de los materiales

La caracterización estructural del material obtenido se realizó mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX) usando un difractor de polvo Bruker D8 Advance con radiación CuK α ₁, voltaje 40 kV y 30 mA en el intervalo 3,5°-70°. La morfología de la superficie del material se determinó usando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la composición química de las fases cristalinas se ha determinado mediante análisis cualitativo por dispersión de energía de rayos X (EDX), con un sensor AMETEK EDX asociado al MEB.

2.4 Ensayo de compresión diametral

La resistencia mecánica de las probetas sinterizadas se realizó utilizando el ensayo de compresión diametral, en una prensa universal TINUS OLSEN H25 KNS, usando las probetas tipo pastilla con diámetro 10,0 ± 0,3 mm (D) y espesor 3,0 ± 0,2 mm (L) (relación L/D=0,27), a una velocidad de aplicación de la carga de 0,05 mm/min, Figura 1. El esfuerzo de rotura σ_r se calculó mediante la ecuación en la Figura 1.

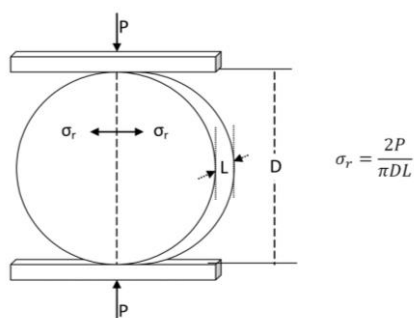


Figura 1. Esquema del ensayo de compresión diametral.

Siendo P la carga máxima aplicada en Newtons, D dimensión de la sección transversal en mm y L

longitud de contacto en mm. El tratamiento de los datos se realizó bajo la Norma Europea Experimental preparada por el comité técnico CEN/TC 184 (cerámicas técnicas avanzadas) UNE - ENV - 843-5 (2006) [22], para manejo de datos de resistencia de cerámicos, en términos de una distribución de Weibull, utilizando la técnica de estimación de la probabilidad máxima, válido para el comportamiento de rotura lineal en el punto de falla. La forma básica de la distribución de Weibull se representa mediante la ecuación 2.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2)$$

Donde, σ_0 es la resistencia característica, que refleja el parámetro de escala de la distribución, m es el parámetro de Weibull. El valor de m es un indicativo de la confiabilidad del material, a mayor valor de m se tiene mayor agrupamiento de los datos de resistencia y por tanto mayor confiabilidad. Los cálculos estadísticos se realizaron en un intervalo de confianza del 95%.

Según recomendación del diseño experimental para el tamaño de la muestra, con una significación estadística determinada de $\beta < 0,05$, se realizó el ensayo de compresión diametral a 8 pastillas por cada composición y temperatura de sinterización.

2.5 Ensayos de Bioactividad en Fluido Corporal Simulado (SBF)

Se realizó una estimación de la bioactividad mediante la inmersión de probetas en una solución de suero fisiológico artificial, SFA (simulated body fluid, SBF) tamponada a pH= 7,4. Esta solución tiene concentraciones iónicas muy cercanas al plasma sanguíneo humano (Na⁺, 142,0; K⁺, 5,0; Mg²⁺, 1,5; Ca²⁺, 2,5; Cl⁻, 147,8; HCO₃⁻, 4,2; HPO₄²⁻, 1,0 y SO₄²⁻, 0,5) y fue preparada siguiendo la norma ISO 23317 la cual está basada en lo propuesto por Kokubo y Takadama [23]. Estos autores concluyeron que la capacidad de formación de una capa de apatita/carbonatoapatita de un material en SFA, puede ser un indicio de la capacidad de unión ósea del material y por tanto de su bioactividad. Sin embargo, otras investigaciones han demostrado que el β -TCP es de los pocos materiales que no necesitan de la formación de esta capa para lograr la unión ósea [24-26].

En el estudio se usaron pastillas de las

composiciones M-1, M-4 y M-7, de dimensiones iguales a las del ensayo de compresión. Las pastillas se suspendieron en recipientes herméticamente cerrados mantenidos a 37 °C en un baño termostático durante 14 y 28 días. Una vez concluida la prueba, se retiraron las probetas para su análisis microestructural de la superficie por MEB.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización mediante DRX

Los difractogramas y el análisis cualitativo de los polvos sinterizados a 1200, 1300 y 1400 °C se presentan en la Figura 2 y la Tabla 1. En el análisis se utilizó el software EVA 6.0 Diffrac plus mediante comparación con los patrones de difracción de β -TCP (PDF No.09-0169), α -TCP (PDF No. 09-0348), y apatita Ap (PDF No. 09-0432). En ninguno de los difractogramas se detecta la presencia de picos correspondientes a las materias primas utilizadas, lo que indica una completa reacción y la disolución del Mg y el Zn en las fases sintetizadas.

En todos los casos, la fase cristalina con mayor presencia es el β -TCPss (solución sólida de β -TCP), sólo se presenta la fase α -TCPss en la muestra M-7 a 1400°C, es decir en la de mayor contenido de Mg y mayor temperatura de tratamiento. Además, se observa la presencia de una fase de tipo apatítico en la probeta M-1 tratada a 1200°C y en todas las probetas M-7 tratadas a 1200, 1300 y 1400°C.

Los difractogramas de los polvos muestran ligeros desplazamientos de los picos correspondientes a la fase β -TCP hacia ángulos de 2θ más altos, los cuales se cuantifican en la Tabla 1. Estos desplazamientos pueden deberse a una disminución en el tamaño de la celda del β -TCP y relacionarse con el reemplazo de

los iones de Ca^{2+} por los iones Mg^{2+} y/o Zn^{2+} , más pequeños, en su estructura. Esta contracción de la red de β -TCP acerca los planos de difracción y origina el desplazamiento de los picos de 2θ a valores más altos, tal como lo han descrito otros investigadores [26-28].

El comportamiento del desplazamiento de los picos en la fase β -TCPss se puede dividir entre los materiales que tienen sólo esta fase y en los que hay presencia de apatita. En el caso de las muestras sin presencia de apatita se observa un mayor desplazamiento a medida que aumenta el contenido de Mg^{2+} , pasa de $\approx 0,19$ para M-1 a $\approx 0,28$ para M-4, lo que indica que para estos niveles de dopado, no se ha alcanzado el nivel de solubilidad de Mg^{2+} en el β -TCP [28,29,30]. Además, se observa que el desplazamiento es independiente de la temperatura de tratamiento para una misma composición, por lo tanto, se concluye que la solubilidad es independiente de la temperatura de sinterización.

En las muestras con presencia de la fase apatita, se observa una disminución considerable del desplazamiento de los picos de la fase β -TCPss, lo que pareciera indicar que hay una disolución preferencial del Mg^{2+} y/o el Zn^{2+} en la apatita. Estos resultados no coinciden con lo expresado por Ryu *et al.* [26] y Kanchana y Sekar [27] quienes concluyen lo contrario desde estudios donde se analizaron sólo mezclas de las dos fases sin el referente del comportamiento en materiales con sólo β -TCPss. Es necesario por lo tanto hacer un estudio más exhaustivo en este sentido con el fin de dilucidar estas diferencias.

Tabla 1. Resumen del análisis cualitativo por difracción de rayos X. (*) Desplazamiento del pico de mayor intensidad (0 2 10) de la fase β -TCP en 2θ . (Ap, material apatítico).

	M-1		M-4		M-7	
	Fases	Despl. (*)	Fases	Despl. (*)	Fases	Despl. (*)
1200°C	β -TCP, Ap	0,08	β -TCP	0,28	β -TCP, Ap	0,08
1300°C	β -TCP	0,18	β -TCP	0,27	β -TCP, Ap	0,09
1400°C	β -TCP	0,20	β -TCP	0,28	β -TCP, α -TCP, Ap.	0,09

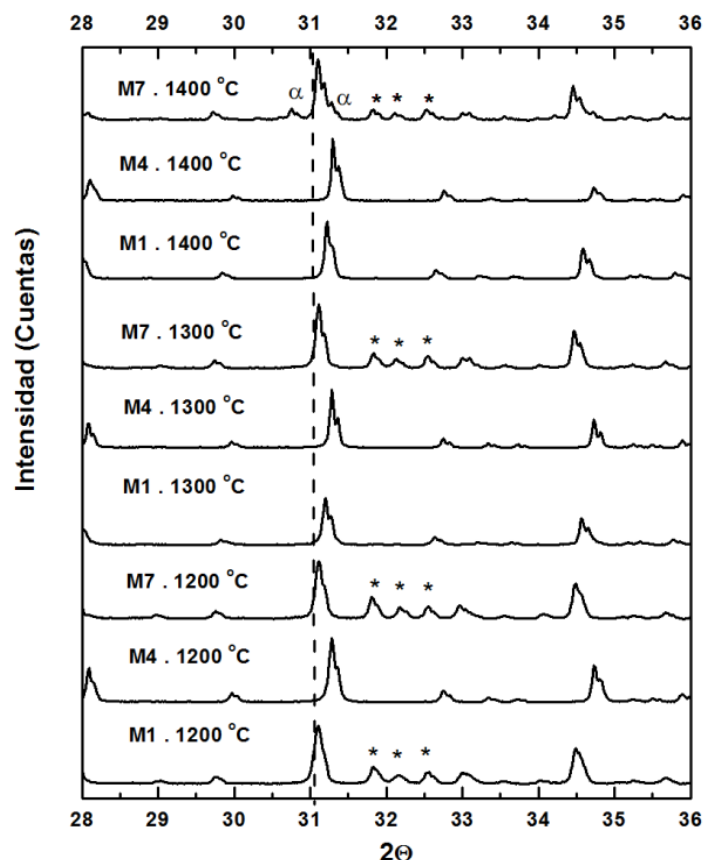


Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a los polvos de la composiciones M-1, M-4 y M-7 sinterizados a las temperaturas 1200°, 1300° y 1400 °C por 4 h (velocidad de calentamiento 5 °/min y enfriamiento en el ambiente del horno). (sin marca) β -TCP (PDF No.09-0169), (α) α -TCP (PDF No. 09-0348), y (*) apatita (PDF No. 09-0432). La línea punteada representa la posición del pico de mayor intensidad (0 2 10) de la estructura del β -TCP puro.

La presencia de los picos correspondientes a α -TCPs sólo en las muestras sinterizadas a 1400 °C, confirma el efecto de la presencia de magnesio en la estabilización de la fase β -TCP, o lo que es lo mismo, en el retardo de la transformación β -TCP \rightarrow α -TCP a valores más altos que los determinados para su estado puro, 1125 °C, y que puede llegar a ser de hasta 1600 °C para una incorporación de aproximadamente el 9,09% molar de magnesio [18, 29, 30].

Finalmente, se puede concluir que el desplazamiento de los picos del β -TCP, y la ausencia de picos correspondientes a las materias primas de zinc y magnesio, confirman la incorporación de Zn^{2+} y Mg^{2+} en su estructura y por tanto la formación de soluciones sólidas mixtas de carácter sustitucional de Zn^{2+} y Mg^{2+} en el compuesto, $Mg_xZn_yCa_{(3-x-y)}(PO_4)_2$.

3.2 Ensayo de compresión diametral

El ensayo de compresión diametral se realizó para las tres composiciones a las tres temperaturas de sinterización del estudio, y con un fosfato tricálcico puro a 1300°C con fines de comparación. La sinterización de las probetas de TCP puro fue deficiente, tal que fallaban de manera catastrófica antes que se pudiera registrar un valor de carga. Así, la única comparación que se pudo realizar fue con datos obtenidos en estudios anteriores con fosfatos tricálcicos comerciales.

En la Figura 3, se muestran las curvas de probabilidad acumulada de falla para cada una de los compuestos obtenidos a las diferentes temperaturas. En las gráficas, los símbolos corresponden a los datos experimentales de las 8 probetas ensayadas por cada temperatura y las líneas continuas a la distribución de Weibull calculadas utilizando los datos experimentales de m y σ_0 , obtenidos bajo la

norma UNE - ENV - 843-5 (2006) [22]. En estas curvas se puede observar una gran variación de los módulos de weibull entre 1,00 y 11,89 MPa.

Los valores de la resistencia característica son similares a estudios reportados previamente con fosfatos tricálcicos comerciales donde se hallaron valores entre 1 MPa y 5 MPa dependiendo de la temperatura del tratamiento [31-34]. Sin embargo,

estos valores están por debajo de los 15 MPa que se obtuvieron cuando en la compactación en verde se usó presión isostática y el fosfato tricálcico fue dopado con Si y Mg [17]. En cuanto a la confiabilidad del material, representada en el valor del módulo de Weibull, m , se hallaron valores próximos a los 12, ligeramente por debajo del valor de 15 reportado en estudios previos [17].

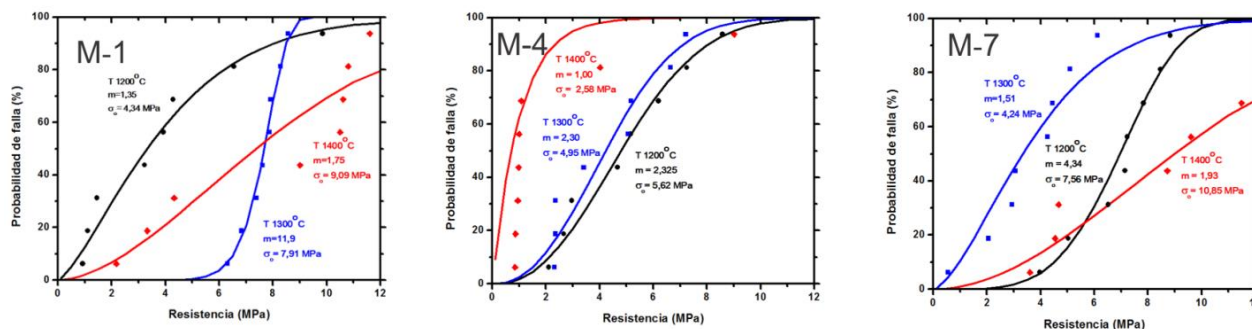


Figura 3. Distribución de la probabilidad acumulativa de falla frente a la resistencia a la compresión diametral de compactos de las tres composiciones M-1, M-4, y M-7 sinterizados a 1200, 1300 y 1400 °C. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas a la distribución de Weibull calculada utilizando los valores de m y σ_0 .

Al comparar los resultados obtenidos en los diferentes productos, se puede concluir que definitivamente los materiales de M-7 y los sinterizados a 1400 °C tienen resistencias características y módulos de weibull muy bajos, por tanto, muy baja fiabilidad. El material con los mejores resultados es el de composición M-1 sinterizado a 1300 °C ($m=11,9$ y $\sigma_0=7,91$ MPa) cuya fiabilidad es relativamente alta para este tipo de materiales. Los materiales de la composición M-4 sinterizados a 1200 °C ($m=2,32$ y $\sigma_0=5,62$) y 1300 °C ($m=2,30$ y $\sigma_0=4,95$ MPa) presentan resultados aceptables.

Con el propósito de analizar el comportamiento obtenido en el estudio mecánico se realizó la caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras tratadas térmicamente. En la Figura 4, se presentan tres fotomicrografías de la composición M-1 a las temperaturas 1200, 1300 y 1400 °C, cuyas características mecánicas son muy disímiles.

En la muestra tratada a 1200 °C se puede apreciar una muestra muy porosa con muy baja sinterización, lo que explica sus bajas propiedades mecánicas. Además, se observa un elevado crecimiento del tamaño del grano a partir de la temperatura de

1300 °C, pasando de un rango de (3-10 μm) a 1300 °C a uno de (12-40 μm) para 1400 °C, igualmente se observa una elevada presencia de microgrietas que aumentan en tamaño y cantidad con la temperatura del tratamiento térmico. Por tanto, los bajos valores de resistencia a 1200 °C se corresponden con una muy baja densificación, mientras que en el caso de la muestra a 1400 °C están asociados al elevado crecimiento de grano y alta presencia de grietas. El material tratado a 1300 °C presenta las mejores propiedades mecánicas producto de una adecuada sinterización, tamaño de grano medio y baja presencia de grietas. Este mismo comportamiento se aprecia para las otras dos composiciones.

Desde los resultados obtenidos no se puede determinar una relación específica entre la adición de magnesio y las propiedades mecánicas. Este comportamiento puede deberse a la presencia de varios efectos en forma simultánea, tales como: el aumento en la temperatura de transformación de la fase β - a α -TCP, tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento, y los cambios de volumen durante el procesamiento debidos a estas transformaciones y a la disminución en las dimensiones de la celda del β -TCP, entre otros.

El análisis de MEB-EDX en las superficies de algunas de las muestras permitió comprobar la incorporación de Zn y Mg en la estructura del fosfato tricálcico, puesto que se encontraron los picos correspondientes, tal como se muestra en la Figura

4d de la composición M-1 sinterizada a 1300°C. El pico etiquetado como carbono (C) se debe a que la muestra fue tratada superficialmente con grafito para su observación en el MEB.

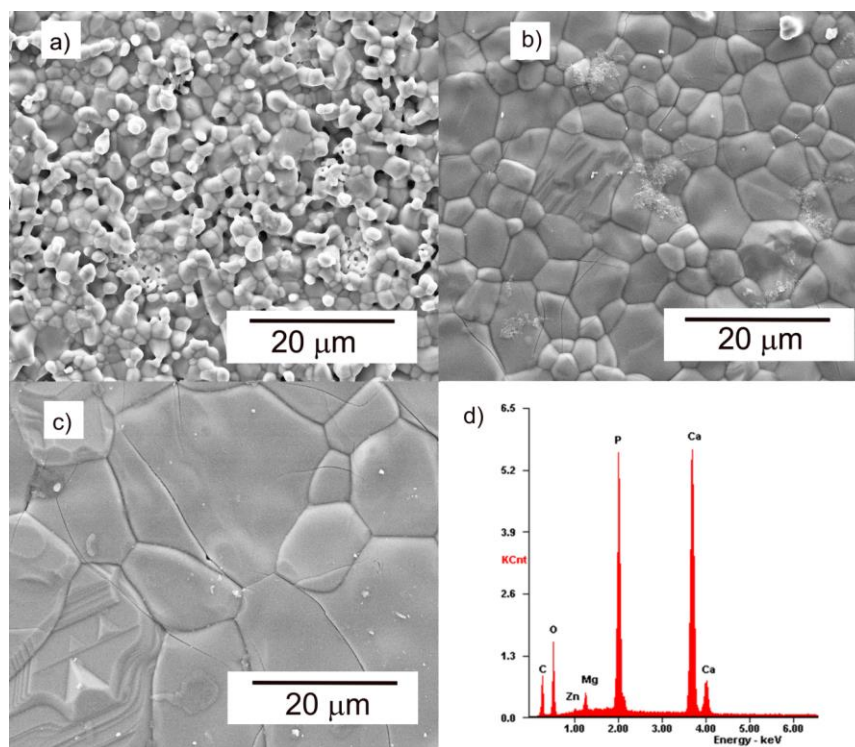


Figura 4. Micrografía superficial de las probetas a 5000X. a) M-1 sinterizada a 1200 °C, b) M-1 sinterizada a 1300 °C, c) M-1 sinterizada a 1400 °C, d) EDX de la muestra M-1 a 1300 °C.

3.3 Ensayos de Bioactividad en Fluido Corporal Simulado (SBF)

El análisis de la microestructura superficial de las muestras luego de 28 días de inmersión fue analizada por MEB. En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de la composición M-1 sinterizadas a 1200 y 1300 °C y que son características del resto de las muestras. En las microfotografías no se puede apreciar la formación de una capa de producto de apatita/carbonatoapatita sino apenas un incipiente precipitado nanométrico sobre la superficie de las muestras. Estos resultados concuerdan con varios estudios realizados previamente, en los cuales, no se observa formación de capa de apatita en los estudios *in vitro*; sin embargo, estos mismos trabajos han observado integración ósea en los estudios *in vivo* también sin la formación de capa de apatita y por lo tanto un carácter bioactivo del β -TCP [24-26].

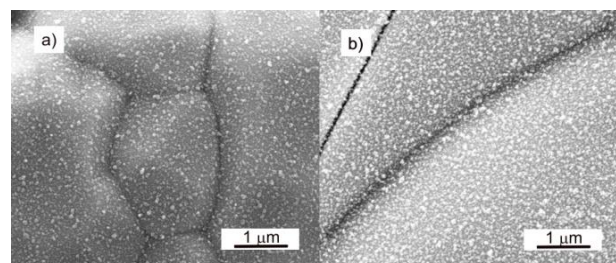


Figura 5. Microfotografía superficial de la muestra a) M-1 sinterizada a 1200 °C, b) M-1 sinterizada a 1300 °C, e inmersas en SFA durante 28 días. (5000 aumentos).

El primer estudio sobre el mecanismo de la integración ósea del β -TCP sin la formación de capa de apatita data desde 1991 y fue realizado por Kotani *et al.* [24]. Según este estudio, inicialmente ocurre una biodegradación *in vivo* del β -TCP, con intervención celular, la cual genera una superficie rugosa que permite que los cristales de β -TCP se unan directamente a los cristales de la apatita ósea a

través de un micro-anclaje. La resistencia del anclaje entre el hueso y el β -TCP es del mismo orden que la obtenida con otros materiales unidos mediante una capa de apatita.

4. CONCLUSIONES

El análisis microestructural por MEB, composicional por DRX y elemental por EDX, permitió determinar que la fase mayoritaria en todos los materiales es el β -TCP, y que el cambio de fase $\beta \rightarrow \alpha$ -TCP sólo se presentó en la probeta M-7 a 1400 °C. Además, se comprobó la incorporación de los iones de Mg^{2+} y Zn^{2+} en la estructura del β -TCP, mediante la presencia de Mg en el análisis químico de EDX de los granos de β -TCP y el desplazamiento de los picos del fosfato tricálcico y la no presencia de materias primas de Mg^{2+} y Zn^{2+} en los difractogramas de los productos.

El ensayo de compresión diametral de las probetas obtenidas con las formulaciones planteadas en este trabajo permitió determinar que los materiales con mejores propiedades son los sinterizados a 1300 °C, temperatura a la cual se logra una adecuada sinterización y se evita la presencia de grietas y un crecimiento exagerado de grano. Las adiciones de Mg por encima del 4% desfavorecen el comportamiento frente a las propiedades mecánicas. Así pues, el material de mejor comportamiento es el de la composición M-1 tratado a 1300°C con $m=11,9$ y $\sigma_o = 7,91$ MPa.

Las pruebas *in vitro* en SFA permitieron determinar que no se presenta formación de capa de apatita durante los 28 días de inmersión, sin embargo, para los materiales de β -TCP esta no es condición necesaria para la unión ósea en pruebas *in vivo*, tal como se ha encontrado en investigaciones anteriores.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Fondo de Investigaciones (FINU) de la Universidad Francisco de Paula Santander, por el apoyo económico al proyecto y al Grupo GIMBA de la Universidad Industrial de Santander, por facilitar el uso de sus laboratorios.

6. REFERENCIAS

- [1]. Yoshida K, Hyuga H, Kondo N, Kita H, Sasaki M, Mitamura M, Toda Y. J. Am. Ceram. Soc. 2006; 89 (2): 688-690.
- [2]. Hadley B, Newman M, Hunt R. The Journal of Nutritional Biochemistry. 2010; 21, 297-303.
- [3]. Bandyopadhyay A, Bernard S, Xue W, Bose S. J Am. Ceram. Soc. 2006; 89 (9): 2675-2688.
- [4]. Yin X, Calderin L, Stott MJ, Sayer M. Biomaterials. 2002; 23: 4155-4163
- [5]. Yoshida K, Kondo N, Kita H, Mitamura M, Hashimoto K, Toda Y. J Am. Ceram. Soc. 2005; 88(8): 2315-2318.
- [6]. Enderle R, Götz-Neunhoeffler F, Göbbels M, Müller FA, Greil P. Biomaterials. 2005; 26 (17): 3379-3384.
- [7]. Gomes S, Nedelec JM, Jallot E, Sheptyakov D, Renaudin G. Chem. Mater. 2011; 23 (12): 3072-3085.
- [8]. Safronova TV, Mukhin EA, Putlyaev VI, Knotko AV, Evdokimov PV, Shatalova TB, Karpushkin EA. Ceramics International, 2017; 43 (1): 1310-1317.
- [9]. Singh SS, Roy A, Lee B, Banerjee I, Kumta PN. Materials Science and Engineering: C, 2016; 6: 636-645.
- [10]. Wang MC, Chen HT, Shih WJ, Chang HF, Hon MH, Hung IM. Ceramics International, 2015; 41 (2): 2999-3008.
- [11]. Tanaka H, Ohnishi A. Advanced Powder Technology, 2013; 24 (6), 1028-1033.
- [12]. Nabyouni M, Ren Y, Bhaduri SB. Materials Science and Engineering: C, 2015; 52: 11-17.
- [13]. Zhao J, Zhu YJ, Zheng JQ, Chen F, Wu, J. Microporous and Mesoporous Materials, 2013; 180: 79-85.
- [14]. Sebdani MM, Fathi MH. Ceramics International, 2012; 38 (2): 1325-1330.
- [15]. Ramezani S, Emadi R, Kharaziha M, Tavangarian F. Materials Chemistry and Physics. 2016; 186: 415-425.
- [16]. Webler GD, Zapata MJM, Agra LC, Barreto E, Silva AOS, Hickmann JM, Fonseca EJS. Current Applied Physics, 2014; 14 (6): 876-880.
- [17]. García-Páez IH, Carrodegua RG, De Aza A, Baudín C, Pena, P. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2014; 30: 1-15.
- [18]. Frasnelli M, Sglavo VM, Acta Biomater. 2016; 33: 283-289.
- [19]. Kawabata, K., Yamamoto, T. & Kitada, A., (2011). Substitution mechanism of Zinc ions in β -tricalcium phosphate. Physica B: Condensed Matter, [406] 4 890-894.
- [20]. Kannan S, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J, Ferreira M. J. Am. Ceram. Soc. 2009; 7: 1592-1595
- [21]. Carbajal L, Sainz MA, Serena S, Caballero AC, Caballero Á. J. Am. Ceram. Soc., 2011; 94(7):

2213-2219.

- [22]. Norma UNE-EN 843-5. Cerámicas técnicas avanzadas. Cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 5: Análisis estadístico. (Ratificada por AENOR en enero de 2007.) España: AENOR, 2006
- [23]. Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*, 2006; 7: 2907-2915.
- [24]. Kotani S, Fujita Y, Kitsugi T, Nakamura T, Yamamuro T, Ohtsuki C, Kokubo, T. *Journal of biomedical materials research*, 1991; 25(10), 1303-1315.
- [25]. XinR. Leng Y, Chen J, Zhang Q. *Biomaterials*, 2005; 26(33): 6477-6486.
- [26]. Ryu HS, Hong KS, Lee JK, Kim DJ, Lee JH, Chang BS, Chung SS. *Biomaterials*, 2004; 25(3): 393-401.(2004).
- [27]. Kanchana P, Sekar C. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2012; 11(10), 982-988.
- [28]. Torres PMC, Abrantes JCC, Kaushal A, Pina S, Döbelin N, Bohner M, Ferreira JMF. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016; 36 (3): 817-827.
- [29]. Carrodeguas RG, De Aza A, Turrillas X, Pena P. y De Aza S,J. *Am. Ceram. Soc.*, 2008; [91]: 1281-1286
- [30]. Xue W, Dahlquist K, Banerjee A, Bandyopadhyay A, Bose S. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008; 19(7): 2669-2677.
- [31]. Bouzlama, N, Ayed FB, Bouaziz J. *Ceramics International*, 2009; 35(5): 1909-1917.
- [32]. Sakka S, Ayed FB, Bouaziz J. Mechanical properties of tricalcium phosphate–alumina composites. En: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2012*, (Vol. 28, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.
- [33]. Koeppe HE, Schorlemmer S, Kessler S, Brenner RE, Claes L, Günther KP, Ignatius AA. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2004; 70 (2): 209-217.
- [34]. *Journal of Minerals & Materials Characterization &Engineering*, Vol. 11, No. 1, 2012, pp. 55-67.

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re- envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su

versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 10 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

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

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

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

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en *itálicas* tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pts, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo.

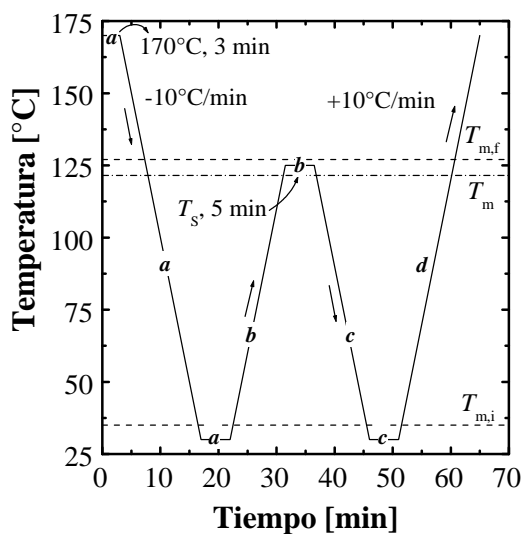


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

<i>Propiedades</i>	<i>PET-1</i>	<i>PET-2</i>	<i>PET-3</i>
Tipo	Copol.	Copol.	Homopo l.
Contenido de ácido isofáltico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 pto), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 pto). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajustes finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no

sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

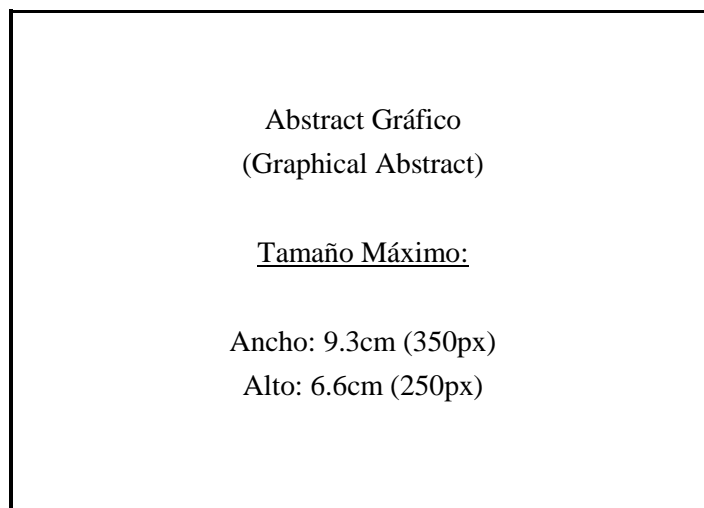
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; sí el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re- envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latioamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.