

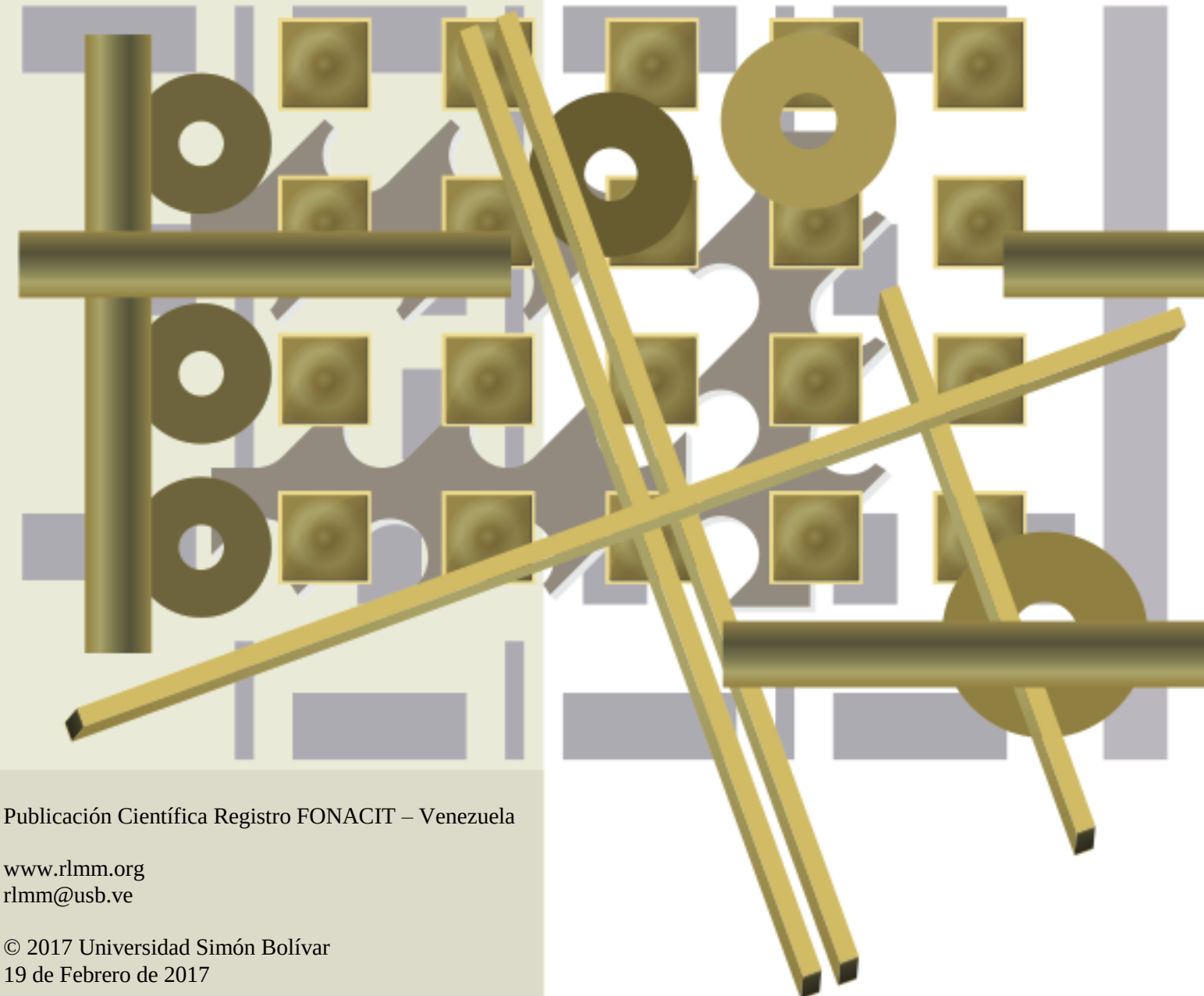


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 37 No. 1 (p. 1-118)



Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar (USB). Edif. 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
19 de Febrero 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. 1 (2017)

CONTENTS: Volume 37 Nr. 1 (2017)

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 1

ARTÍCULOS REGULARES

[EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN EN SALES FUNDIDAS DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO](#)

[\(EVALUATION OF HOT CORROSION BEHAVIOR OF YTTRIA-STABILIZED-ZIRCONIA COATING ELABORATED BY ATMOSPHERIC PLASMA SPRAYING\)](#)

Andrés G. González H., Franci M. Hurtado, Hélène Ageorges, Esperanza López, Fabio Vargas

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 2-10

[DESARROLLO DE COMPOSITOS HIDROFÓBICOS HÍBRIDOS BASADOS EN BENTONITA Y POLI\(VINILESTEARATO\)](#)

[\(DEVELOPMENT OF HYBRID HYDROPHOBIC COMPOSITES BASED ON BENTONITE AND POLY\(VINYLSTEARATE\)\)](#)

Manuel Palencia, Tulio Lerma, Alvaro Ángel Arrieta Almario

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 11-18

[EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA DE UN GASODUCTO ENTERRADO \(ASSESSMENT CORROSIVITY SOILS ALONG A PIPELINE BURIED WITH A CATHODIC PROTECTION SYSTEM\)](#)

Jazmín del R. Torres Hernández, Ebelia Del Angel Meraz, Lucien Veleza

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 19-26

[MAGNETIC SUSCEPTIBILITY FOR THE \$\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4\$ \(II=MN, FE; IV=SI, GE OR SN\) COMPOUNDS: EXCHANGE INTERACTION PARAMETERS](#)

[\(SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE LOS COMPUESTOS \$\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4\$ \(II=MN, FE; IV=SI, GE O SN\). PARÁMETROS DE LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO\)](#)

Miguel Quintero, E. Quintero, E. Moreno, P. Grima-Gallardo, J. Marquina, S. Alvarez, C. Rincón, D. Rivero, M. Morocoima, J. A. Heano, M. A. Macías, J. M. Briceño, N. Rodríguez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 27-34

[AUTOAFINIDAD DE LAS TRAYECTORIAS DE PROPAGACIÓN DE GRIETAS EN DOS TIPOS DE PAPEL \(SELF-AFFINE CRACK PROPAGATION PATHS ON TWO TYPES OF PAPER\)](#)

Moisés Hinojosa, Jorge Aldaco, Marco Castillo

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 35-44

[EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS TENSIONES TÉRMICAS RESIDUALES EN EL PANDEO Y POST-PANDEO DE PLACAS COMPUESTAS CON REFUERZOS LATERALES \(EVALUATION OF THE EFFECT OF THERMAL RESIDUAL STRESS ON BUCKLING AND POST-BUCKLING OF COMPOSITE PLATES WITH LATERAL REINFORCEMENT\)](#)

Martha Lissette Sánchez, Sergio Frascino de Almeida, Julián Carrillo

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, **37(1)**: 45-59

MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO NATURAL DE UN MATERIAL POLIMÉRICO
UTILIZABLE COMO CUBIERTA DE INVERNADEROS

(MODELLIZATION OF THE PROCESS OF NATURAL AGING OF A POLYMER MATERIAL APPLIED FOR
GREENHOUSE COVERS)

Eduardo Garzón, Isabel María Ortiz, Isabel María Ortiz, Pedro José Sánchez-Soto, Pedro José Sánchez-Soto, José Carlos Castillo, José Carlos Castillo, Abraham Rojano, Abraham Rojano

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017, 37(1):** 60-82

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC BEHAVIOR OF $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ AND $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$
(SÍNTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA Y COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ Y $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$)

Pedro Grima Gallardo, Miguel Soto, Orlando Izarra, Luis Nieves, Miguel Quintero, Gerzon E. Delgado, Humberto Cabrera, Inti Zumeta-Dubé, Alejandro Rodríguez, Jennifer R Glenn, Jennifer A. Aitken

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017, 37(1):** 83-92

CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS YSZ-SDC OBTENIDOS A PARTIR DE POLVOS NANOMÉTRICOS
SINTETIZADOS POR COMBUSTIÓN

(CHARACTERIZATION OF YSZ-SDC ELECTROLYTES OBTAIN WITH NANOMETRIC POWDERS PREPARED BY
COMBUSTION)

Jackeline Quiñones, Aurora Molina, Mersha Campos, Gema Gonzalez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017, 37(1):** 93-101

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CEMENT-BASED HYDROXYAPATITE AND
GALACTOMANNAN EXTRACTED FROM ADENANTHERA PAVONINA L. SEEDS

(PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS A BASE DE HIDROXIAPATITA E GALACTOMANANA
EXTRAÍDA DAS SEMENTES DE ADENANTHERA PAVONINA L.)

Cleber Candido Silva, Lidia Raquel Correia Aquino, Ana Angélica Mathias Macêdo, Manuel Pedro Fernandes Graça, Manuel Almeida Valente

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017, 37(1):** 102-110

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Instrucciones para el Autor

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017, 37(1):** 111-116

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Información del Revista

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017, 37(1):** 117-118

EDITORIAL

Nos complace presentar el presente **número 1** (primer 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.

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 SciELO 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.

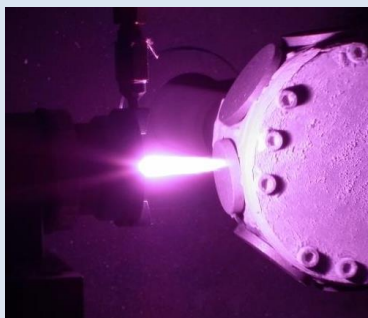
Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN EN SALES FUNDIDAS DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO

Andrés G. González H.^{1*}, Francy M. Hurtado², Hélène Ageorges³, Esperanza López², Fabio Vargas²

1: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia. 2: Universidad de Antioquia, Grupo GIPIMME, Medellín, Colombia. 3: Université de Limoges, Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), Limoges, France.

*e-mail: andresggonzalezh@gmail.com



RESUMEN

En este trabajo se evaluó el comportamiento a la corrosión en caliente en un ambiente de sales de un recubrimiento de circonita estabilizada con un 7 % en peso de itria (YSZ), el cual fue elaborado por la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico. El recubrimiento de YSZ fue estudiado con dos tipos de espesores de la capa de anclaje NiCrAlCo-Y₂O₃, el cual fue aplicado sobre una superaleación Inconel 718. La morfología de la materia prima, la microestructura y la fractura de la sección transversal del recubrimiento fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las fases de la materia prima y del recubrimiento de YSZ fueron analizadas a partir de espectros de difracción de rayos X (DRX) y el ensayo de corrosión en sales fue realizado en presencia de V₂O₅ y Na₂SO₄ a una temperatura de 1050 °C durante 40 h. La morfología de la superficie y las fases del recubrimiento después del ensayo de corrosión en caliente fueron evaluadas por MEB y DRX respectivamente. Según análisis de DRX, los ensayos de corrosión en caliente mostraron principalmente la formación de cristales de vanadatos de itrio (YVO₄) y circonita de fase monoclinica (m-ZrO₂) en la superficie del recubrimiento, evidenciando la desestabilización del recubrimiento cerámico y en consecuencia la disminución de sus propiedades mecánicas y térmicas por la presencia de una gran cantidad de m-ZrO₂. Los dos espesores de la capa de anclaje resistieron los esfuerzos térmicos generados durante el ensayo de corrosión en caliente, sin generar grietas apreciables ni delaminación en el recubrimiento.

Palabras Claves: Circonita estabilizada con itria, plasma atmosférico, corrosión en caliente, sales fundidas, barreras térmicas, recubrimientos.

EVALUATION OF HOT CORROSION BEHAVIOR OF YTTRIA-STABILIZED-ZIRCONIA COATING ELABORATED BY ATMOSPHERIC PLASMA SPRAYING

ABSTRACT

In this study, hot corrosion behavior in molten salts of 7 wt. % Yttria-Stabilized-Zirconia (YSZ) coatings manufactured by atmospheric plasma spraying was evaluated. YSZ coating was studied with two kind of thickness of NiCrAlCo-Y₂O₃ bond coat, which was elaborated on the Inconel 718 superalloy. The morphology of the raw material, the microstructure and fracture of the cross section of the coatings were evaluated by Microscopy Scanning Electron (SEM). The phases of the raw material and YSZ coating were analyzed from spectra of X-Ray Diffraction (XRD). Hot corrosion tests was performed in the presence of a mixture V₂O₅ and Na₂SO₄ powders at a temperature of 1050 °C for 40 h. The surface morphology and the phases of the coating after the hot corrosion test were evaluated by SEM and XRD respectively. Hot corrosion tests showed mainly the formation of yttrium vanadate crystals (YVO₄) and monoclinic zirconia (m-ZrO₂) in the top coating surface. These phases showed the destabilization of YSZ coating and therefore the decrease in its mechanical and thermal properties by the presence of a large amount of m-ZrO₂ resulting from XRD analysis after hot corrosion test. The two thicknesses of the bond coat resisted the thermal stresses generated during the hot corrosion test without generating appreciable cracks or delamination in the thermal barrier coating.

Keywords: YSZ, plasma spraying, hot corrosion, molten salts, thermal barrier coating.

1. INTRODUCCIÓN

La principal aplicación industrial de los recubrimientos utilizados como barreras térmicas (conocido en inglés como “thermal barrier coatings - TBC”) se presenta en los alabes de turbinas de gas, ya que ofrecen un incremento en la operación de la turbina [1] por arriba de 150 °C de su temperatura de trabajo. Esto permite una reducción en la masa de aire de enfriamiento del alabe, así mejorando el consumo de combustible. De esta manera, los recubrimientos usados como barreras térmicas (TBC) son sistemas diseñados para la protección a alta temperatura y aumento de la vida útil de aleaciones a base de níquel y superaleaciones utilizadas para fabricar alabes de turbinas, especialmente a gas [2]. El sistema de la barrera térmica está constituido por un recubrimiento o capa metálica de anclaje (“bond coat”) y un recubrimiento cerámico superior (“top coat”). Generalmente, el recubrimiento metálico está compuesto químicamente de una aleación de MCrAlY (M = Ni y/o Cr) [2,3] y una de las propiedades cruciales de esta capa es mejorar la adherencia entre el recubrimiento cerámico y la aleación de níquel o superaleación (alabe), así como mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura y la corrosión del sistema [2,4].

Actualmente, los recubrimientos usados como barreras térmicas son principalmente elaborados por la técnica de deposición física en fase de vapor con haz de electrones (“Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD” en inglés) o mediante proyección térmica por plasma atmosférico (“Atmospheric Plasma Spraying, APS” en inglés) [5,6]. La circona estabilizada con itria (conocida por siglas en inglés como “YSZ -Yttria-stabilized-zirconia”) es actualmente uno de los materiales más utilizados industrialmente como recubrimiento superior (“top coat”) [7,8] debido a que proporciona una baja conductividad térmica (0,8 – 1,5 W/m.K) [9,10], alto coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al choque térmico [11]. Es decir, las propiedades térmicas y mecánicas son la clave de las características de la circona estabilizada con itria [12] para ser utilizada como barrera térmica. En la práctica [7], la YSZ estabilizada con 6-8% en peso de Itria (Y_2O_3) es la composición más comúnmente empleada para los TBCs gracias a su alta durabilidad a ciclos térmicos [7] (a alta temperatura). Sin embargo, uno de sus

mayores problemas es el cambio de fase que ocurre a los 1200 °C, por lo que los alabes de turbina o en otras aplicaciones, este material no ha tenido un buen desempeño a esta temperatura de trabajo, sobre todo durante largos periodos de trabajo [11].

Cuando el sistema de TBC trabaja en una turbina a gas con una baja calidad de combustible siendo altamente contaminado, sus impurezas de V, S y Na se combinan para formar sales fundidas, tales como sulfatos de sodio y de vanadio generando una degradación en el recubrimiento cerámico debido a su acumulación [13,14]. Esto comienza a ser un mecanismo de falla predominante y crucial del recubrimiento cerámico y en especial del sistema [13,14], ya que durante el servicio de la turbina a gas, las sales de sulfatos y vanadatos fundidos se condensan en el ambiente de combustión y luego reaccionan con el recubrimiento cerámico conduciéndolo a su degradación. Por otro lado, la sal fundida también se comienza a filtrar a través de las grietas, porosidad abierta y límites de contacto de “lamelas” del recubrimiento cerámico, llegando así a la capa de anclaje (“bond coat”) lo que ocasiona una aceleración en el proceso de oxidación [13]. Por lo tanto, se debe tener en cuenta que el mecanismo de resistencia a la corrosión en caliente del material del recubrimiento cerámico es uno de los factores más importantes cuando se está evaluando o mejorando el material de la TBC. Sin embargo, hay que tener en cuenta, otras pruebas al evaluar el comportamiento del TBC, como lo son los ensayos de choque térmico y ensayos de oxidación isotérmica. Es de resaltar que otros factores como la conductividad térmica, la estabilidad de las fases, el coeficiente de expansión térmica y las propiedades mecánicas del sistema de recubrimientos usados como barrera térmica también deben ser tenidos en cuenta en cualquier prueba de desempeño de la TBC. Las necesidades del sector industrial han generado un aumento en el desarrollo de sistemas TBC que contrarresten principalmente la corrosión en caliente.

Este trabajo se enfoca al estudio del comportamiento a la corrosión en caliente de un recubrimiento de YSZ elaborado por proyección térmica por plasma atmosférico en presencia de $V_2O_5 + Na_2SO_4$, con el fin de conocer su mecanismo de degradación y estudiar la reacción que se presenta en su superficie después de ser atacado por la sales fundidas que se forman a alta

temperatura. El objetivo de utilizar estos compuestos ($V_2O_5 + Na_2SO_4$), es someter el recubrimiento a un ambiente más agresivo que el ocurre una turbina de gas, simulando una temperatura de operación más alta e impurezas de los combustibles con el fin de acelerar su proceso de degradación para su posterior evaluación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materia prima para elaborar los recubrimientos

Para elaborar el recubrimiento cerámico de YSZ se utilizó el polvo de la casa comercial H.C. Starck® (HCS) de referencia “Amperit 827.423”. Para elaborar la capa de anclaje se utilizó el polvo de la casa comercial Sulzer- Metco® con referencia “Metco 461 NS” y una composición de NiCrAlCo- Y_2O_3 . Este tipo de material ha sido utilizado con éxito por otros investigadores [15-17] para elaborar la capa de anclaje en un sistema de recubrimiento usado como barrera térmica, ya que difiere con el comúnmente utilizado NiCrAlY. La composición química de los polvos fue verificada por fluorescencia de rayos X utilizando un espectrómetro de OPTIM'X de ThermoScientific y su tamaño de partícula se determinó mediante difracción laser en vía líquida con un equipo CILA. El recubrimiento YSZ/NiCrAlCo- Y_2O_3 fue elaborado sobre sustratos de una superaleación de Inconel 718 (Megamex®, Texas, US) con un tamaño de 25,4 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Estos sustratos fueron previamente preparados en su superficie de aplicación, utilizando un chorro abrasivo de corindón para proporcionar una rugosidad media (R_a) entre 4-5 μm . Luego de este proceso, los sustratos fueron limpiados en etanol dentro de un baño de ultrasonido durante un tiempo entre 5 y 10 min, con el fin de quitar todas las trazas de grasa y residuos de partículas de corindón que pudieran haber quedado en la superficie a recubrir.

2.2 Elaboración de los recubrimientos

Los recubrimientos de YSZ (“top coat”) y NiCrAlCo- Y_2O_3 (“bond coat”) fueron elaborados por la técnica de proyección mediante APS con ayuda del sistema Multicoat® de Sulzer, el cual cuenta con la antorcha F4-M de Sulzer-Metco®. Primero sobre el Inconel 718, se realizó la elaboración de la capa de anclaje de NiCrAlCo-

Y_2O_3 con dos espesores diferentes y luego sobre esta capa se aplicó la capa cerámica de YSZ a cada una de las muestras. Durante el proceso, la antorcha de plasma F4-M tenía una boquilla de 7 mm de diámetro y para formar el plasma se utilizó una relación de gases de Ar- H_2 de 45-15 l/min con una intensidad de corriente de 500 A para aplicar la capa de NiCrAlCo- Y_2O_3 y 650 A para la capa cerámica de YSZ. Para los dos recubrimientos, la distancia de proyección utilizada fue de 100 mm, el flujo de los polvos varió entre 25-30 g/min y se utilizó una temperatura de precalentamiento de los sustratos de 300 °C. El tiempo de elaboración del recubrimiento con la antorcha fue de 2 min para la capa de anclaje y 8 min para la capa cerámica. La antorcha estaba fijada a un sistema con motores que permitía controlar su movimiento horizontal y verticalmente. El porta-muestras de los sustratos (12 cm de diámetro) podía girar en su propio eje y además contaba con un sistema de traslación perpendicular a la antorcha. La antorcha quedaba estática durante la elaboración de los recubrimientos y el porta-muestras realizaba el barrido y la rotación para recubrir la superficie de los sustratos. La Figura 1 muestra la elaboración de los recubrimientos con la antorcha F4 junto con el plasma generado.

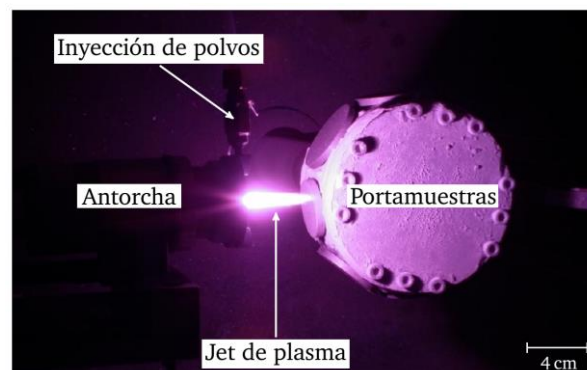


Figura 1. Elaboración del recubrimiento por proyección térmica por plasma atmosférico - APS.

2.3 Caracterización de la materia prima y de los recubrimientos

La caracterización morfológica y microestructural de los polvos utilizados como materia prima y del recubrimiento obtenido fue realizada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) complementada con un análisis de espectroscopia de energía dispersiva (conocido en inglés como

EDS), utilizando un microscopio JEOL JSM-6490LV y un microscopio Philips XL-30. Las fases presentes en el recubrimiento antes y después del ensayo de corrosión en caliente con sales fueron determinadas a partir de los espectros de difracción de rayos X (DRX), los cuales fueron obtenidos por un equipo de marca Panalytical® referencia X'Pert PRO con una velocidad de barrido de entre 0,013 y 0,020 por paso. Estos espectros fueron analizados con ayuda del software X'pert HighScore para determinar las fases.

2.4 Ensayo de corrosión en caliente en presencia de sales fundidas

Por otro lado, con el objetivo de simular condiciones mucho más agresivas que las ocurren en ambientes de una turbina a gas con combustibles de baja calidad, el ensayo de corrosión en caliente se realizó en presencia de sales fundidas sobre recubrimiento de YSZ y para lo cual fue seleccionado como compuesto corrosivo una mezcla de los polvos de: 55% en peso de V_2O_5 (fabricante: Alfa-Aesar®, > 99.6%, US) y 45% en peso de Na_2SO_4 (fabricante: Carlo Erba® Ref. 4330007, Francia), basado en la bibliografía consultada [13, 18-23]. Para el ensayo de corrosión en caliente, ≈ 42 mg de V_2O_5 y ≈ 34.4 mg de Na_2SO_4 fueron pesados y mezclados. Luego, la mezcla corrosiva fue colocada sobre la superficie del recubrimiento en una concentración entre 25 – 30 mg/cm² dejando ≈ 3 mm del borde de cada muestra. Las muestras fueron colocadas en un horno a una temperatura de 1050 °C durante 40 h. Este tiempo y la temperatura fue similar a la utilizada por otros investigadores [18]. La rampa de subida del horno fue de 4 °C/min, lo cual aseguraba la reacción de los dos polvos. Luego del tratamiento de corrosión en caliente, las muestras fueron enfriadas lentamente en el horno para su posterior análisis por MEB, EDS y DRX.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de la materia prima

Los resultados de la composición química del polvo de YSZ realizada por FRX mostraron que el polvo está compuesto por los siguientes porcentajes en peso: 90,75% de ZrO_2 , 6,85% de Y_2O_3 , 1,41% de HfO_2 , 0,43 de SiO_2 y trazas (Al_2O_3) con un 0,56%. Los resultados muestran que el polvo está

compuesto por óxido de hafnio (HfO_2) y óxido de silicio (SiO_2), los cuales son compuestos provenientes de su proceso de fabricación. De acuerdo a los análisis morfológicos realizados por MEB (Ver Figura 2(a) y 2(b)), este material corresponde a un polvo aglomerado y además poseen una forma regularmente esférica. La superficie de una partícula del polvo presenta diferentes tamaños de partículas aglomeradas (aproximadamente < 4 μm , ver Figura 2(b)). Los espectros de EDS realizados no mostrados en este trabajo, corroboran la composición elemental de este polvo basada en los elementos de Zr, Y, Hf y O. Otros espectros de EDS realizados al interior de las partículas y el análisis de las imágenes de BSE-SEM muestran que este polvo no presenta cambios elementales en su interior, es decir, no exhibe otro compuesto o fase en su interior sino únicamente presenta una mezcla entre un óxido de Zr e Y que forman una sola fase.

El espectro de difracción de rayos X del polvo de HCS es mostrado en la Figura 2(c). El polvo presenta una estructura cristalina tetragonal compuesta de la fase $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$, la cual es una mezcla entre el óxido de circonio y el óxido de itrio, que corresponde a la circona estabilizada con itria. El polvo también presenta la fase monoclinica de la circona ($m-ZrO_2$), la cual se encuentra en una cantidad apreciable de acuerdo a las intensidades presentadas en el espectro de DRX en los ángulos de 2θ igual a 28.2° y 31.5° principalmente. La fase circona tetragonal se presenta típicamente con su mayor intensidad en el ángulo de 2θ igual a 30.13°. De acuerdo a la literatura consultada, se utilizó una ecuación para calcular la cantidad de la fase monoclinica basada en la intensidad de los picos del espectro de DRX [24-27]. De esta forma, el polvo presentó una cantidad aproximadamente de 40% de $m-ZrO_2$ y en consecuencia contiene 60% de la estructura cristalina de circona tetragonal con fórmula de una mezcla de óxidos de Zr e Y (fase $t-Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$).

3.2 Caracterización del recubrimiento de YSZ elaborado por APS

La microestructura del recubrimiento YSZ elaborado por APS se muestra en la Figura 3(a) y Figura 3(b). El sistema compuesto del sustrato de Inconel 718, la capa intermedia de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ y la capa cerámica de YSZ se muestra en la Figura 3(a). Un detalle de la sección transversal de la capa

cerámica de YSZ se muestra en la Figura 3(b), donde se observa la presencia de poros alternados y una alta densidad de grietas interlaminares en especial perpendiculares al sustrato. En la microestructura no se evidencia regiones alternadas causadas por los pases de la antorcha, ni tampoco se observa la interfase de las lamelas lo que demuestra el alto grado de fusión del material. Después del proceso APS, el recubrimiento cerámico de YSZ presentó un espesor de $760 \pm 30 \mu\text{m}$ para cada muestra y la capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ presentó un espesor de $340 \pm 25 \mu\text{m}$ (Muestra: HSC-High), como se observa en la Figura 3(a). El otro tipo de muestra incluido en el estudio, presentó un espesor de la capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ de $140 \pm 10 \mu\text{m}$ (Muestra: HSC-Low). Este sistema de recubrimiento ($\text{YSZ/NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$) presentó las mismas características microestructurales que la muestra de HSC-High, presentada en la Figura 3.

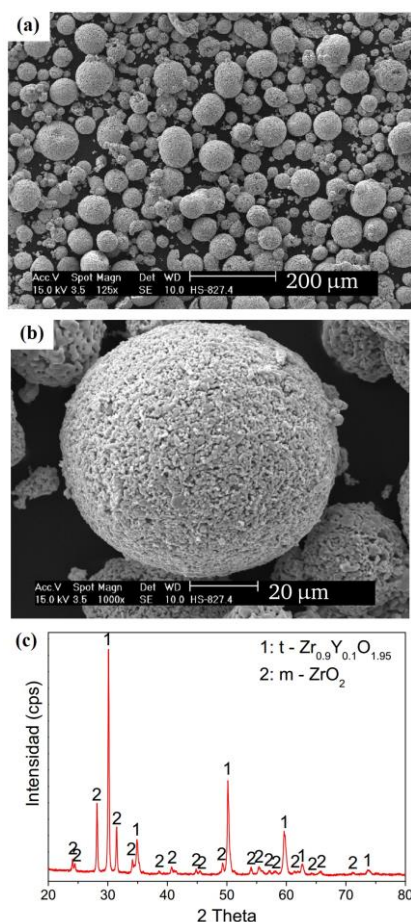


Figura 2. Morfología del polvo de circonia-itra-HCS: (a) Partículas vista general, 125X (b) Magnificación de una partícula, 1000X. (c) Espectro de DRX del polvo.

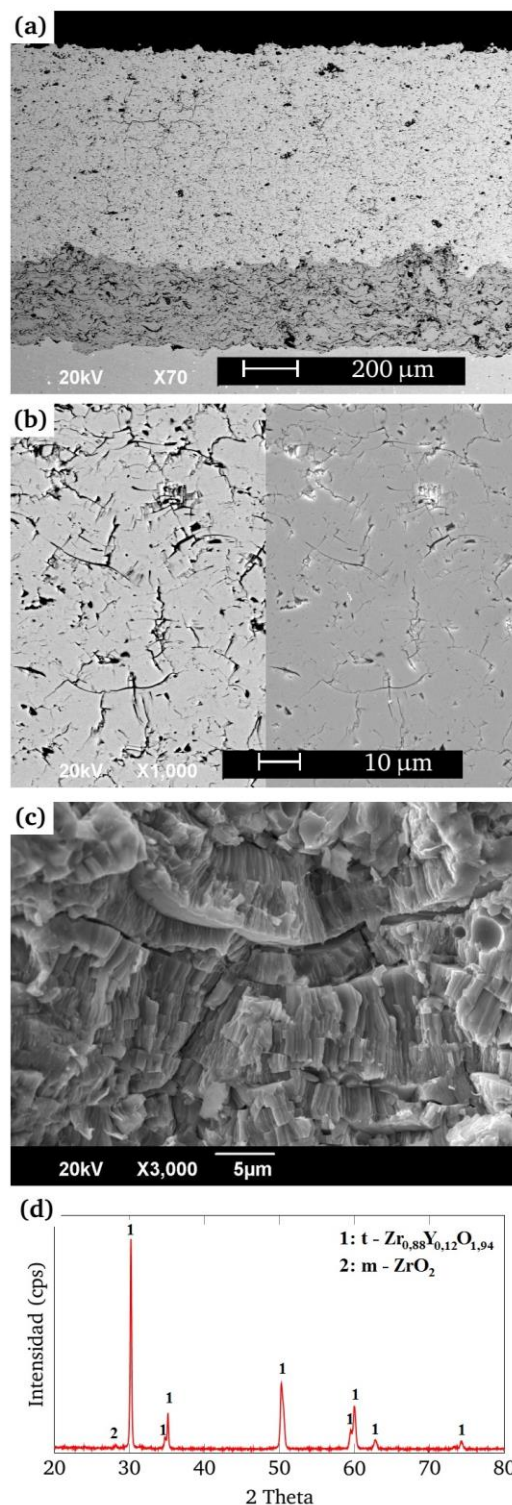


Figura 3. Morfología del recubrimiento YSZ elaborado por APS sobre la superaleación de Inconel 718: (a) Vista de la sección transversal del sistema, (b) Sección transversal, X1000, BSE (Izquierda) y SE (Derecha), (c) Fractura de la sección transversal y (d) Espectro de DRX del recubrimiento.

La fractura de la sección transversal del recubrimiento YSZ (HSC-High) se muestra en la Figura 3(c), donde revela la presencia de una estructura columnar dentro de las lamelas, la cual es una estructura típica en los recubrimientos YSZ elaborados por APS. Esta estructura típica en recubrimientos de YSZ elaborados por APS también fue encontrada por otros investigadores como Bai et al. [28], Ghasemi et al. [29], Jamali et al. [20], Park et al. [30], entre otros. Esta estructura columnar es producto de la solidificación direccionada del material debido al rápido enfriamiento durante el proceso [20]. Adicionalmente, en la fractura se puede observar la presencia de poros redondos dentro de las lamelas producto del atrapamiento de los gases debido a la rápida solidificación de la capa de YSZ (Figura 3(c)).

Las fases identificadas en el recubrimiento YSZ fueron una mezcla entre un óxido de Zr e Y, con una fórmula química de $Zr_{0.88}Y_{0.12}O_{1.94}$ y una estructura tetragonal (Ver Figura 3(d)) y además presentaba una pequeña fracción de circona con estructura monoclinica, la cual fue detectada en el ángulo de 2θ igual a 28.8° . Relacionando fases del polvo utilizado como materia prima (Figura 2(c)) y el recubrimiento obtenido (Figura 3(d)), se puede establecer que la rápida solidificación del proceso de APS y su alta temperatura de fusión debido al plasma atmosférico, generó un efecto en la fase monoclinica de circona (ZrO_2) del polvo de partida que hizo que se transformara a la fase tetragonal. Cabe resaltar que la gran mayoría de la transformación de la circona monoclinica a tetragonal en el recubrimiento de YSZ es un aspecto beneficioso, ya que esta fase combina propiedades como mayor resistencia mecánica, mayor tenacidad a la fractura, baja conductividad térmica y buena conductividad iónica [31]. De esta forma, el uso de este material con esta fase es deseable incluso para aplicaciones a baja temperatura como prótesis de articulación de cadera [32] hasta aplicaciones a alta temperatura como el caso de las barreras térmicas o electrolitos en celdas de combustible [31,33].

3.3 Corrosión en caliente en un ambiente de sales

Los dos tipos de sistemas de recubrimientos de YSZ (HSC-High y HSC-Low) de diferente espesor de la capa de anclaje fueron sometidos a corrosión

en caliente por el contacto de un material corrosivo sobre la superficie cerámica, tal y como se describió en la sección 2. Las fotografías de la superficie de los recubrimientos expuestos a la corrosión en caliente se muestran en la Figura 4, donde a nivel macroscópico se evidencia que el recubrimiento no presenta ninguna grieta, delaminación o desprendimiento en su superficie, a pesar de los esfuerzos térmicos a los que fue sometido.

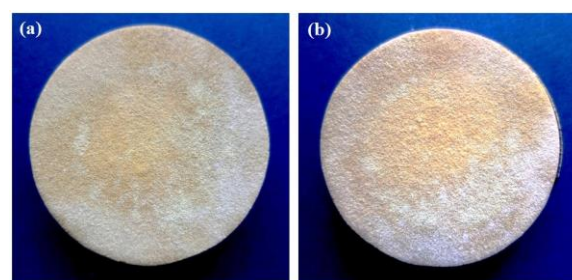


Figura 4. Superficie de los recubrimientos después de ser expuestos a alta temperatura en un ambiente de $Na_2SO_4+V_2O_5$ durante 40h: (a) HSC-High (b) HSC-Low.

La superficie del recubrimiento YSZ (HSC-Low) después del ensayo de corrosión en caliente analizado por MEB se muestra en la Figura 5. Según análisis de EDS (punto 2, Figura 5(b)), se evidencia zonas con la presencia de los elementos del recubrimiento Zr y O con ligeras trazas de V, mostrando la baja interacción de algunas partes de la superficie del recubrimiento con la sal. El otro EDS (Ver Figura 5(c)) muestra que los cristales (forma tetragonal) que se formaron sobre la superficie están compuestos principalmente de Y, V y O, lo que evidencia la interacción de la sal con la superficie del recubrimiento, en especial con el estabilizante Y_2O_3 . El largo de los cristales formados tienen un tamaño aproximadamente entre $50 - 100 \mu m$ y un ancho aproximadamente entre $1 - 10 \mu m$, como se muestra en la Figura 5(a).

El análisis de las fases de la superficie de los recubrimientos realizado por DRX después del ensayo de corrosión en caliente se muestra en la Figura 6. Las fases identificadas en la superficie del recubrimiento de YSZ (HSC-Low) mediante el espectro de DRX fueron: vanadato de itrio (YVO_4) con una estructura tetragonal, circona monoclinica ($m-ZrO_2$) y picos de baja intensidad de la fase circona tetragonal ($t-ZrO_2$). El recubrimiento HSC-

High presentó las mismas fases y el mismo comportamiento superficial por MEB.

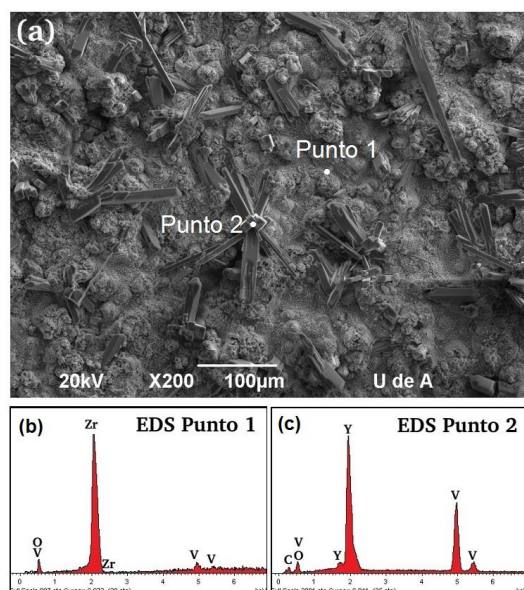
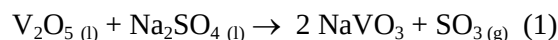
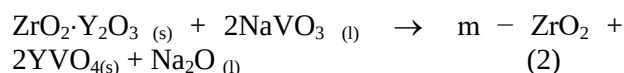


Figura 5. Análisis de la superficie del recubrimiento YSZ por MEB después del ensayo de corrosión en caliente (a) 200X, (b) EDS realizados en el punto 1 y (c) EDS realizados en el punto 2.

Con el objetivo de evaluar el mecanismo de degradación del recubrimiento de YSZ en el ensayo de corrosión en caliente en ambiente de sales, Loghman-Estarki et. al. [13] analizó las posibles reacciones, como la realizada por los polvos corrosivos y que se describe en la Ecuación 1.



Por tanto, la formación de la fase de t-YVO₄ presente en el espectro de DRX (Figura 6) se debe a la interacción de la sal que se forma a alta temperatura (NaVO₃) con el estabilizante de la circona (Y₂O₃), como se muestra en la reacción química de la Ecuación 2, la cual fue propuesta por Ghasemi et. al. [34].



Además, el compuesto Na₂O presentado como producto de la reacción química no fue detectado elementalmente en análisis de EDS, al igual que en el trabajo de Ghasemi et. al. [34], posiblemente a que tuvo un proceso de volatilización o sublimación.

Además el investigador sugiere que el NaVO₃ fundido sólo aumenta la movilidad de los átomos y mejora la difusión de la itria.

Un análisis complementario fue realizado a la sección transversal del recubrimiento YSZ (HSC-Low) después del ensayo de corrosión en caliente en sales, el cual se ilustra en la Figura 7. La Figura muestra que la sección transversal de recubrimiento no presenta una gran densidad de grietas y sólo exhibe una degradación de su microestructura cercana a la superficie del recubrimiento (Ver indicación, Figura 7). Por otro lado, con el análisis de EDS lineal realizado a la sección transversal, se evidencia la presencia de una pequeña intensidad de elementos como el vanadio (V) y sodio (Na) provenientes de la sal corrosiva empleada, los cuales pueden ser producto del transporte de la sal fundida al interior a través de las grietas preexistentes y poros intercomunicados del recubrimiento. También, el EDS lineal detectó la presencia de elementos como el Zr e Y en una gran intensidad, así como el Hf y O en bajas intensidades, los cuales corresponden con la composición química del recubrimiento.

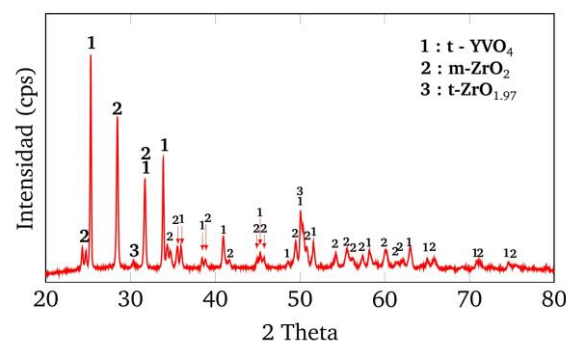


Figura 6. Espectro de DRX de la superficie de los recubrimientos después de sometido a corrosión en caliente en sales fundidas.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se elaboraron recubrimientos compuestos de circona estabilizada con 7% en peso de itria con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ sobre una superaleación de Inconel 718. Se utilizaron dos tipos de espesores en la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃: 140 ± 10 µm y 340 ± 25 µm, los cuales fueron designados con la nomenclatura “HSC-Low” y “HSC-High”, respectivamente.

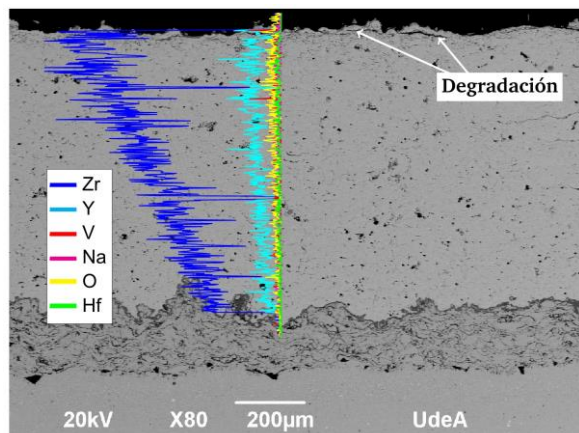


Figura 7. Sección transversal del recubrimiento de YSZ después del ensayo de corrosión en caliente y un análisis EDS lineal en la capa cerámica.

El recubrimiento cerámico elaborado tenía un espesor $760 \pm 30 \mu\text{m}$. La técnica utilizada para elaborar los recubrimientos fue la proyección térmica por plasma atmosférico (APS). La fractura de la sección transversal del recubrimiento de YSZ evidenció la presencia de una estructura columnar típica (ancho de tamaño submicrométrico) dentro de sus lamelas, lo cual fue producto de su solidificación direccionada. Esta estructura columnar ha sido encontrada en la literatura en numerosos trabajos. La fractura también mostró la presencia de poros que son producto del atrapamiento de gases y la presencia de grietas producto de los defectos de apilamiento entre las lamelas generadas durante el proceso de APS. Simulando condiciones más agresivas que las que ocurren en una turbina de gas, el ensayo de corrosión en caliente realizado a 1050°C durante 40h en un ambiente de sales de Na_2SO_4 y V_2O_5 mostró la degradación del recubrimiento cerámico, especialmente en la superficie, debido al cambio de fase de circonita tetragonal del recubrimiento a la fase de circonita monoclinica después del ensayo. Esto quiere decir, que la presencia de sales fundidas ayudan a la desestabilización de la circonita con estructura cristalina tetragonal, y por consecuencia puede disminuir sus propiedades en especial las mecánicas y térmicas. Los resultados mostraron que los recubrimientos de YSZ después de la corrosión en caliente presentaron la formación de cristales de YVO_4 en su superficie, los cuales fueron verificados elementalmente por EDS y su estructura cristalina por DRX. Adicionalmente, la superficie del recubrimiento expuesto presenta la

fase de circonita monoclinica (m-ZrO_2) producto de la extracción del itrio (Y) de la estructura de la YSZ y también presentan una pequeña cantidad de circonita tetragonal, cantidad restante que no reaccionó con la sal, según análisis de DRX. Finalmente, a pesar de la presencia de la fase m-ZrO_2 , los dos espesores de la capa de anclaje evaluados (HSC-Low” y “HSC-High) en los ensayos de corrosión en caliente con sales, fueron capaces de resistir los esfuerzos térmicos a los que estuvieron sometidos gracias al cercano coeficiente de expansión térmica entre la capa cerámica y la capa de anclaje, ya que originaron muy poca densidad de grietas en su sección transversal y ningún desprendimiento apreciables en la capa después de la prueba de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia (Colombia) por su financiación mediante el proyecto CODI MDC10-01-04 y al programa «Estrategia de Sostenibilidad 2014-2015 de la Universidad de Antioquia». También, el autor Andrés González agradece a Colciencias y Colfuturo por el apoyo financiero durante sus estudios doctorales realizados en la Universidad de Antioquia (Colombia) y en la Universidad de Limoges (Francia).

6. REFERENCIAS

- [1]. Khan AN, Lu J. *Surf. Coatings Technol.* 2007; 201 (8): 4653–4658.
- [2]. Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H, Hajizadeh-Oghaz M, Ahmadi-Pidani R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34 (8): 2013–2021.
- [3]. Pakseresht AH, Javadi AH, Bahrami M, Khodabakhshi F, Simchi A. *Ceram. Int.* 2015; 42 (2): 2770–2779.
- [4]. Osorio JD, Hernández-Ortiz JP, Toro A. *Ceram. Int.* 2014; 40 (3): 4663–4671.
- [5]. Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Mater. Des.* 2014; 57: 336–341.
- [6]. Narimani N, Saremi M. *Ceram. Int.* 2015; 41: 13810–13816.
- [7]. Jamali H, Mozafarinia R, Shoja-Razavi R, Ahmadi-Pidani R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34 (2): 485–492.
- [8]. Osorio JD, Lopera-Valle A, Toro A, Hernández-Ortiz JP. *Dyna* 2014; 81 (185): 13–18.
- [9]. Gómez-García J, Salazar A, Múñez CJ, Utrilla V, Poza P. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 2007; 46

- (5): 232–239.
- [10]. Gonzalez A, Henao J, Diaz AF, López E, Vargas F. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 2013; 33 (2): 272–281.
 - [11]. Cao XQ, Vassen R, Stoever D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004; 24 (1): 1–10.
 - [12]. Vaidya A, Srinivasan V, Streibl T, Friis M, Chi W, Sampath S. *Mater. Sci. Eng. A* 2008; 497 (1)–(2): 239–253.
 - [13]. Wang X, Guo L, Peng H, Zheng L, Guo H, Gong S. *Ceram. Int.* 2015; 41 (5): 6604–6609.
 - [14]. Yugeswaran S, Kobayashi A, Ananthapadmanabhan P V. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2012; 177 (7): 536–542.
 - [15]. Lee P-H, Lee S-Y, Kwon J-Y, Myoung S-W, Lee J-H, Jung Y-G, Cho H, Paik U. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 205 (5): 1250–1255.
 - [16]. Myoung S-W, Kim J-H, Lee W-R, Jung Y-G, Lee K-S, Paik U. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 205 (5): 1229–1235.
 - [17]. Pershin L, Chen L, Mostaghimi J. *J. Therm. Spray Technol.* 2008; 17 (5)–(6): 608–611.
 - [18]. Nejati M, Rahimipour MR, Mobasherpour I. *Ceram. Int.* 2014; 40 (3): 4579–4590.
 - [19]. Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Mater. Des.* 2014; 57: 336–341.
 - [20]. Jamali H, Mozafarinia R, Shoja-Razavi R, Ahmadi-Pidani R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34 (2): 485–492.
 - [21]. Keyvani A, Saremi M, Sohi MH. *Surf. Coatings Technol.* 2011; 206 (2)–(3): 208–216.
 - [22]. Habibi MH, Wang L, Guo SM. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012; 32 (8): 1635–1642.
 - [23]. Yugeswaran S, Kobayashi A, Ananthapadmanabhan PV. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012; 32 (4): 823–834.
 - [24]. Aruna ST, Balaji N, Rajam KS. *Mater. Charact.* 2011; 62 (7): 697–705.
 - [25]. Chen Z, Speakman S, Howe J, Wang H, Porter W, Trice R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29 (8): 1403–1411.
 - [26]. Byung-Kook K, Jin-Woo H, Kyoung R. H. *J. Mater. Sci. Lett.* 1997; 16 (8): 669–671.
 - [27]. Yasuda K, Itoh M, Arai S, Suzuki T, Nakahashi M. *J. Mater. Sci.* 1997; 32 (23): 6291–6297.
 - [28]. Bai Y, Tang JJ, Qu YM, Ma SQ, Ding CH, Yang JF, Yu L, Han ZH. *Ceram. Int.* 2013; 39 (5): 5113–5124.
 - [29]. Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Ceram. Int.* 2013; 39 (8): 8805–8813.
 - [30]. Park SY, Kim JH, Kim MC, Song HS, Park CG. *Surf. Coatings Technol.* 2005; 190 (2)–(3): 357–365.
 - [31]. Mamivand M, Zaeem MA, Kadiri H El, Chen LQ. *Acta Mater.* 2013; 61 (14): 5223–5235.
 - [32]. González A, Ageorges H, Rojas O, López E, Hurtado F. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 2015; 54 (3): 124–132.
 - [33]. González AG, López E, Tamayo A, Restrepo E, Hernández F. *Dyna* 2009; 77 (162): 151–160.
 - [34]. Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H. *Ceram. Int.* 2014; 40 (1): 347–355.

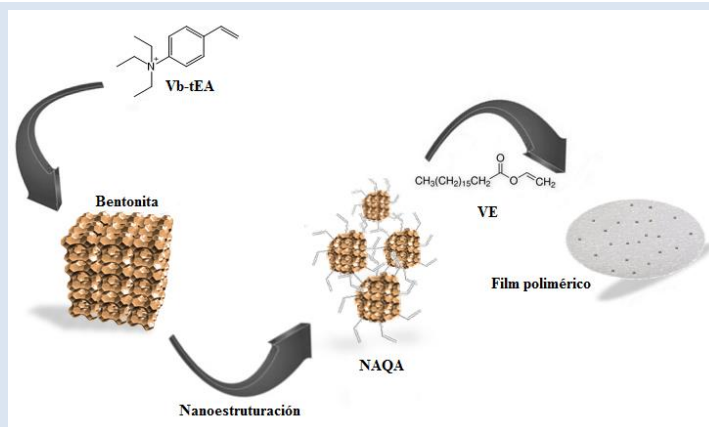
DESARROLLO DE COMPOSITOS HIDROFÓBICOS HÍBRIDOS BASADOS EN BENTONITA Y POLI(VINILESTEARATO)

Manuel Palencia¹, Tulio Lerma¹, Álvaro Arrieta^{2*}

1: Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

2: Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre, Cra 28 # 5-267 Barrio Puerta Roja, Sincelejo, Colombia.

* e-mail: alvaro.arrieta@unisucre.edu.co



RESUMEN

Un compuesto polimérico híbrido (CPH) es una estructura sólida compuesta de dos o más fases de diferente naturaleza que han sido usados en la modificación y desarrollo de superficies. El objetivo del presente trabajo fue construir compositos híbridos altamente hidrofóbicos, a partir de bentonita y poli(vinilestearato) para potenciales aplicaciones en recubrimientos impermeabilizantes. Para ello, cloruro de N-vinilbencil-N-trietil amonio se usó como agente intercalante para la modificación de bentonita y la formación de núcleos de arcilla químicamente activos. Posteriormente, se sintetizaron los CPHs a partir de diferentes cantidades de bentonita modificada e igual cantidad de vinil estearato (VE), usando dioxano como solvente y peróxido de benzoilo como iniciador radical. Finalmente, los films poliméricos se obtuvieron mediante la técnica de solución-evaporación. Los films poliméricos fueron caracterizados por FT-IR/ATR, análisis elemental y medidas de ángulo de contacto. Así, mediante la inserción a bajas concentraciones de bentonita, en la matriz polimérica de VE, se logró producir un aumento en la hidrofobicidad superficial del material. Los resultados muestran la posibilidad de obtener films poliméricos hidrofóbicos basados en bentonita y poli(vinilestearato) con potenciales aplicaciones impermeabilizantes.

Palabras Claves: Nanocomposito, hidrofobicidad, películas poliméricas, bentonita.

DEVELOPMENT OF HYBRID HYDROPHOBIC COMPOSITES BASED ON BENTONITE AND POLY(VINYLSTEARATE)

ABSTRACT

Hybrid polymer composite (HPC) is a solid structure composed by two or more phases with different nature, which has been used in the modification and development of surface. Thus, it has been possible to obtain materials with different waterproofing, anti-fungal and anti-stain properties, among others. The objective of this work was to build hydrophobic polymer films from bentonite and poly(vinylstearate) for potential applications in waterproofing covering. For that, N-vinylbenzyl-N-triethyl ammonium chloride was used for the formation of chemically-activated clay core by insertion technique in solution. Later, HPCs were synthesized from different amounts of modified bentonite and equal amount of vinylstearate (VE). Finally, polymer films were obtained by dissolution-evaporation technique. All mixture was deposited in a mold and dried at 30 °C per 24 h. Polymer films were characterized by FT-IR/ATR, elemental analysis and measurements of contact angle. Thus, it was possible to produce an increasing in the surface hydrophobicity of material by the insertion of bentonite in the polymer matrix of VE. The results showed the possibility to obtain hydrophobic polymer films based in bentonite and poly(vinylstearate) with potential waterproofing applications.

Keywords: Nanocomposite, hydrophobicity, polymer film, bentonite

1. INTRODUCCIÓN

Un compuesto híbrido (CH) hace referencia a estructuras sólidas compuestas de dos o más fases de diferente naturaleza (comúnmente una fracción orgánica y una inorgánica) [1, 2]. Los compuestos poliméricos híbridos (CPHs) se encuentran constituidos por una fase orgánica de naturaleza polimérica y un material inorgánico de refuerzo que se encuentra disperso en la fase continua (polímero). Para producir CPHs comúnmente se utilizan arcillas, nanofibras de carbono, nanosilica, nanopartículas de aluminio y titanio, entre otros [3]. Recientemente, diversos investigadores han enfocado sus estudios en el desarrollo de compuestos basados en polímeros y arcillas, no sólo por las diversas características que poseen las arcillas, como su geometría en forma de láminas de espesor nanométrico, su relativamente alta abundancia, y su origen natural, sino también por las propiedades superiores que estos compuestos exhiben en comparación a los compuestos convencionales, tales como resistencia, rigidez, estabilidad térmica y oxidativa, propiedades de barrera, y retardantes de llama [4, 5]. Debido a la amplia gama de propiedades, los CPHs han sido utilizados para un amplio espectro de aplicaciones entre las que se incluyen aplicaciones aeronáuticas, electrónicas y biomédicas [6, 7].

La morfología de los CPHs construidos a partir de polímeros y arcilla depende en gran medida del grado de dispersión de las arcillas dentro de la matriz polimérica, ya sea en forma de agregados, partículas o láminas. Para este tipo de materiales se ha reportado notables mejoras en las propiedades del material como resultado de la elevada área superficial de la fase dispersa incluso a niveles bajos de concentración [8]; sin embargo, para que esto suceda es necesario una adecuada dispersión de las arcillas en la matriz, siendo necesario un pretratamiento que compatibilice la fase inorgánica de las arcillas con la fase polimérica de naturaleza orgánica. Entre los diferentes agentes de compatibilización se ha reportado el uso de moléculas orgánicas con grupos silanos o grupos catiónicos [9, 10]. Recientemente, la modificación con grupos catiónicos se ha utilizado ampliamente mediante el uso de monómeros vinílicos con grupos alquilamonio los cuales se incorporan en los sitios activos de intercambio de las arcillas para posteriormente, con el uso de un agente iniciador,

llevar a cabo la reacción de polimerización y consecuentemente la formación del CPHs [11].

Por otro lado, el desarrollo de materiales con capacidad de repeler el agua adquiere un gran interés en diversas industrias, como la textil, de construcción, marítima, entre otras [12]. El efecto de hidrofobicidad está gobernado por la combinación de la composición química del material y de su microestructura superficial [13]. Los materiales hidrofóbicos se caracterizan a partir de la medida del ángulo de contacto generado por una gota de agua en la superficie de este, para ángulos $< 90^\circ$ el material se cataloga como hidrofílico, para ángulos entre 90° y 150° , como hidrofóbico y para ángulos $>150^\circ$ la superficie se clasifica como superhidrofóbica [14]. Para la preparación de superficies superhidrofóbicas se han utilizado diferentes métodos: separación de fase, deposición electroquímica, reacción química húmeda, disolución-inmersión, síntesis hidrotermal, métodos basados en plantillas, emulsiones y polimerización directa, entre otros [15].

En la actualidad se han obtenido grandes avances en la modificación y desarrollo de superficies mediante la utilización de CPHs basados en arcillas y polímeros [16]. De este modo, ha sido posible obtener materiales con diversas propiedades impermeabilizantes, antifúngicas, antimanchas, entre otras; así mismo, mediante la incorporación de arcillas es posible producir cambios en la rigidez y estabilidad térmica de los materiales [17]. Polímeros como el politetrafluoroetileno, el poliestireno y el polipropileno se utilizan ampliamente para la formación de superficies hidrofóbicas ya sea por polimerización directa sobre la superficie, por construcción de la superficie a partir del material o por adsorción superficial del polímero [18]. Por otro lado, el vinil estearato (VE), el cual es un monómero vinílico derivado del ácido esteárico y con propiedades hidrofóbicas resultantes de su cadena alifática de diecisiete carbonos, surge como una alternativa para la creación de nuevos materiales altamente hidrofóbicos.

El objetivo del presente trabajo fue construir CPHs altamente hidrofóbicos, a partir de bentonita y poli(vinilestearato) para potenciales aplicaciones en recubrimientos impermeabilizantes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y materiales

4-clorometil estireno (CIME, Aldrich) y trietilamina (tEA, Aldrich) se usaron para la síntesis del cloruro de N-vinilbencil-N-trietilamonio (Vb-tEA) el cual es un monómero vinílico con un grupo alquilamonio. El Vb-tEA se usó en la modificación de la bentonita (Aldrich, CIC, 36 meq/100g) y para la formación de los núcleos de arcilla químicamente activos (NAQA) mediante polimerización por radicales libres. VE (Aldrich) y los NAQA previamente sintetizado se utilizaron para la formación de los CPHs mediante polimerización usando peróxido de benzoilo (Aldrich) como iniciador. Además, polimetilmetacrilato (PMMA, Aldrich) se utilizó como agente de refuerzo en la preparación de películas del material. 1,4-dioxano (Aldrich), acetona (Aldrich) y agua bidestilada se usaron como solventes.

2.2 Síntesis de Vb-tEA

Se disolvió por separado 2,0 mL (14,2 mmol) de CIME y 2,3 mL (17,1 mmol) de tEA en 2,0 mL de acetona. Después, las soluciones se mezclaron en un reactor de polimerización y se adicionaron 6,0 mL adicionales de acetona. La mezcla de reacción se dejó a 25 °C por 5 días. El Vb-tEA se lavó con un exceso de acetona para remover el CIME y tEA sin reaccionar. La síntesis del Vb-tEA se verificó mediante una prueba de polimerización [19]. Esta consistió en determinar la masa de resina obtenida mediante la polimerización de un volumen conocido de producto. La formación del material insoluble indica la correcta funcionalización del monómero a partir del cual gravimétricamente puede determinarse el rendimiento de la reacción. La síntesis del Vb-tEA se verificó por resonancia magnética nuclear protónica (^1H -RMN, Bruker 400 UltraShield).

2.3 Formación NAQA

La bentonita se modificó mediante reacciones de intercambio iónico empleando el Vb-tEA de acuerdo al procedimiento empleado por Urbano et al. [20] Para ello, 5,0 g de arcilla se dispersó en 200 mL de agua y en exceso de agente intercalante Vb-tEA. La mezcla se agitó por 24 horas a 30 °C. Los NAQA se filtraron y lavaron con agua destilada hasta que no se detectó ion cloruro mediante su

determinación con nitrato de plata. Finalmente, los NAQA se secaron a 40 °C y se analizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FT-IR/ATR, IR-Affinity-1), análisis elemental (Thermo Flash 1112) y difracción de rayos X (DRX, X'Pert MRD).

2.4 Síntesis de CPHs

Los CPHs se sintetizaron mediante polimerización *in situ* vía radicales libres. Para ello 1,0 g VE se disolvió en 5,0 mL de dioxano y la solución se adicionó a un tubo de polimerización (en total se prepararon 4 sistemas de polimerización). Posteriormente, diferentes relaciones de NAQA (0, 3, 6 y 10 % en peso) y peróxido de benzoilo (3 % molar), se adicionaron a cada uno de los tubos de polimerización con VE. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a 80 °C por 5 horas con agitación constante. Los CPHs obtenidos se filtraron y secaron a 40 °C.

2.5 Síntesis de los films poliméricos

La formación de los films poliméricos se llevó a cabo mediante la técnica de solución-evaporación en moldes de vidrio. Para esto, 0,5 g de las diferentes relaciones de CPHs sintetizados se disolvieron en 5 mL de dioxano. Posteriormente, se adicionaron 0,5 g de PMMA y la mezcla se homogenizó mediante agitación. La mezcla se trasvasó en un molde vidrio y se dejó en reposo por 24 horas a 30 °C hasta la total evaporación del solvente. Los films se caracterizaron por FT-IR/ATR, análisis elemental y medidas de ángulo de contacto [19].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La síntesis del Vb-tEA se llevó a cabo mediante la sustitución nucleofílica de la tEA sobre el CIME, obteniéndose un monómero con un grupo amonio cuaternario. La reacción se verificó cualitativamente debido a la formación de un precipitado; dicha observación es el resultado de la formación de un grupo amonio cuaternario en la molécula de producto, dicho grupo genera un cambio en la solubilidad del monómero siendo insoluble en la acetona empleada como solvente.

En la Figura 1 se muestra el espectro ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) del Vb-tEA, verificándose mediante el mismo la funcionalización del CIME.

En el espectro se puede observar un triplete a 1,49 ppm que integra para nueve protones correspondiente a los protones de los grupos CH_3 (H-a) de los tres etilos sustituyentes en el nitrógeno. A 3,45 ppm se observa un cuartete que integra para seis protones correspondiente a los protones restantes de los metilenos de los grupos etilos sustituyentes (H-b). Un singlete en 4,82 ppm que integra para dos protones se asignó a los protones H-c. Los dos dobletes que aparecen a 5,40 y 5,81 corresponden a los protones del grupo vinílico denominados H-d y H-e, respectivamente. El doble doblete a 6,71 ppm y que integra para un

protón se asignó a H-f. Finalmente, dos dobletes, correspondientes a los protones del anillo aromático se observaron a 7,47 ppm y 7,54 ppm y se asignaron como H-g.

La reacción entre el CIME y la tEA es el resultado de la sustitución nucleofílica del átomo de cloro del CIME [21]. En esta reacción el nitrógeno de la tEA actúa como nucleófilo y, al ser el átomo de cloro una especie con una electronegatividad relativamente alta, el átomo de carbono adyacente es principalmente un electrófilo, y por ende, el centro de reacción sobre el cual ocurre la sustitución.

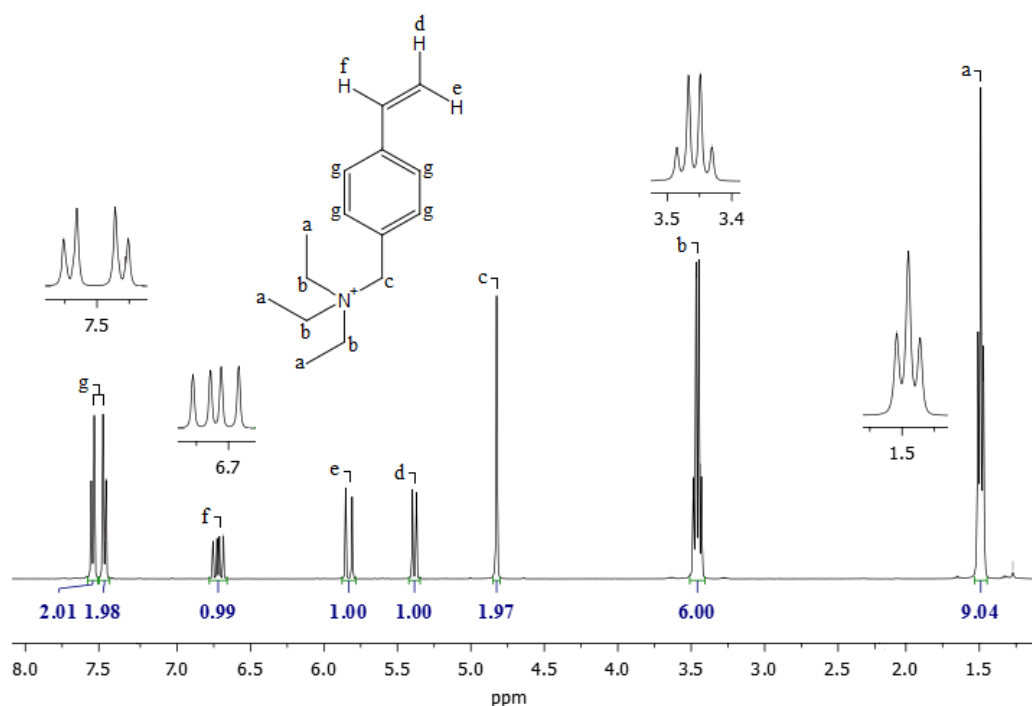


Figura 1. Espectro ^1H -RMN del Vb-tEA en CDCl_3 (400 MHz).

Por otro lado, el resultado de la prueba de polimerización fue positivo. Esta se verificó preliminarmente mediante la formación de un precipitado insoluble en agua. Además, la realización de esta prueba permitió verificar que el grupo vinílico presente en la estructura del monómero puede ser fácilmente polimerizado en medio acuoso mediante el método vía radicales libres. Esta reacción consistió en la síntesis de un polímero insoluble resultante de la reacción durante la etapa de propagación de las cadenas poliméricas derivadas del Vb-tEA con un segundo monómero, N,N'-metilenbisacrilamida, el cual posee una doble

funcionalidad (es decir, dos puntos de propagación), generando el entrecruzamiento de la cadenas [22].

Los NAQA se obtuvieron mediante la incorporación del monómero Vb-tEA a las partículas de bentonita mediante la técnica de intercalación. El Vb-tEA posee en su estructura un grupo catiónico amonio cuaternario, el cual le confiere la capacidad de sufrir reacciones de intercambio catiónico con los iones sodio adsorbidos sobre la superficie de la bentonita. El porcentaje de incorporación del Vb-tEA se

determinó mediante análisis elemental (ver Tabla 1), obteniéndose valores de incorporación de 97 %, a partir de los contenidos de nitrógeno medidos antes y después de la modificación.

Tabla 1. Porcentajes de elementos medidos en la bentonita y NAQA.

Muestra	Análisis elemental (%)		
	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
Bentonita	0,00	0,07	1,45
NAQA	0,50	5,77	1,87

En la Figura 2 se muestra el análisis por FT-IR/ATR de la bentonita y los NAQA. En primer lugar, en el espectro de FT-IR/ATR de la bentonita se observan bandas de vibración de tensión características de este tipo de arcillas a 3617 cm^{-1} (Si-OH), 3410 cm^{-1} (-OH) y 980 cm^{-1} (Si-O-Si). Por otro lado, para los NAQA, en el espectro de FT-IR/ATR se pueden observar las bandas características de la bentonita sin modificar, como se evidencia a 3624 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} y 978 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos silanol (Si-OH), grupos O-H de las moléculas de agua ubicadas en los espacios interlaminares y grupos Si-O-Si, respectivamente; además, aparecen nuevas señales debido a la incorporación del Vb-tEA. Así, a 2980 cm^{-1} se observan bandas de vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos metilos, al igual que a 1450 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} se observan vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del enlace C-H de estos mismos grupos. Por lo tanto, los resultados indican la adecuada incorporación de moléculas de Vb-tEA en las partículas de arcilla.

En la Figura 3 se muestra el análisis por DRX de la bentonita y los NAQA. Los patrones de difracción entre la bentonita sin modificar y modificada muestran un desplazamiento a ángulos menores después de la modificación. Este desplazamiento se le atribuye a la incorporación de moléculas de Vb-tEA en los espacios interlaminares lo que ocasionaría su expansión y por lo tanto el incremento del espacio interlaminar de las laminas de arcilla. En la tabla 2 se muestra los ángulos 2θ característicos de las muestras y el espacio basal de cada una de estas, calculado a partir de la ley de Bragg. Como se observa en los valores tabulados, el espacio interlaminar aumenta desde $13,43$ a $16,50\text{ Å}$, permitiendo concluir la

satisfactoria modificación de la bentonita por esta técnica.

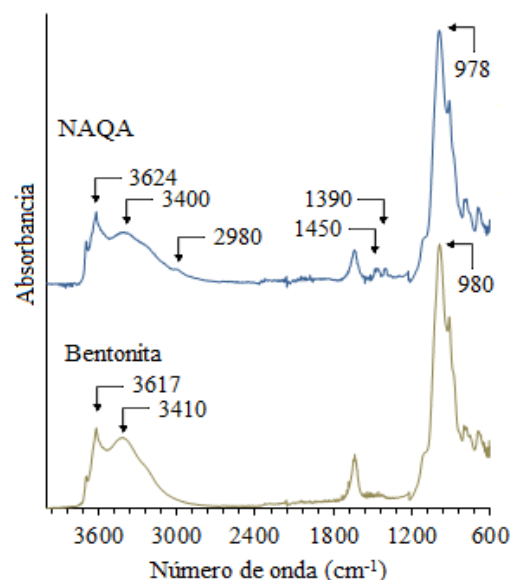


Figura 2. Espectro de FT-IR/ATR de la bentonita modificada y sin modificar.

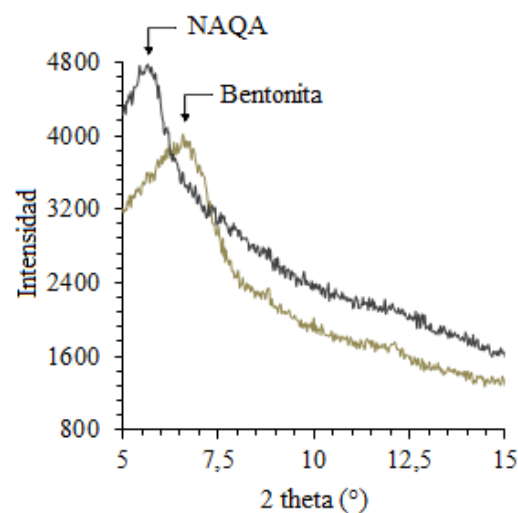


Figura 3. Espectro DRX de la bentonita modificada y sin modificar.

Tabla 2. Picos de difracción y espacios basales de la bentonita y NAQA.

Muestra	Pico de difracción típico (°)	Espacio basal (Å)
Bentonita	6,58	13,43
NAQA	5,66	15,60

Los CPHs se sintetizaron mediante polimerización

in-situ del VE y los NAQA vía radicales libres. Así, los grupos vinílicos del Vb-tEA reaccionan vía radicales con los grupos del VE, dando lugar a la formación de una red polimérica basada en VE con incorporación de bentonita. Se observaron cambios apreciables durante la formación de los CPHs como resultado de las diferentes cantidades de NAQA adicionadas. Esto sugiere que es posible controlar las propiedades de los CPHs sintetizados [23].

La fabricación de las películas poliméricas se llevó a cabo mediante la técnica de solución-evaporación. Esta técnica sugiere la posibilidad de controlar la morfología superficial de los films, con el fin de reducir la fricción con el agua [24]. En la Tabla 3 se muestran los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno medidos por análisis elemental de los films sintetizados. La inserción de los NAQA se evidenció con la disminución en los contenidos de carbono, como resultado del incremento en los porcentajes de NAQA en la matriz polimérica. Los valores de nitrógeno medidos en los films sintetizados sugieren la ausencia de este elemento, sin embargo, es importante destacar que los contenidos de nitrógeno en los films se encuentran por debajo de

los límites de detección del método analítico (0,05 % para nitrógeno), imposibilitando la determinación confiable de este elemento (el porcentaje de nitrógeno en los NAQA es aproximadamente 0,5 % y el mayor contenido de NAQA en la construcción de los films fue 10 %).

En la Figura 4 se muestra el análisis por FT-IR/ATR de los films sintetizados. En el espectro del film correspondiente al experimento blanco (0 % NAQA) se pueden observar las bandas características de la matriz polimérica de VE, teniendo como característica principal la presencia de la banda de vibración de tensión a 1730 cm^{-1} del grupo C=O. Para los films con contenidos ascendentes de NAQA, se observa la aparición de dos bandas, la primera en la región de $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la banda de tensión de los grupos -OH y la segunda en $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ característica de los enlaces Si-O, ambas bandas provenientes de los NAQA adicionados. El incremento en los porcentajes de NAQA incorporados se puede evidenciar con el aumento en la intensidad de las dos bandas anteriormente descritas.

Tabla 3. Porcentajes de NAQA añadidos y elementos medidos.

<i>Muestra</i>	<i>NAQA adicionado (% en peso)</i>	<i>Análisis elemental (%)</i>		
		<i>Nitrógeno</i>	<i>Carbono</i>	<i>Hidrógeno</i>
Blanco	0	0,05 <	66,17	8,78
3 % NAQA	3	< 0,05	64,51	8,75
6 % NAQA	6	< 0,05	63,81	8,96
10 % NAQA	10	< 0,05	61,72	8,25

En la Figura 5 se muestran imágenes de las medidas de ángulo de contacto para la caracterización de los cambios en la hidrofobicidad de los films. Además, en la Tabla 4 se registran los ángulos medidos para los distintos films. La hidrofobicidad de los films se evidenció mediante la obtención de valores altos de ángulo de contacto cuando el agua se usó como líquido de prueba. Los films sintetizados mostraron valores de ángulo de contacto por encima de los 90° cuando se empleó agua, lo cual evidencia las propiedades hidrofóbicas de los films desarrollados. La inserción de los NAQA incrementó notablemente la capacidad de repeler el agua de los films en

comparación al film blanco (0 % NAQA), siendo mayor para porcentajes añadidos del 3 %, es decir, existen bajas fuerzas adhesivas entre el agua y el film muy probablemente como resultado de la afinidad con las partículas de arcillas. A medida que la polaridad de los líquidos de prueba se disminuyó, los ángulos de contacto también disminuyeron.

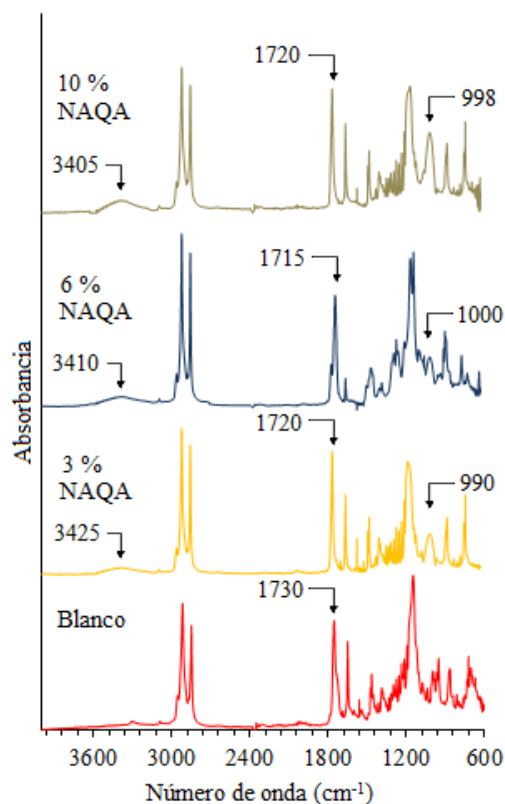


Figura 4. Espectro FT-IR/ATR de los films sintetizados.

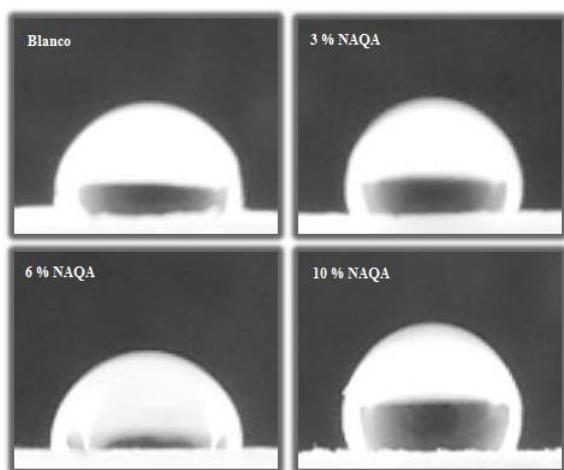


Figura 5. Imágenes de las medidas de ángulo de contacto por el método de deposición de gota.

La hidrofobicidad de los films se puede ver alterada por los altos contenidos de NAQA, como se observa con los ángulos de contacto medidos. Para fines comparativos e ilustrar la hidrofobicidad alcanzada en los films desarrollados, se ha reportado para superficies de PVC y poli(etilen

vinilacetato) ángulos de contacto en agua de $\sim 87^\circ$ y $\sim 67^\circ$, respectivamente [25]. Por otro lado, para el polipropileno y polipropileno nanoestructurado con partículas de cobre se han reportado ángulos de contacto con agua como líquido de prueba de $\sim 97^\circ$ y $\sim 99^\circ$, respectivamente [26]. Nuestros resultados muestran que a relaciones altas de NAQA estos poseen un menor carácter hidrófobo, sugiriendo que la existencia de grupos hidroxilos sobre las superficies de las láminas de arcillas, aumenta el carácter polar del material, esto se puede corroborar con los análisis de FT-IR/ATR donde la banda de tensión características de los enlaces O-H se incrementa en intensidad al aumentar los porcentajes de NAQA adicionados.

En la Tabla 5 se muestran las energías superficiales para los distintos films calculadas mediante la teoría ácido-base de van Oss-Chaudry-Good [25, 27]. Los resultados muestran que a bajos contenidos de NAQA la energía superficial (γ_s) de los films es mayor, y se caracteriza por una alta contribución de las componentes dispersivas (γ_s^d) en comparación con las componentes polares ($\gamma_s^{(+)}$ y $\gamma_s^{(-)}$ las cuales son la componente ácida y básica, respectivamente). Por consiguiente, aunque la composición de los distintos films sea la misma en cuanto a naturaleza, el contenido de NAQA disminuye las interacciones dispersivas a nivel de la superficie.

4. CONCLUSIONES

CPHs pueden ser obtenidos mediante la intercalación de bentonita con monómeros amonios cuaternarios usando el procedimiento aquí descrito, siendo posible su utilización en reacciones de polimerización con monómeros vinílicos. La técnica de solución-evaporación resulta un método efectivo en la consecución de films poliméricos, permitiendo variar la morfología del film a partir de los moldes de partida. Además, los ángulos de contactos medidos de $130,1^\circ$ para el film 3% NAQA evidenció un aumento en la hidrofobicidad con la incorporación a bajas concentraciones de NAQA, sugiriendo la posibilidad de obtención de superficies con una alta capacidad impermeabilizante.

Tabla 4. Ángulos de contacto medido con tres solventes diferentes para cada film.

Muestra	NAQA adicionado (% en peso)	Medida de ángulo de contacto (°)		
		Agua	Etilenglicol	1,3-propanodiol
Blanco	0	95,8 ± 2,6	78,31 ± 3,8	68,5 ± 1,9
3 % NAQA	3	130,1 ± 4,4	99,4 ± 4,1	81,6 ± 4,5
6 % NAQA	6	121,8 ± 3,3	71,6 ± 4,0	68,2 ± 5,9
10 % NAQA	10	92,2 ± 5,3	91,7 ± 3,6	86,2 ± 11,1

Tabla 5. Energías superficiales calculadas para cada film sintetizado.

Muestra	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	$\gamma_s^{(-)}$ (mN/m)	$\gamma_s^{(+)}$ (mN/m)
Blanco	1143 ± 156	966 ± 144	19 ± 2	400 ± 98
3 % NAQA	1378 ± 542	1067 ± 412	47 ± 16	512 ± 256
6 % NAQA	220 ± 58	202 ± 44	5 ± 5	19 ± 4
10 % NAQA	403 ± 21	317 ± 16	21 ± 0,3	87 ± 11

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Valle por el financiamiento suministrado.

6. REFERENCIAS

- [1]. Prabhuram T, Somurajan V, Prabhakaran S. FAME 2010; 27-31.
- [2]. Kiliari P, Papaspyrides C. Prog. Polym. Sci. 2010; 35: 902-958.
- [3]. Kotal M, Bhowmick A. Prog. Polym. Sci. 2015; 51:127-187.
- [4]. Lee D, Yoo B. J.Ind. Eng. Chem. 2016; 38: 1-12.
- [5]. Haghdoust A. and Pitchumani R. Langmuir 2014; 30: 4183-4191.
- [6]. Gururaja M, Hari A. IJSCE 2012; 1:352-355.
- [7]. Das R, Melchior C, Karumbaiah K. Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering. 2016; 333-364
- [8]. Sun H, Zhang J, Li L, Xu J, Sun D. Colloids Surf., A. 2013; 426: 26-32.
- [9]. Kaushik A, Kumar R, Arya S, Nair M, Malhotra BD, Bhansali S. Chem. Rev. 2015; 115: 4571-4606.
- [10]. Belhaj M, Dridi C, Elhouichet H, Valmalette JC. J. Appl. Phys. 2016; 119:95591-95600.
- [11]. Ianchis R, Donescu D, Cinteza L, Purcar V, Nistor C, Petcu C, Nicolai C, Gabor R, Preda S. J. Chem. Sci. 2014; 126: 609-616.
- [12]. Liu K, Tian Y, Jiang L. Prog. Mater. Sci. 2013; 58:503-564.
- [13]. Zollfrank C. Scr. Mater. 2014; 74: 3-8.
- [14]. Celia E, Darmanin T, De Givenchy E, Amigoni S, Guittard F. J. Colloid Interface Sci. 2013; 402:1-18.
- [15]. Subhash S, Basavraj A, Shridhar C, Shrikant R. J. Surf. Eng. Mat. Adv. Technol. 2012; 2:76-94.
- [16]. Li ZF, Zhang H, Liu Q, Sun L, Stanciu L, Xie J. ACS Appl. Mater. Inter., 2013; 5: 2685-2691.
- [17]. Meera KM, Sankar RM, Murali A, Jaisankar SN, Mandal AB. Colloids Surf., B. 2012; 90: 204-210.
- [18]. Prince JA, Singh G, Rana D, Matsuura T, Anbharasi V, Shanmugasundaram TS. J. Membr. Sci. 2012; 397-398: 80-86.
- [19]. Palencia M, Vera M, Combatt E. J. Appl. Polym. Sci. 2014; 131: 40653.
- [20]. Urbano B, Rivas B, Martinez F, Alexandratos S. Chem. Eng. J. 2012; 193-194: 21-30.
- [21]. Qui B, Lin B, Qiu L, Yan F. J. Mater. Chem. 2012; 22:1040-1045.
- [22]. Oyama T. Cross-Linked Polymer Synthesis. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer, 2014; p. 1-11.
- [23]. Alboofetileh M, Rezaei M, Hosseini H, Abdollahi M. J. Food Eng. 2013; 117:26-33.
- [24]. Liu Y, li G. J. Colloid Interface Sci. 2012; 388:235-242.
- [25]. Michalski MC, Hardy J, Saramago B. J. Colloid Polym. Sci. 1998; 208:319-328.
- [26]. España B, Rodriguez J, Gonzalez P, Neira M, Franco B, Anaya F, Mendoza C, Ávila C, Padilla F. Acta Universitaria, 2014; 24:13-24.
- [27]. Zhao D, TianQ, Wang M, Jin Y. J. Bionic Eng. 2014; 11:296-302.

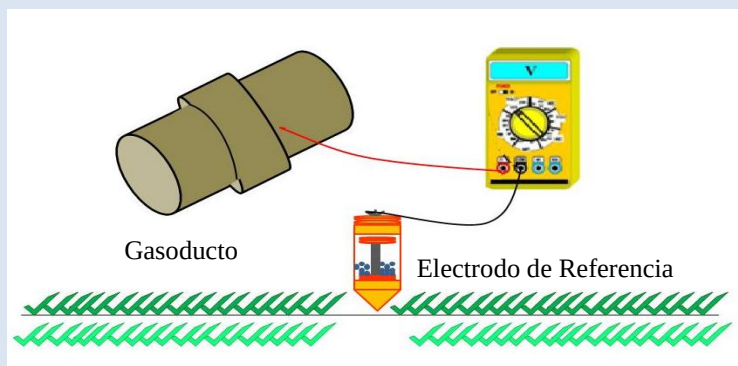
EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA DE UN GASODUCTO ENTERRADO

Jazmín del R. Torres Hernández¹, Ebelia Del Angel Meraz^{1*}, Lucien Veleza²

1: División Académica de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Km.1 Carretera Cunduacán - Jalpa de Méndez, Colonia la Esmeralda, c.p. 86600, Cunduacán, Tabasco, México.

2: CINVESTAV-IPN, Departamento de Física Aplicada Carr. Ant. a Progreso Km.6, Mérida 97319, Yucatán, México.

*e-mail: ebelia.delangel@ujat.mx



RESUMEN

La evaluación del sistema de protección catódica (PC), aplicada al gasoducto (Samaria-Cumuapa), localizado en los municipios de Centro y Cunduacán (Tabasco, México), el cual transporta gas amargo a una presión de 40 kg m^{-2} , fue realizada durante cuatro meses. Las mediciones mensuales de los potenciales de PC del gasoducto, la resistividad y el pH del suelo, fueron llevados a cabo. Los resultados indicaron que en las zonas con vegetación pastizal los suelos presentan una corrosividad moderada. Sin embargo, en las zonas con terrenos bajos y más húmedos, la corrosividad de sus suelos es de un nivel mayor y fueron clasificados como corrosivos. Debido a estas diferencias, se consideró que el gasoducto no fue adecuadamente protegido con el sistema de PC, por lo que presenta corrosión en las zonas con suelos más corrosivos. La evaluación llevó a proponer un nuevo diseño de la PC, con la instalación de camas anódica adicionales de grafito, para extender la vida útil del gasoducto y disminuir los riesgos por una explosión que podría impactar al medioambiente y pérdidas de vidas humanas. Con los cálculos del rediseño se optimizará y mejorará la vida útil de los ductos para reducir el consumo de energía eléctrica, personal técnico, etc.

Palabras Claves: suelos, corrosividad, ducto enterrado, protección catódica.

ASSESSMENT CORROSIVITY SOILS ALONG A PIPELINE BURIED WITH A CATHODIC PROTECTION SYSTEM.

ABSTRACT

The evaluation of cathodic protection systems (CP), applied on pipeline (Samaria-Cumuapa) located in the municipalities of Centro and Cunduacán (Tabasco, Mexico), which transports sour gas at a pressure of 40 kg m^{-2} , was carried out during four months. The monthly measurements of CP potentials of the pipeline, the resistivity and the pH of the soil were carried out. The results indicated that in areas vegetated grassland soils have a moderately corrosivity. However, in areas with low and wettest land, the corrosiveness of the soil is of one higher level and they were classified as corrosive. Because of these differences, it was considered that the pipeline has not been protected properly with CP system, and as consequence it presents corrosion in the areas with more corrosive soils. The evaluation led to propose a new design of the PC, including the installation of additional anodic beds of graphite, in order to extend the life of the pipeline and reduce risks by an explosion that could impact the environment and loss of human life. With calculations redesign is optimize and improve the shelf life of products to reduce power consumption, technical personnel.

Keywords: soils, corrosivity, buried pipeline, cathodic protection.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos de construcción, una vez expuestos al ambiente de servicio, sufren deterioro irreversible con el paso del tiempo, debido a su interacción fisicoquímica espontánea con el medio ambiente que los rodea [1]. Esta destrucción se debe al fenómeno corrosión electroquímica, cuando el ambiente presenta humedad y este proceso es un factor que determina la vida útil de la estructura metálica. Puesto que es prácticamente imposible eliminar dicho deterioro, la única manera es controlarlo, obteniendo conocimientos de su origen y mecanismo, y a base de ello aplicar métodos de protección adecuados contra la corrosión. Una gran parte de las construcciones metálicas (acueductos, gasoductos, oleoductos, cables metálicos de comunicaciones, tanques, tuberías de agua potable, etc.) están bajo suelo, donde el ambiente agresivo es la tierra, con sus propiedades fisicoquímicas y otros parámetros determinantes, como contaminantes específicos. Por tales razones es muy importante durante el período de diseño de una estructura evaluar la agresividad corrosiva de los suelos en los cuales se expone [2,3]. Por lo tanto, es necesario contar con información detallada para prevenir la corrosión en suelos: reconocer el deterioro de la estructura, naturaleza del acero y la severidad del medio ambiente, para diseñar una protección anticorrosiva apropiada [4].

Antes de 1900 se asumía que la corrosión en el suelo es causada por la corriente vagabunda (en inglés *stray current*), una corriente eléctrica que fluye a través de circuitos distintos de los previstos, la cual es responsable de la corrosión de las estructuras metálicas bajo tierra. La gravedad de la corrosión debida a la agresividad del suelo fue reconocida por los EE.UU. en un Congreso en 1910. En este tiempo, The National Bureau of Standards dirigió un estudio de la corrosión causada por la corriente eléctrica vagabunda y recomendó métodos para su mitigación. Después de diez años de extensa investigación se concluyó que la corrosión más severa es resultado de la corriente vagabunda, sin embargo, la corrosión igualmente ocurre bajo circunstancias que excluyen a la corriente vagabunda debido a la agresividad del suelo [5]. La presencia de la corriente vagabunda requiere su atención y ha sido objetivo de estudios [6].

La corrosión en el suelo a veces puede llevar a

consecuencias desastrosas. Por ejemplo, en las líneas industriales de transmisión de petróleo y gas (tuberías de gasoductos y oleoductos), las fallas por corrosión como picaduras y perforaciones, debidas al ataque corrosivo del suelo, usualmente causan derrame, fuego o explosión de los productos que son transportados y con ello la contaminación del medio ambiente, y pérdidas económicas muy costosas. Por lo tanto, es necesario el uso de métodos correctos, para la evaluación y predicción de la agresividad corrosiva del suelo y su capacidad de producir corrosión, de manera que al realizar las mediciones necesarias se puedan prevenir accidentes de grandes consecuencias, tomando medios de protección anticorrosiva apropiados [7]. Desafortunadamente, la agresividad del suelo está influida por varios factores que interactúan de una manera complicada [8]. Las condiciones en la tierra pueden depender fuertemente de las condiciones atmosféricas. A veces el deterioro del metal puede parecer al de una corrosión atmosférica (en suelos rígidos, no muy húmedos), llegando hasta una corrosión de metal totalmente sumergido en agua, cuando la humedad del suelo es muy alta en épocas de lluvias, existencia de ríos subterráneos [9].

Los factores más importantes que controlan los niveles de la agresividad corrosiva del suelo [10,11], que deben ser considerados por los ingenieros durante el periodo de diseño de una estructura subterránea son: tipo y estructura del suelo; contenido de humedad; contenido de oxígeno; resistividad del suelo; concentración de iones solubles (cloruros, sulfatos, nitratos, nitritos); pH (acidez) del suelo; dureza total (contenido de CaCO_3); materia orgánica soluble en agua.

Los métodos generales para la prevención de la corrosión en suelos consisten en interferir de alguna manera el fenómeno de la corrosión y detener su desarrollo. Las formas más comunes de prevención del fenómeno corrosión [12] son: a) tratamiento del medio ambiente; b) mejoramiento de la resistencia a la corrosión del material metálico; c) protección catódica; d) aislamiento del metal del medioambiente (protección pasiva).

La protección catódica es uno de los métodos más efectivos para el control de la corrosión de tuberías enterradas o sumergidas [13-16]. Cualquier ducto o estructura, debe protegerse catódicamente en toda su longitud, de acuerdo con los criterios establecidos, a menos que se tenga un estudio

técnico que indique que puede utilizarse otro tipo de protección adicional al recubrimiento dieléctrico [17].

En México, en el Estado de Tabasco (Golfo de México), que forma parte del clima tropical húmedo, el suelo se caracteriza por ser de tipo Gleysoles y Fluvisoles [18,19] y estos tienen gran capacidad para retener agua. En los últimos años en forma muy intensiva se construyen obras subterráneas, entre las cuales se destacan las instalaciones de ductos de compañías petroleras que transportan hidrocarburos. Por otro lado, debido a las específicas del suelo y la existencia de pozos de petróleo en esta región, es muy importante la realización de un estudio detallado sobre la agresividad corrosiva del suelo, ya que la vida útil de algunas estructuras metálicas subterráneas es corta debido a la corrosión. Un adecuado sistema de PC puede disminuir en un 96,3%, el efecto corrosivo del electrolito [6].

No se han realizado estudios de este tipo en el Estado de Tabasco y sin duda, sería muy valioso para los constructores y diseñadores de proyectos estructurales. El presente trabajo tiene por objeto evaluar el sistema de protección de ductos para el transporte de gas amargo, que fueron enterrados en el año de 1978, para lo cual se realizaron estudios a lo largo de 4 km de una tubería enterrada en Samaria-Cumuapa, localizada en la carretera Villahermosa-Cárdenas y en la Ranchería Cumuapa sección San Eligio, ubicada en los municipios de Centro y Cunduacán, del Estado de Tabasco en México, con el fin de optimizar su sistema de protección anticorrosiva con un diseño adicional de protección catódica..

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Localización de los sitios del ensayo y caracterización del suelo

El gasoducto, objetivo de este estudio, está localizado al sur del Estado de Tabasco de México, en el paralelo derecho de vía de la Carretera Villahermosa – Cárdenas, con latitud de origen del gasoducto 18°00'01.64''N, 93°05'37.62''O y con latitud final de 17°58'33.58''N, 93°07'49.78''O, a 51,53 km del Golfo de México. Esta zona se ubica en los poblados de Samaria y la Ranchería Cumuapa (Sección San Eligio) y abarca los municipios de Centro y Cunduacán de Tabasco. Esta área geográfica es de clase 1 y 2, de acuerdo a

la clasificación de Norma NFR-047-PEMEX (2007) [17], lo que significa que depende del número de viviendas destinadas a ocupación humana dentro del área unitaria, la cual es de 1,6 km de longitud por 0,40 km de ancho; la clase 1 es de 10 viviendas máximas y clase 2 es de 46 viviendas. La región es importante para el estado, debido a la compleja red de tuberías de transporte de hidrocarburos que se localizan en la sección del derecho de vía, por lo que se ha elegido para realizar el presente estudio. El sistema de protección catódica (PC) fue construido y puesto en operación en el año 1978, y ha sufrido deterioros de forma natural y por la mano del hombre, por lo que fue necesario hacer una revalidación de la ingeniería de diseño del sistema de su protección anticorrosiva, motivo sustancial de este trabajo, el cual comprende las consideraciones descritas en la Tabla 1, como requisitos de la norma NFR-047-PEMEX (2007) [17].

Para definir el término suelo podemos adoptar la siguiente definición: "Suelo representa todo tipo de material terroso, desde un relleno de desperdicio hasta areniscas parcialmente cementadas o lutitas suaves. De esta definición quedan excluidas las rocas sanas, ígneas o metamórficas y los sedimentos altamente cementados, que no se ablanden o desintegren rápidamente por acción de la intemperie" [20]. La relación que guarda la estructura del suelo y la corrosión del acero enterrado en él, depende de su permeabilidad a la humedad y al oxígeno, la cual es determinada por la distribución y tamaño de sus partículas. Por ejemplo, para suelos con una textura ordinaria, como arenas y gravas, la circulación del aire es relativamente libre y de este modo la velocidad de corrosión puede ser semejante a la de un metal expuesto directamente a la atmósfera.

2.2 Potenciales medidos a lo largo del ducto

La toma de potenciales se realizó usando como electrodo de referencia Cu/CuSO₄ con un multímetro digital de impedancia de entrada de 10 MΩ, exactitud de ±1 porcentaje +1, sensibilidad de 2V y resolución de 0,0001V. El polo positivo del multímetro se conectó al poste y el polo negativo se conectó al electrodo de referencia.

2.3 Resistividad y pH del suelo en el sitio de estudio.

El comportamiento de algunos parámetros

meteorológicos durante el estudio fueron los siguientes [21]: Precipitación pluvial en el rango de 158,7 a 255,5 mm; la temperatura media fue de 28,8 a 34,5°C y la humedad relativa del aire fluctuó en el rango de 75 al 90%.

La resistividad del suelo fue evaluada con el método de Wenner de 4 electrodos, según ASTM G 57 -2012 [22], utilizando el equipo Nilsson Modelo 400 4-Pin Soil Resistence Meter. Este equipo puede medir resistividades en un rango de 0,01 Ω hasta 1,1 m Ω , e induce una corriente eléctrica al suelo a través de 2 electrodos opuestos. Los barras de acero de 0,45 cm de diámetro y de 30 cm de longitud, fueron enterrados a una profundidad de 15 cm y a una distancia de 1,60 m a cada 500 m a lo largo de los 4 km de la tubería, lo que permitió obtener una información y visión muy completa al respecto de la variación de la resistividad del suelo a lo largo del gasoducto. En base a los valores obtenidos, las

muestras de suelo se clasificaron de acuerdo a la Tabla 2 [22].

La determinación del potencial de hidrógeno (pH), se realizó según el procedimiento descrito en la norma ISO 10390-2005, el procedimiento consistió en tomar una muestra de 100 gramos del suelo y disolverlo en 100 mililitros de agua; luego, mezclar vigorosamente durante 10 minutos, introducir el electrodo de pH y esperar a que se estabilice la lectura.

2.4 Inspección de rectificadores

Las pruebas de alcance de potenciales eléctricos de los rectificadores se realizaron con el sistema de ON/OFF que consistió en apagar un rectificador y evaluar los que estaban en función, esto fue aplicado para cada rectificador de acuerdo a la norma NFR-047-PEMEX (2007) [17].

Tabla 1. Información necesaria para el diseño o rediseño de un sistema de protección catódica según la norma NFR-047-PEMEX (2007).

Datos	
Fecha de construcción: Enero 1978	Tipo y calidad del recubrimiento anticorrosivo dieléctrico: alquitrán de hulla
Cruces encamisados: no se detectaron cruces de encamisados.	Posibles fuentes de interferencia: torres de conducción eléctrica de CFE cercanas al derecho de vía.
Especificaciones de la tubería, conexiones y otros accesorios: API-5L-X52	Condiciones especiales del ambiente: periodos de humectación constante durante todo el año.
Instalaciones adyacentes, cruces entre tuberías interconexiones: tuberías adyacentes diversos diámetro	eAccesibilidad a las áreas de trabajo: Accesible
Aislamientos eléctricos y puentes eléctricos: existen dispositivos de aislamiento eléctrico y no cuentan con puentes eléctricos a otras estructuras.	Factibilidad de aislamiento eléctrico de las estructuras vecinas: no comparte corriente con otras estructuras.
Uso y ocupación del suelo: en su mayoría el suelo es de uso agrícola.	Pruebas de requerimiento de corriente y número total de puntos de drenaje: dos requerimientos y dos puntos de drenaje de corriente.
Perfil de resistividad del suelo: la resistividad del suelo tiene un rango de poco corrosivo a corrosivo.	Estadística de fallas de la tubería y perfil de potenciales: no se tiene la estadística de fallas disponible y el perfil de potenciales.
Característica del rectificador	Monofásica de media onda
Corriente aplicada	-0,850 V
Característica de la cama anódica.	3 camas anódica con ánodos galvánicos.

Tabla 2. Agresividad corrosiva en función a la resistividad.

Suelo	Resistividad
Corrosividad	ρ (Ω -cm)
Altamente corrosivo	0-1000
Corrosivos	1001-5000
Poco corrosivo	5001-10000
Muy poco corrosivo	10000 en adelante

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Potenciales medidos a lo largo del ducto protegido con protección catódica (PC)

La Tabla 3, presenta un resumen de los valores de los potenciales de PC medidos en los diferentes puntos de interés a lo largo del ducto con el electrodo de referencia de Cu/CuSO₄, durante el periodo de 4 meses. Como se puede observar, en los diferentes puntos (km) el potencial aplicado tiene diferentes valores en el intervalo de -0,821 V hasta -1,425 V (desviación estándar de 0,518), mientras que en algunas ocasiones se encontraba por debajo del valor -0,850 V que se requiere para la PC. Por otro lado, los valores medidos (Tabla 3) en varios puntos (km) alcanzan voltajes de 1,000, lo que conlleva a una fuerte evolución del gas de hidrógeno (H₂) y su incorporación en la superficie del acero de la tubería (fragilidad por hidrógeno), que es un proceso muy peligroso y con consecuencia de pérdida de propiedades mecánicas y desarrollo de micro-grietas en el gasoducto. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la inspección del rectificador A ubicados en el km 0+000, rectificador B ubicado en el km 1+500 y el rectificador C ubicados en el km 0+000, donde indica que el rectificador del km 4+000 (C) es el que proporciona mayor eficiencia.

3.2 Resistividad del suelo

La resistividad del suelo (R) al paso de la corriente eléctrica es el parámetro más utilizado para determinar la agresividad corrosiva del suelo. La R está relacionada con tres términos en la ecuación siguiente:

$$R = \rho \cdot l / A \quad (1)$$

donde ρ es la resistencia específica del suelo particular, l es la longitud del camino eléctrico medido y A es el área de la sección transversal de los electrodos-pines.

Tabla 3. Valores del potencial de PC aplicado al gasoducto.

Valores de potenciales medidos (V) con electrodo de referencia de Cu/CuSO ₄				
km	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre
0+000	-0,997	-1,002	-0,960	-0,826
1+500	-1,322	-1,31	-0,862	-1,31
4+000	-1,425	-0,821	-1,01	-1,01

Tabla 4. Inspecciones del rectificador ON/OFF.

	Rectif. ON	Rectif. A: OFF	Rectif. B: OFF	Rectif. C: OFF
Potencial tubo/suelo	A: -0,997 B: -1,322 C: -1,425	A: 0,826 B: -1,310 C: -1,010	A: 0,960 B: -0,862 C: -1,010	A: 1,002 B: -1,310 C: -0,821
Eficiencia de cama anódica V/I	A: 0,609 B: 0,605 C: 0,727	A: 0 B: 0,609 C: 0,725	A: 0,664 B: 0 C: 0,734	A: 0,614 B: 0,601 C: 0

La resistividad indica la probable corrosividad del suelo y sus valores dependen de la cantidad de agua (humedad) que contienen las capas del suelo y sus tipos (arena, grava, limo, arcilla y materia orgánica o combinaciones de estos). Una homogeneidad vertical en los suelos no existe. Por lo tanto, siempre el suelo se considera como no uniforme y formado de diferentes capas.

La Tabla 5 presenta los valores de la resistividad del suelo, obtenidos en campo en los puntos de estudio a lo largo del gasoducto, y la agresividad corrosiva de los suelos asignada en base de las clasificaciones dadas en la Tabla 2. Las zonas con vegetación pastizal fueron suelos poco corrosivos de potenciales menos negativos, mientras que los terrenos húmedos en zonas bajas, mostraron mayor corrosividad, debido a una menor resistividad del suelo en estos sitios, que da la posibilidad para el desarrollo del proceso de corrosión con una mayor velocidad con desviación estándar de 1,616. De esta manera, si el gasoducto no ha sido protegido

adecuadamente con PC (potenciales menores del establecido o muy negativos) el gasoducto se

corroe y/o está predispuesto a fragilidad y microgrietas.

Tabla 5. Valores de resistividad (ρ) del suelo obtenidos en diferentes puntos (km) a lo largo de los 4 km del gasoducto.

<i>Valores medidos de resistividad de suelo</i>			
Puntos (km)	Resistividad ρ (Ω . cm)	Observaciones del tipo de terreno	Corrosividad del suelo basada al valor de ρ
0,000	3,806	Terreno húmedo, zona baja	Corrosivo
0,500	6,704	Zona con vegetación pastizal	Poco corrosivo
1,000	6,480	Zona con vegetación pastizal	Poco corrosivo
1,500	3,648	Terreno húmedo, zona baja	Corrosivo
2,000	8,991	Zona con vegetación pastizal	Poco corrosivo
2,500	7,892	Zona con vegetación pastizal	Poco corrosivo
3,000	5,988	Zona con vegetación pastizal	Poco corrosivo
3,500	3,896	Terreno húmedo, zona baja	Corrosivo
4,000	3,862	Terreno húmedo, zona baja	Corrosivo

3.3 pH del suelo

La Tabla 6 presenta los valores de pH medidos en los puntos de interés a lo largo de 4 km del ducto protegido con PC. Estos puntos tienen características presentadas en la Tabla 5: parte de ellos son zonas con vegetación pastizal, mientras los otros son terrenos húmedos (zonas bajas). De acuerdo al pH del suelo (Tabla 6), obtenido en los diferentes sitios de medición, se puede notar que los terrenos húmedos (zonas bajas) presentan valores de $4,62 \pm 0,3$ ligeramente ácidos. Sin embargo, las zonas con vegetación pastizal tienen suelos con mayor pH (menos ácido) con incertidumbre de $4,68 \pm 0,4$, lo que hace estos sitios menos corrosivos o con corrosividad moderada (Tabla 5).

3.4 Rediseño del sistema de protección catódica (PC)

Los resultados obtenidos (Tabla 5) para los valores de potenciales, resistividad del suelo y pH de éste en los sitios que fueron caracterizados a lo largo de 4 km del gasoducto, permitió detectar las zonas con mayor riesgo para la corrosión y tomar medidas. Por ejemplo, se decidió instalar camas anódicas, utilizando como material relleno de

grafito o carbón de coque pulverizado, para una mejor distribución de la corriente catódica, proveniente del sistema de PC a lo largo del gasoducto en los terrenos húmedos y las zonas bajas, que fueron clasificados como suelos corrosivos. El nuevo diseño de PC, de acuerdo al procedimiento de la norma NRF- 047-PEMEX (2007), tiene como objetivo comprometerse con una vida útil de 20 años, considerando el uso de un número mayor de 18 ánodos. Cada uno de los ánodos tendrá una superficie de $0,200 \text{ m}^2$ con masa anódica de 15 kg, para proteger un área total del ducto de $958,188 \text{ m}^2$, aplicando una corriente catódica de 13,175 A, la que sería un equivalente a un potencial catódico de -0,850 V. Según el nuevo diseño a cada 3 m deberá instalarse un ánodo y de esta forma el aumento del número de ánodos favorecería una mejor distribución del potencial catódico a lo largo del ducto. El tipo de aislamiento de los cables anódicos y catódicos deberá ser de doble forro de polietileno negro de alta masa molecular, con el cual se alcanzará un aislamiento mínimo de 600 V, con una cubierta de PVC negra.

La Figura 1 muestra un esquema del diseño propuesto de PC para el gasoducto estudiado: la conexión de los ánodos de grafito a los rectificadores; las dos camas anódicas compuestas

de 9 ánodos de grafito con conexión al centro de aluminotermia con impregnación de cera microcristalina, la que inhibirá la penetración de humedad, evitando la descomposición mecánica y química de los ánodos.

Tabla 6. Valores del pH de los suelos en los sitios de estudio.

Puntos (km)	pH
0,000	4,62
0,500	4,68
1,000	4,71
1,500	4,92
2,000	5,03
2,500	4,75
3,000	5,12
3,500	4,97
4,000	4,61

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio es conveniente colocar dos rectificadores,

que se ubicarán en el km 0,000 y km 4,000 con capacidad de 380 V cada uno, con alimentación trifásico de onda completa (4 diodos), que proporcionará una eficiencia de 96,5% por cada rectificador. La capacidad del transformador deberá ser de 13,921 kV y este será controlado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) de México.

Para calcular el área que se desea proteger, se requieren datos de los siguientes cálculos (Tabla 7) usando las ecuaciones de la norma NFR-047-PEMEX (2007) [17].

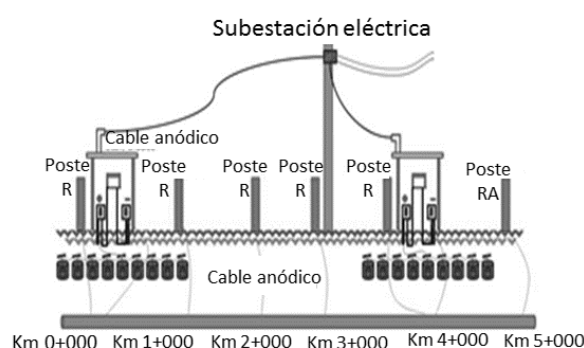


Figura 1. Propuesta de diseño para protección catódica por corriente impresa del gasoducto Samaria-Cumuapa.

Tabla 7. Cálculos necesarios para el rediseño de protección catódica.

Ecuaciones de protección catódica		
Corriente necesaria	$I = A^B \cdot I_d$	I: 13,175 A
Masa anódica	$W = I \cdot \text{Años}$	W: 263,501
Numero de ánodos	$N = W / \text{masa del ánodo}$	N: 18
Voltaje de corriente directa	$V = R_t I$ $R_t = R_h$	V=243,633
Resistencia del ánodo en posición horizontal	$R_h = \frac{0.015p}{L} 2.3 \log \frac{4L^2 + 4L \sqrt{S^2 + L^2}}{dS} + \frac{S}{L} - \frac{\sqrt{S^2 + L^2}}{L} - 1$	Rh=10,878Ω
Capacidad del transformador	$C = \frac{I}{V \cdot 1000}$	C=3,210 kV A

Los postes tipo R serán ubicados en los kilómetros: 0,000, 1,00, 2,000, 3,000, 4,000 y un poste tipo RA en el km 5,00, de acuerdo a lo establecido de la norma NRF-047 –PEMEX (2007). En el diseño

antiguo solo se encontraban 3 postes tipo R y 1 poste tipo RA.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio indican que el suelo, a lo largo del gasoducto en el Estado de Tabasco (Tabasco, México), presenta diferentes agresividades corrosivas, debido a las específicas de las zonas. En los suelos con vegetación pastizal los potenciales catódicos aplicados por la PC fueron menos negativos y el suelo presenta una mayor resistividad (5,99 – 8,99 Ω .cm), los suelos tuvieron menor resistividad (3,81 – 3,90 Ω .cm), los potenciales registrados del gasoducto fueron más negativos (posibilidad para fragilidad por hidrógeno en la tubería) y la corrosividad de estos sitios fue clasificada como corrosiva, una nivel mayor que la de los pastizales. Debido a estas diferencias, se consideró que el gasoducto no ha sido protegido adecuadamente con PC. En conclusión se llevó a la instalación de camas anódicas adicionales con relleno de grafito, con el objetivo extender la vida útil del ducto con PC y disminuir los riesgos por una explosión que podría impactar al medio ambiente y pérdidas de vidas humanas.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por las facilidades para realizar este proyecto.

6. REFERENCIAS

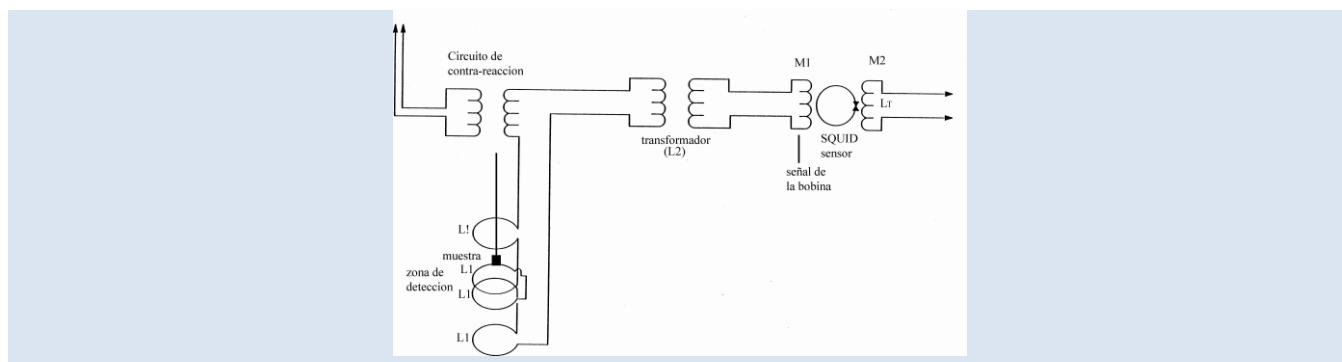
- [1]. Raichev R, Veleva L, Corrosión de metales y degradación de materiales, Baja California, (México) ltd., 2009, p. 89-95.
- [2]. Veleva L, Ceh W, Corrosividad de metales en suelos: Agresividad corrosiva del suelo 3ra Ed. (México) Ltd, 2005, p. 119-132.
- [3]. Veleva L, Soils and Corrosion in Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. 4ta Ed. D.F (México) Ltd., 2009, p. 387-404.
- [4]. Medina R, La corrosión y protección catódica como método de control en oleoductos, gasoductos, tanques de almacenamiento y tuberías en general 3rd. ed. México: Ltd., 2007. p. 23-53.
- [5]. Randy H, Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2003; 17(2), 159-174.
- [6]. Vera, E. Villarreal, J. y Paquevera, J. "Procesos de corrosión debido a corrientes alternas inducidas". Revista de Metalurgia, 1996; 32, (5): 287-292.
- [7]. Annual Book of ASTM Standards, 4ta. Ed. Mexico: Wear and Erosion; Ltd., 2003, (Cap.3).
- [8]. Chaker V, Corrosion Testing in Soil - Past, Present, and Future, in Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary, ASTM STP 1000, R. Baboian and S. W. Dean, Eds., D. L.
- [9]. Sastri S, "Corrosion prevention and protection". London Jhon Wiley, 2da ed. Wiley 2007, p 100-106
- [10]. Richard E, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2010; 5 (115): 373-392
- [11]. Norma ASTM STP 1013 Statistical Analysis of Soil Characteristics to Predict Mean Time to Corrosion Failure of Underground Metallic Structures, in Effect of Soil Characteristics on Corrosion, Philadelphia (EE.UU.): 1989.
- [12]. Deflorian L, Bonora P, "Influence of photo-oxidative degradation on the water barrier and corrosion protection properties of polyester paints", Corrosion Science, 1996, 38 (10): 1697-1708.
- [13]. NACE, International –Cathodic Protection Technician Course Manual, systems de protection cathodic. National Association of Corrosion Engineers, 2006, p. 75-78.
- [14]. Lazo A, Rehabilitación y mantenimiento a los sistemas de protección catódica y protección interior de los ductos, Manual de Capacitación Instituto Mexicano del Petróleo, 2007, p.17-19.
- [15]. González et al. Relación entre la protección catódica y el diagnóstico de DCVG, Boletín IIE, Julio-Septiembre, 2007; p. 109-116.
- [16]. Velázquez et al, Polym. Sci. B: Polym. Phys, 2011; 47 (3): 244-261.
- [17]. NFR-047-PEMEX, Diseño, instalación y mantenimiento de los sistemas de protección catódica, México: Norma de referencia vigente, 2007.
- [18]. Gutiérrez C, Zavala J, Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2003; 20, (2): 101-111.
- [19]. Palma D, Cisneros D, Plan de uso sustentable de los suelos de Tabasco, 2000; 1 (2): 32-41.
- [20]. Frederick S, Manual de Ingeniero Civil, 4a Edición, McGraw Hill, (México): 2001, p. 5-55.
- [21]. Izquierdo R, Quintero M, Atlas de riesgo del municipio centro, Secretaría de Desarrollo Social y Ayuntamiento Municipal 1ra Edición., 2009, p. 10-12.
- [22]. ASTM G 57- 06, Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four Electrode, 2012, p. 6-9.

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY FOR THE $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ (II=Mn, Fe; IV=Si, Ge or Sn) COMPOUNDS: EXCHANGE INTERACTION PARAMETERS

M. Quintero¹, E. Quintero¹, E. Moreno¹, P. Grima-Gallardo^{1,2*}, J. Marquina³, S. Alvarez^{1,3}, C. Rincón¹, D. Rivero¹, M. Morocoima¹, J. A. Henao⁴, M. A. Macías⁴, J. M. Briceño⁵, N. Rodríguez^{5,6}

1: Centro de Estudios de Semiconductores (CES), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 2: Centro Nacional de Tecnología Óptica (CNTO), Centro de Investigaciones de Astronomía (CIDA), Mérida 5101, Venezuela. 3: Centro de Estudios Avanzados en Óptica (CEAO), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 4: Grupo de investigación en Química Estructural (GIQUE), Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Apartado aéreo 678, Bucaramanga, Colombia. 5: Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 6: Departamento de Ciencias, Área de Física, Núcleo Bolívar, Universidad de Oriente, Venezuela.

*e-mail: peg@ula.ve



ABSTRACT

Measurements of magnetic susceptibility χ as a function of temperature (from 2 to 300 K) were made on polycrystalline samples of the compounds $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$. From the $1/\chi$ versus T curves, it was concluded that the samples were antiferromagnetic. These curves were also used to determine values of the Néel temperature T_N and the Curie-Weiss temperature θ for each compound. When the values of T_N and θ are plotted against its molecular weight W , it was found that the compounds containing Mn lie on the same straight line, while those with Fe lie on a different one. For each compound, an analysis was carried out in terms of the simple mean-field theory and using the virtual transition model of Geertsma *et al.* for exchange interaction, and values of exchange interaction parameters were determined from the measured T_N and θ data.

Keywords: magnetic semiconductor compound; magnetic properties; magnetic exchange interaction.

SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE LOS COMPUESTOS $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ (II=MN, FE; IV=SI, GE O SN). PARÁMETROS DE LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

RESUMEN

Se realizaron medidas de la susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura (2 a 300K) sobre muestras policristalinas de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$. De las curvas $1/\chi$ versus T , se concluye que las muestras fueron antiferromagnéticas. Estas curvas fueron también usadas para determinar los valores de la temperaturas de Néel T_N y de Curie-Weiss θ para cada uno de los compuestos. Cuando se grafican los valores de T_N y θ en función del peso molecular W , se encuentra que tanto los compuestos que contienen Mn como Fe muestran una dependencia lineal, pero con diferentes pendientes. Para cada compuesto, fue llevado a cabo un análisis en términos de la teoría de campo medio y el modelo de transición virtual de Geertsma *et al.* para la interacción de intercambio permitiendo la determinación de los valores de los parámetros de interacción a partir de los valores medidos de T_N y θ .

Palabras clave: compuestos semiconductores magnéticos; propiedades magnéticas; interacción magnética de intercambio.

1. INTRODUCTION

Quaternary magnetic semiconducting compounds of the $I_2-II-IV-VI_4$ type, where $II = Mn, Fe$ or Co , $IV = Si, Ge, Sn$ or Pb and $VI = S, Se$ or Te , are of great interest because of their large magneto-optical effects which are observed due to the presence of paramagnetic ions [1-2]. As has been reported [2-4], most of these compounds showed either the tetrahedral tetragonal stannite ($I\bar{4}2m$) structure based on zinc-blende, and an orthorhombic superstructure derived from wurtzite (known as wurtz-stannite, $Pmn2_1$). It has been found recently that, at room temperature, Cu_2FeSnS_4 has a tetragonal crystal structure with space group $P\bar{4}$ [5]. All these structures are shown in figure 1.

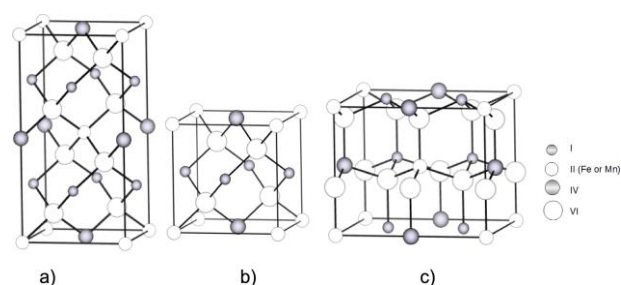


Figure 1. a) Tetragonal stannite $I\bar{4}2m$, b) pseudo-cubic $P\bar{4}$ and c) orthorhombic wurtz-stannite $Pmn2_1$ structures.

Results on the lattice parameter values and differential thermal analysis DTA for these materials have been reported lately in Ref. [6]. In a previous work [7], the magnetic behavior of some $I_2-Mn-IV-Se_4$ compounds has been published. However, the available information related to the magnetic behavior of $I_2-(Mn,Fe)-IV-S_4$ materials is very scarce. Hence, measurements of magnetic susceptibility χ as a function of temperature T in the range between 2 and 300 K have been carried out on the Cu_2MnSiS_4 , Cu_2MnGeS_4 , Cu_2MnSnS_4 , Cu_2FeSiS_4 and Cu_2FeGeS_4 compounds. The magnetic results thus obtained were correlated with the details of the crystal structure to give values for the exchange interaction parameters for these compounds.

2. SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The samples were produced by the melt and anneal technique. In each case, highly pure components (copper 99.98 %, manganese 99.97 %, iron 99.9 %, cobalt 99.99 %, silicon 99.999 %, germanium 99.999 %, tin 99.999 %, sulphur 99.997 % and/or selenium 99.9997 %) of 1 g sample were sealed under vacuum ($\approx 10^{-5}$ Torr) in a small quartz ampoule, and then the components were heated up to 200 °C and kept for about 1-2 h, then the temperature was raised to 500 °C using a rate of 40 K/h, and held at this temperature for 14 hours. After, the samples were heated from 500 °C to 800 °C at a rate of 30 K/h and kept at this temperature for another 14 hours. Then it was raised to 1150 °C at 60 K/h, and the components were melted together at this temperature. The furnace temperature was brought slowly (4 K/h) down to 600 °C, and the samples were annealed at this temperature for 1 month. Then, the samples were slowly cooled to room temperature using a rate of about 2 K/h. Magnetic susceptibility measurements as a function of T from 2 to 300 K were made using a Quantum Design MPMS-5 SQUID magnetometer with an external magnetic field of 1×10^{-2} T. Resulting $1/\chi$ versus T curves were analyzed to give various magnetic parameters, as discussed below.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Magnetic Results

Measurements of zero-field cooling (zfc) (heating curve) and field cooling (fc) (cooling curve) magnetic susceptibility were made on the samples and typical obtained $1/\chi$ vs T curves are shown in figs. 2a and 2b for Cu_2MnSnS_4 and Cu_2FeSiS_4 respectively.

The rest of the sample showed similar curves. It can be seen from these figures that, for each compound, the $1/\chi$ vs T plot is linear at higher temperatures and the extrapolation of this line to $1/\chi=0$ gives a negative value of the Curie-Weiss θ indicating that these compounds are antiferromagnetic AF. It is also seen from these figures that, in each case, the susceptibility run under zero field cooling (zfc) is identical to the one obtained under field cooling (fc) condition, so that spin-glass behavior is ruled out here. Hence, almost ideal collinear antiferromagnetism is present for each compound. The Néel temperature T_N values for the materials

can be obtained from the maximum peaks shown in the inset of figs. 2a and 2b.

For antiferromagnetic behavior, the variation of $1/\chi$ with T above the T_N is given by the relation [9],

$$1/\chi = (T - \theta)/C \quad (1)$$

where C the Curie constant and its theoretical value of C is given by [9]

$$C = N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)/3K_B W \quad (2)$$

N_A being the Avogadro number, μ_B the Bohr magneton and W the molecular weight of the compound. Thus, the $1/\chi$ vs T experimental data were fitted to eq. (1) and the resulting values of the magnetic parameter C and θ as well as values for T_N are listed in table 1, together with the lattice parameter values reported in earlier works for $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [5], $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ [8], $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ [10], $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ [11], and $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ [11]. The variations of θ and T_N as a function of W of the material are shown in figs. 3a and 3b respectively.

As expected, it is observed from table 1 that for the Mn samples the experimental values of C_E are, close to the theoretical values of C_T obtained from eq. (2) using $J=S=5/2$, $L=0$ and $g=2$ for the Mn^{2+} ion. While for $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ it is found that the value of C_E is close to the one obtained for C_T when the spin-only values ($J=S=2$, $L=0$ and $g=2$) are used in eq. (2) for the Fe^{2+} ion. This result would be due to the presence of crystal field effects and/or magnetic anisotropy which are responsible for the quenching of the orbital moment ($L=0$) in these samples. However, for $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, it is found that $C_E \approx C_T$ when $L=S=2$, $J=4$ and $g=1.5$ are used in eq. (2) for Fe^{2+} . This result would indicate that Fe^{2+} ions exhibit an orbital contribution to the magnetic moment which is also feasible in other materials involving Fe^{2+} .

It can be seen from fig. 3a that independent of the crystal structure of the sample, the values of θ for the Mn and Fe lay on different straight lines. It is also seen for the Mn samples that the variation of θ vs W is very small, i.e. $\theta \approx (-26 \pm 3)$ K, while for the Fe materials the absolute values of θ increase linearly as W is increased. These results would indicate that the values of θ for the Mn are not

influence by the presence of diamagnetic cations contrary to that observed in the Fe samples. With regard to the variation of T_N with W it is seen from fig. 3b that the values of T_N for the Mn and most of the Fe materials lay on nearly parallel straight lines. It is also observed that $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ has a very large T_N value compared with the rest of the compounds. This would suggest that another straight line would exist for $\text{P}\bar{4}$ compounds. This behavior would be due to the smallest size of the pseudo-cubic $\text{P}\bar{4}$ structure, resulting in the highest magnetic interaction between the nearest magnetic neighbors.

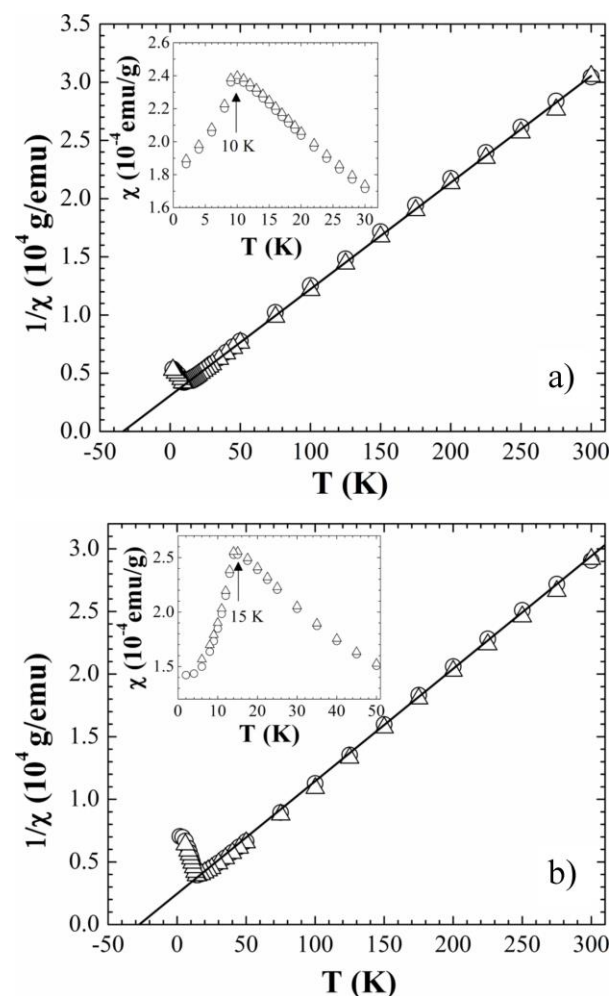


Figure 2. Typical curves of the reciprocal of susceptibility $1/\chi$ against temperature T for a) $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ and b) $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$. Zero field cooling zfc: open circles, field cooling fc: open triangles. The Curie-Weiss behavior is represented by the solid line. Inset: temperature dependence of the magnetic susceptibility χ for a) $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ and b) $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ showing the Néel temperature T_N .

Table 1. Parameter values for antiferromagnetic Cu₂-II-IV-S₄(Se₄) quaternary compounds. Experimental values of *a*, *b* and *c* taken from Ref. [7]. *T_N* and *θ* are the resulting Neel and Curie-Weiss temperatures. Resulting values of *α* and -*I₀*/*k* and -*J₁*/*k* obtained with *u*=2.

Nº	Compounds	parameters	W	T_N	θ_a	C_T (x10 ⁻³)	C_E (x10 ⁻³)	Ref.	a	$-I_0/k$	$-J_1/k$	
	Space group	(nm)	(g/mol)	(K)	(K)	(emu.g/K)	(emu.g/K)		(nm ⁻¹)	(Knm ²)	(K)	
1	Cu ₂ MnSiS ₄ Pmn2 ₁	a=0.7536 b=0.6442 c=0.6187	338.38	8	-29	12.9	11.5	Our	L=0 J=S=5/2	3.34	0.78	0.46
2	Cu ₂ MnGeS ₄ Pmn2 ₁	a=0.7616 b=0.6513 c=0.6230	382.93	9	-20	11.4	11.4	Our	L=0 J=S=5/2	6.43	4.22	0.46
3	Cu ₂ MnSnS ₄ I42m	a=0.5518 c=1.0807	429.00	10	-32	10.2	10.8	Our	L=0 J=S=5/2	3.74	1.31	0.55
4	Cu ₂ FeSiS ₄ Pmn2 ₁	a=0.7421 b=0.6417 c=0.6141	339.28	15	-27	8.85	11.1	Our	L=0 J=S=2	8.88	31.37	1.05
5	Cu ₂ FeGeS ₄ I42m	a=0.5336 c=1.0522	383.84	17	-48	7.8	8.0	Our	L=0 J=S=2	4.45	4.02	1.31
6	Cu ₂ FeSnS ₄ p4	a=0.5433 c=0.5410	429.91	38	-74	7.0	7.11	[6]	L=0 J=S=2	5.09	9.97	2.17
7	Cu ₂ MnGeSe ₄ Pmn2 ₁	a=0.7996 b=0.6857 c=0.6572	570.51	10	-22	7.668	7.60	[12]	L=0 J=S=5/2	6.16	5.29	0.51
8	Cu ₂ MnSnSe ₄ I42m	a=0.5766 c=1.1368	616.58	16	-25	7.09	6.60	[11]	L=0 J=S=5/2	9.57	59.99	0.72
9	Cu ₂ FeGeSe ₄ I42m	a=0.5601 c=1.1056	571.42	20	-162	9.84	9.77	[9]	L=S=2 J=4	1.07	1.08	1.88
10	Cu ₂ FeSnSe ₄ I42m	a=0.5705 c=1.1271	617.49	19	-200	9.11	10.00	[11]	L=S=2 J=4	0.56	0.78	1.75

3.2 Exchange Interaction Results

Another point of interest here is to discuss the exchange interaction parameters *J_i* in the present compounds. The mean field theory gives the following equations for *θ* and *T_N* [9]:

$$\theta = 2J(J+1) \sum m_i J_i / 3k \quad (3)$$

$$T_N = 2J(J+1) \sum \eta_i m_i J_i / 3k \quad (4)$$

where the summation is over sets of equidistant magnetic neighbors from a chosen magnetic atom, *m_i*, and *J_i* being the number and exchange interaction for the *i*-th set, *J* being the total angular moment and *η_i* being +1 for antiparallel and -1 for parallel spin. It was suggested in earlier work carried out on the Mn-III₂-VI₄ compounds [12] that a possible mechanism that explains the magnetic interaction between magnetic ions is the one proposed by Geertsma and Haas [13], based on the work of Concalves da Silva and Falicov [14]. This exchange interaction involves virtual transitions between the p-valence band and a band of d states

arising from the magnetic ions, and the exchange parameter *J_i* can be taken to vary with distance *r_i* as

$$J_i = I_0 \exp(-\alpha r_i) / r_i^u \quad (5)$$

where *α* depends on the effective mass of the valence band and the energy difference involved in the virtual transition. It has been shown that in the case of the Mn-III₂-VI₄ compounds [12] good results are obtained with *u*=2. If *u*=2 is used in the analysis, then, substituting eq. (5) into (3) and (4) one obtains

$$\theta / T_N = [\sum m_i \exp(-\alpha r_i) / r_i^2] / [\sum \eta_i m_i \exp(-\alpha r_i) / r_i^2] \quad (6)$$

and the value of *I₀*/*k* can be determined from the following relation,

$$I_0 / k = 3\theta / [2J(J+1) \sum m_i \exp(-\alpha r_i) / r_i^2] \quad (7)$$

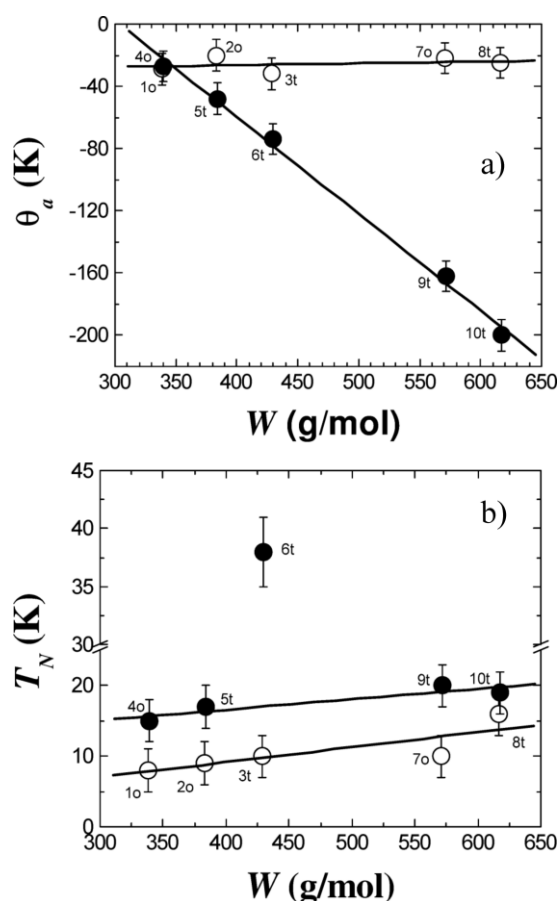


Figure 3. a) Dependence of the Curie-Weiss temperature θ with W . Open circles: compounds containing Mn; close circles: compounds containing Fe. The solid lines are to guide the eyes. b) Dependence of the Néel temperature T_N with W . Open circles: compounds containing Mn; close circles: compounds containing Fe. The solid lines are to guide the eyes.

It is seen that, in order to use equations (6) and (7) to calculate α and I_0 , and so $J_i(r_i)$, it is necessary to know the configuration of the magnetic ions in the crystal structure as well as the orientation of the spins below the temperature T_N in the material. The magnetic structures for the materials are shown in figure 4, where for clarity only the magnetic cations are shown, and the value of i for equidistant magnetic cation position is also indicated. Choosing an origin on a magnetic atom site, the distances r_i between magnetic atoms is given by

$$r_i = [(u_i a/2)^2 + (v_i a/2)^2 + (w_i c/4)^2]^{1/2} \text{ for } \text{I}\bar{4}2\text{m}, \quad (8)$$

$$r_i = [(u_i a)^2 + (v_i a)^2 + (w_i c)^2]^{1/2} \text{ for } \text{P}\bar{4}, \quad (9)$$

$$r_i = [(u_i a/2)^2 + (v_i b/3)^2 + (w_i c/2)^2]^{1/2} \text{ for } \text{Pmn}2_1 \quad (10)$$

where a , b and c are the lattice parameters, u_i , v_i and w_i are integers. It can be assumed for ideal antiferromagnetic materials that the total spin system can be treated as two interpenetrating sublattices that have no resultant interaction between them.

Then, considering the structures shown in fig. 4 and using the values for the lattice parameter a , b and c listed in table 1, values of m_i and η_i were determined for a range of magnetic neighbors (u_i, v_i, w_i). The obtained data are given in table 2 for stannite $\text{I}\bar{4}2\text{m}$, for tetragonal pseudo cubic $\text{P}\bar{4}$ and for wurtz-stannite $\text{Pmn}2_1$ materials. Thus, using the resulting values given in table 2 together with the experimental values of a , b , c , θ and T_N listed in table 1, values of α and I_0 were determined from equations (6) and (7), and the resulting values are given in table 1. It was found that for each compound the obtained values of J_i fall very rapidly with distance r_i , and J_1 is about 2 and 5 times higher than J_2 and J_3 respectively.

Figures 5a and 5b illustrate the resulting α vs T_N/θ and (I_0/k) vs T_N/θ curves respectively. It is seen from fig. 5a that the calculated values of α for the Mn as well as for the Fe compounds lay on the same straight line. The exception being the sample $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, for which as indicated above, because the smallest volume gives the highest value of T_N , which yields the lowest value of α compared with the rest of the compounds. It is observed in fig. 5b that, similar to fig. 5a, the values of (I_0/k) for the Mn as well as for the Fe compounds lay on the line.

The resulting values of $-J_1/k$ versus W for the compounds are shown in fig. 6, where it is seen that the compounds with Mn lay on a different line than the one with Fe. Also, it is seen from this figure that the absolute values of $-J_1/k$ for the Fe-compounds are higher than the ones for the Mn-compounds; this result is consistent with the values of θ shown in fig. 3a. It is found that the values for the exchange constants for the present compounds are small compared to the nearest neighbor J_1/k in disordered II-VI magnetic semiconductor alloys, typically

$J_1/k \approx -10$ K [15, 16]. Also, it is to be mentioned that, the values of θ given in fig. 3a are much smaller than those reported for the disordered zinc-blende $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ spin glass-like magnetic materials [17]. For the disordered zinc-blende superexchange of the type Mn-VI-Mn or Fe-VI-Fe has been found to be the dominant mechanism responsible for the magnetic interaction between nearest magnetic ions [17, 18]. This would not be the case here, since for the present ordered compounds [19] each VI anion is surrounded by two Cu, one IV and one Mn or Fe, and in this case the magnetic superexchange pathways are of the type Mn-Se....Se-Mn and/or Fe-Se....Se-Fe, and contrary to the disordered

materials, no magnetic contact of the type Mn-VI-Mn or Fe-VI-Fe occurs in the ordered compounds.

The smaller values of θ for the ordered compounds would be due to the lack of superexchange of the type Mn-VI-Mn and that the closest magnetic neighbors are separated by the lattice parameter a , while for cubic zinc-blende structure the closest magnetic neighbors are separated by $(2^{1/2}a)$. Furthermore, there are fewer neighbors connected by J_1 , J_2 and J_3 ($m_1=4$, $m_2=8$, $m_3=4$, i.e. 16 magnetic atoms for ordered compounds compare to $m_1=8$, $m_2=6$, $m_3=24$, i.e. 38 atoms for zinc-blende materials).

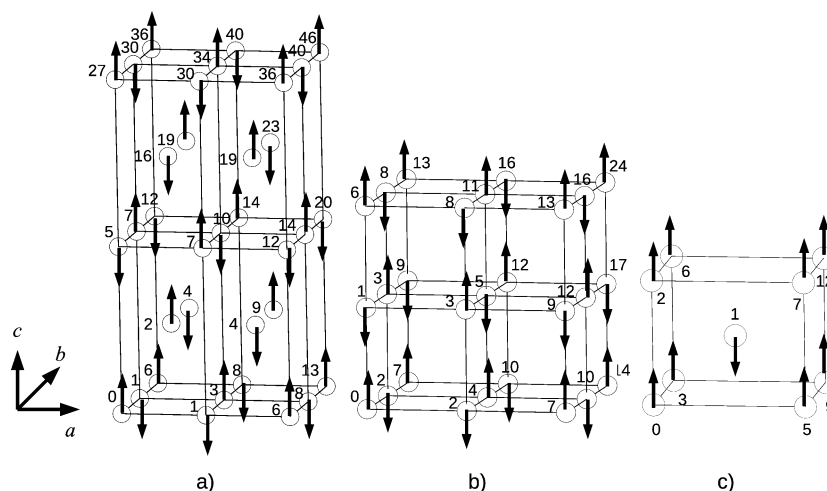


Figure 4. Magnetic unit cells showing the magnetic moments (arrows) for a) stannite $\bar{I}42m$, with dimensions $2a$, $2b$, $2c$, b) pseudo-cubic $P\bar{4}$ with dimensions $2a$, $2b$, $2c$ and c) wurtz-stannite $Pmn2_1$ with dimensions a , b , c structures. The numbers indicate the equidistant neighbors to magnetic ion from origin atom (zero) to i th atom in the cell. The diamagnetic ions are not shown.

Table 2. Values of i , u , v , w , m_i and η for stannite $\bar{I}42m$, pseudo-cubic $P\bar{4}$ and wurtz-stannite $Pmn2_1$ $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ antiferromagnetic compounds.

i	u	v	w	m_i	η	u	v	w	m_i	η	u	v	w	m_i	η
$\bar{I}42m$						$P\bar{4}$					$Pmn2_1$				
1	2	0	0	4	1	0	0	1	2	1	1	1	1	4	1
2	1	1	2	8	0	1	0	0	4	1	0	0	2	2	-1
3	2	2	0	4	-1	1	0	1	8	-1	0	3	0	2	-1
4	3	1	2	16	0	1	1	0	4	-1	1	-2	-1	4	1
5	0	0	4	2	1	1	1	1	8	1	2	0	0	2	-1
6	4	0	0	4	-1	0	0	2	2	-1	0	3	2	4	-1
7	2	0	4	8	-1	2	0	0	4	-1	2	0	2	4	-1
8	4	2	0	8	1	1	0	2	8	1	-1	4	1	4	1

Table 2. Cont.

<i>i</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>mi</i>	η	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>mi</i>	η	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>mi</i>	η
$\bar{1}42m$						$P\bar{4}$					$Pmn2_1$				
9	3	3	2	8	0	2	0	1	8	1	2	3	0	4	-1
10	2	2	4	8	1	2	1	0	8	1	-1	1	3	4	1
11	5	1	2	16	0	1	1	2	8	-1	1	-2	3	4	1
12	4	0	4	8	1	2	1	1	16	-1	2	3	2	8	-1
13	4	4	0	4	-1	2	0	2	8	-1	1	-5	1	4	1
14	4	2	4	16	-1	2	2	0	4	-1	-3	1	1	4	1
15	6	0	0	4	1	0	0	3	2	1	0	0	4	2	-1

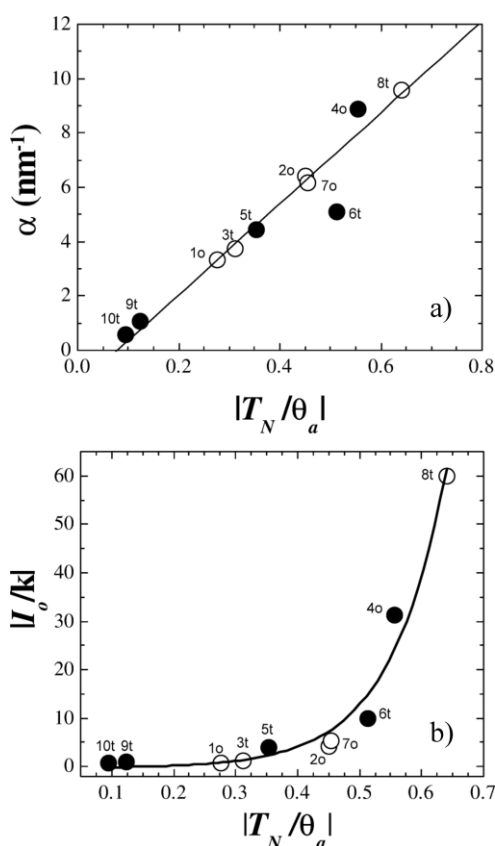


Figure 5. a) Calculated values of α as a function of the absolute value of T_N/θ . Open circles: compounds containing Mn; close circles: compounds containing Fe; t: tetragonal; o: orthorhombic. The solid lines is a linear fit given by $\alpha = 0.078 + 0.059 (T_N/\theta)$. b) Calculated values of I_0/k factor as a function of the absolute value of T_N/θ . Open circles: compounds containing Mn; close circles: compounds containing Fe; t: tetragonal; o: orthorhombic. The solid lines are to guide the eyes.

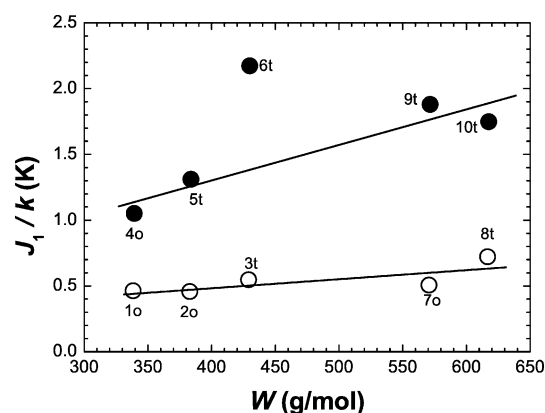


Figure 6. Dependence of the absolute value of first nearest neighbor exchange interaction J_1/k with W . Open circles: compounds containing Mn; close circles: compounds containing Fe; t: tetragonal; o: orthorhombic.

4. CONCLUSIONS

The curves of the reciprocal of the magnetic susceptibility $1/\chi$ against temperature in the range 2-300 K showed that the magnetic behavior of $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ compound is antiferromagnetic. It was observed that, independent of the crystal structure of the sample, the curves of θ vs W and/or T_N vs W for the Mn and/or Fe materials, in each case, lay on different straight lines.

Using the crystal structure and lattice parameter values together with the T_N and θ experimental data, values of α and I_0/k were estimated for each compound. Hence, value for any J_i , i.e., for any i -th set of neighbors, could be estimated. The values of the first nearest neighbor J_1/k for the compounds

containing Mn were found to be smaller than those containing Fe. Also, it was found that independent of the crystal structure of the sample, the dependence of α against the absolute values of T_N/θ for the Mn and Fe lay on a same line, except for $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ for the reason given above. The exchange interaction values for the present compounds were found to be smaller than those obtained in II-VI disordered magnetic semiconductor alloys.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This work was partially supported by the Consejo de desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA) (Projects No. C-1740-11-05-AA and No. C-1885-14-05-B).

6. REFERENCES

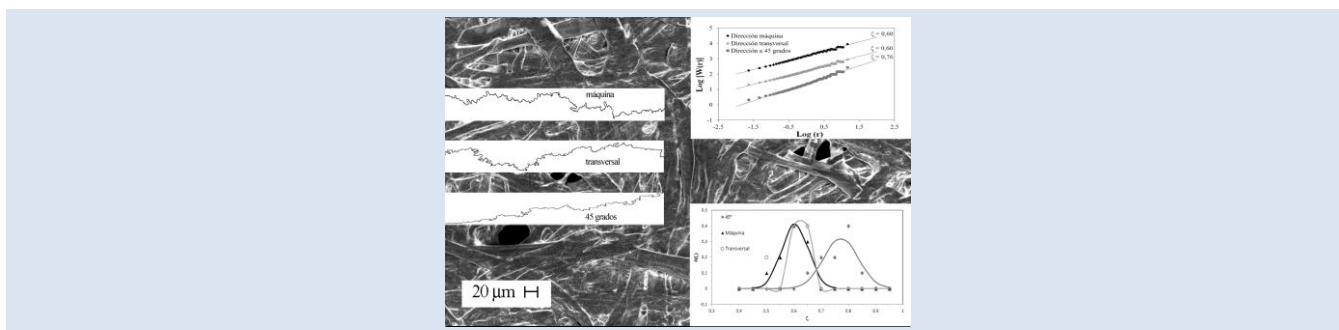
- [1]. Shapira Y, McNiff EJ, Oliveira NF, Honig ED, Dwight K, Wold A. Phys. Rev. B 1988; **37**:411-418.
- [2]. McCabe GH, Fries T, Liu MT, Shapira Y, Ram-Mohan LR, Kershaw R, Wold A, Fau C, Averous M, McNiff EJ. Phys. Rev. B 1997; **56**:6673-6680.
- [3]. Shafer W, Nitsche R. Mater. Res. Bull. 1974; **9**:645-654.
- [4]. Gulay LD, Nazarchuk OP, Olekseyuk ID. J. Alloy Compd. 2004; **377**:306-311.
- [5]. Llanos J, Tapia M, Mujica C, Oro-Sole J, Gomez-Romero P. Bol. Soc. Chil. Quim. 2000; **45**:605. ICDD powder diffraction file No. 01-070-4373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.004>
- [6]. Quintero M, Moreno E, Alvarez S, Marquina J, Rincón C, Quintero E, Grima-Gallardo P, Henao JA, Macías MA. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34**:28-38.
- [7]. Chen XL, Lamarche A-M, Lamarche G and Woolley JC. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 1993; **118**:119-128.
- [8]. Quintero E, Tovar R, Quintero M, González J, Broto JM, Rakoto H, Barbaste R, Woolley JC, Lamarche G, and Lamarche AM. J. Magn. Magn. Mater. 2000; **210**:208-214.
- [9]. Smart JS. Effective Field Theory of Magnetism, Saunders Company, Philadelphia & London, 1966.
- [10]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Lara L, Morocoima M, Pineda F, Grima-Gallardo P, Tovar R, Bocaranda P, Henao JA, and Macías MA. J Phys. Chem. Solids 2010; **71**:993-997.
- [11]. Quintero E, Tovar R, Quintero M, Morocoima M, Ruiz J, Delgado G, Broto JM, and Rakoto R. Physica B 2002; **320**:384.
- [12]. Woolley JC, Bass S, Lamarche AM, and Lamarche G. J. Magn. Magn. Mater. 2000; **210**:208-214.
- [13]. Geertsma W, Hass C, Sawatzky GA and Vertogen G. Physica B 1977; **1039**:86-88.
- [14]. Concalves da Silva CET and Falicov LM. J. Physique C. 1973; **5**:142-145.
- [15]. Larson BE, Hass KC, Ehrenreich H, and Carlsson AE. Phys. Rev. B 1988; **37**:4137.
- [16]. Shapira Y. J. Appl. Phys. 1990; **67**:5090. <http://dx.doi.org/10.1063/1.344682>
- [17]. Furdyna JK and Kossut J. Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals, (Edited by Willardson R. K. and Beer A. C.), Vol. 25, Chap. 1., Academic Press, New York. (1988).
- [18]. Spalek J, Lewicki A, Tarnawski Z, Furdyna JK, Galazka RR, and Obuszko. Z. Phys. Rev. B 1986; **33**:3407-3418.
- [19]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Morocoima M, Grima-Gallardo P, Bocaranda P, Henao JA, Pinilla J. Journal of Alloys and Compounds 2009; **471**:16-20.

AUTOAFINIDAD DE LAS TRAYECTORIAS DE PROPAGACIÓN DE GRIETAS EN DOS TIPOS DE PAPEL

Moisés Hinojosa*, Jorge Aldaco y Marco Castillo

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León,
Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Apartado Postal 076 F, NL 66450, México.

*e-mail: hinojosamoises@yahoo.fr



RESUMEN

Está documentado que las superficies de fractura de materiales tridimensionales son objetos autoafines caracterizados por el exponente de Hurst, centrados en valores persistentes o universales de 0,5 y 0,8. La fractura de materiales bidimensionales ha sido menos estudiada y el medio más analizado ha sido el papel. Los modelos teóricos predicen en general valores del orden de $2/3$ para el exponente de Hurst en dos dimensiones, sin embargo, los resultados experimentales reportados muestran una dispersión y desviaciones de dicho valor. Siendo el papel un material anisotrópico como resultado de su proceso de fabricación, el efecto de esta característica aún no ha sido estudiado a fondo, tampoco se ha explorado suficientemente el efecto del espesor. En este trabajo analizamos dos tipos de papel de diferente espesor: BPL21 de $30\ \mu\text{m}$ y papel couché de $270\ \mu\text{m}$; se determinó el exponente de Hurst de las trayectorias de propagación de grietas en modo I para las direcciones máquina, transversal y a 45° . Corroboramos que el exponente de Hurst tiende a distribuirse alrededor del valor de $2/3$ para ambos papeles tanto en la dirección máquina como transversal. Sin embargo, en el caso del papel couché y para la dirección a 45° , el exponente de Hurst es de 0,78, lo que sugiere una transición hacia las condiciones tridimensionales que dan lugar al valor universal de 0,8. Nuestros resultados apoyan la conjetura de que los exponentes de rugosidad muestran tres distribuciones estadísticas centradas en los valores 0,5, $2/3$ y 0,8.

Palabras Claves: Propagación de grietas, fractura bidimensional, estructura del papel.

SELF-AFFINE CRACK PROPAGATION PATHS ON TWO TYPES OF PAPER

ABSTRACT

It is established in the literature that the fracture surfaces of three-dimensional materials are self-affine objects characterized by persistent or universal Hurst exponents with values centered around 0,5 and 0,8. Fracture of two-dimensional materials has been less studied and the studies have been concentrated on cellulose paper. Theoretical models in general predict values of the order of $2/3$ for the Hurst exponent in two dimensions, however the reported experimental results show dispersion and deviations from that value. Being paper an anisotropic material as a result of its manufacturing process, the effect of this feature has not yet been thoroughly studied, nor has been the effect of thickness sufficiently explored. In this study we analyze two types of paper of different thickness: BPL21 of $30\ \mu\text{m}$ and couché paper of $270\ \mu\text{m}$; the Hurst exponent of the propagation cracks paths in mode I was determined for the machine, transverse and 45° directions. We confirmed that the Hurst exponent tends to be distributed around the value of $2/3$ for both papers in both the machine and transverse directions. However, in the case of couché paper in the direction at 45° , the Hurst exponent is around 0,8, suggesting a transition to tridimensional conditions leading to the universal value of 0,8. Our results support the conjecture that the roughness exponents show three statistical distributions centered on the values 0,5, $2/3$ and 0,8.

Keywords: Crack propagation, Bidimensional fracture, paper structure.

1. INTRODUCCIÓN

Con el advenimiento de la geometría fractal, se dio un renovado impulso al estudio de la física de la fractura [1, 2] ya que una de las primeras aplicaciones prácticas de dicha geometría fue el estudio pionero de Mandelbrot, Passoja y Paulay [3] en el que se encontró que las superficies de fractura pueden describirse mediante la dimensión fractal y que ésta se relacionaba con las propiedades mecánicas del acero maraging estudiado. Estos descubrimientos derivaron una nueva línea de investigación del fenómeno de la fractura que ha sido objeto de excelentes reviews [4-8]; de ahí se deriva que está bien establecido que las superficies de fractura son objetos autoafines, es decir que presentan una invariancia de acuerdo a la relación de escalamiento:

$$(x, y, z) \rightarrow (bx, by, b^{\zeta}z) \quad (1)$$

en la que ζ es el llamado exponente de Hurst o de rugosidad. Esta relación es válida hasta un valor de longitud de escala llamada la longitud de correlación, ξ . Existen diversos métodos [9-11] para obtener el exponente de Hurst o de rugosidad, actualmente se recomienda [9, 11] emplear por lo menos dos métodos diferentes en todo estudio de autoafinidad. Conviene señalar que el concepto de autoafinidad se refiere a la propiedad de un objeto con características fractales cuyo escalamiento no es autosimilar, sino aproximado o estadístico. En un fractal autosimilar, como la curva de von Koch [12] es posible observar partes pequeñas que son copias exactas del conjunto completo, mientras que en un objeto autoafín, la autosimilitud es aproximada. Un objeto autoafín tal como un perfil de una grieta, puede describirse mediante un exponente de Hurst, a veces, dependiendo de la escala de observación o análisis, pueden manifestarse dos exponentes dominando en intervalos de escala separados por una longitud llamada de quiebre (*cut-off length*), dichos objetos son llamados multiafines. Por ejemplo, Katsuragi [13] analizó el comportamiento de índices bursátiles del mercado japonés y encontró multiafinidad.

A través de los años, los estudios experimentales se han centrado en el análisis de las superficies de fractura de materiales tridimensionales, mientras que las trayectorias de propagación de grietas en materiales cuasibidimensionales han sido menos

estudiadas. En el primer caso, Bouchaud *et al.* [5, 14], analizando resultados publicados relativos a una diversidad de materiales tridimensionales y observando que el exponente tendía a valores cercanos a 0,78 o 0,5, dependiendo de la rapidez de propagación de las grietas o de la escala de observación, propuso, usando conceptos de física estadística, que el exponente de rugosidad de las superficies de fractura presenta características de universalidad, conjetura que a través de los años ha sido objeto de debate [6, 15-21]. En general, en el caso de fractura rápida el valor del exponente de Hurst tiende a 0,8, y cuando el proceso de fractura es lento se ha reportado que para materiales metálicos y en vidrios el exponente tiende a un valor de 0,5, cabe hacer mención que la escala en donde se observa este último comportamiento autoafín es del orden de algunos cientos de nanómetros. Se ha reportado [16] que, en muestras de vidrio analizadas mediante microscopía de fuerza atómica, es posible detectar tres distribuciones estadísticas centradas en los valores 0,5, 0,66 y 0,8, interpretando estos valores como atractores. Es oportuno precisar que, en la física estadística, el concepto de universalidad está relacionado a la observación de que hay propiedades de diversos sistemas que son independientes de los detalles de los mismos, la universalidad se manifiesta dentro de ciertos límites de escala cuando interactúan diversos elementos del sistema. En este sentido se aplica el concepto de universalidad, reconociendo que, aunque los materiales presentan múltiples diferencias en su microestructura y pueden fracturarse por diferentes mecanismos bajo diversas condiciones de carga, tienden a presentar valores persistentes del exponente de Hurst.

Por otro lado, los materiales y productos cuasibidimensionales como el papel, láminas de acero, películas plásticas, papel de aluminio, entre otros, son de uso común y cotidiano y también tienen una gran importancia industrial. Por efecto de su fabricación, tienden a presentar direccionamiento o anisotropía en su estructura y propiedades mecánicas [22, 23], efecto que en general es menos importante en los materiales y estructuras tridimensionales. Existen relativamente pocos estudios de la fractura para condiciones bidimensionales, comparados con los estudios en materiales y condiciones tridimensionales, no obstante que el desarrollo histórico de la mecánica

de la fractura parte de modelos en condiciones bidimensionales.

La propagación de las grietas en condiciones bidimensionales genera líneas o trayectorias en general irregulares o rugosas, ciertamente autoafines [16, 20, 24-32]. El problema de predecir o por lo menos describir la trayectoria de grietas ha sido objeto de un estudio relativamente intenso en las últimas cuatro décadas. El principio de simetría local [33], establece que una grieta tiende a avanzar en la dirección perpendicular a aquella en la que el esfuerzo de tracción es máximo, ello implica que en un material homogéneo ensayado en modo I la grieta debería avanzar en línea recta, cosa que evidentemente no sucede. Considerando ya el carácter autoafín de las trayectorias de propagación en dos dimensiones, se ha intentado deducir teóricamente el valor del exponente de Hurst usando modelos como el de polímeros dirigidos en un medio aleatorio, que predice un valor de $2/3$ [34], el modelo de percolación predice valores del orden de 0,63 [23] y el modelo de fusibles aleatorios predice un valor del orden de 0,7 [35]. Nótese que en todos estos modelos el exponente de rugosidad se considera independiente de la estructura y modo de carga del material. Más recientemente, Cohen y Procaccia [31] aplicaron una generalización del principio de simetría local para deducir un criterio de selección de trayectoria capaz de reproducir los resultados experimentales. También se ha propuesto que los perfiles analizados en ruptura de papel pueden describirse como multifines [29].

Los estudios experimentales se han centrado en la propagación de grietas en papel común de celulosa, el cual es un material con estructura heterogénea y jerárquica compleja, con carácter multiescalar [22, 23, 32] y que puede considerarse como una red porosa de fibras provenientes normalmente de la madera. Las fibras de celulosa pueden tener longitudes de entre 1 y 8 mm y su diámetro varía entre 15 y 50 μm . La manufactura del papel implica una anisotropía estructural, con las fibras tendiendo a alinearse parcialmente en la llamada “dirección máquina”. En la fractura del papel puede ocurrir ruptura de enlaces entre fibras y la ruptura propiamente de las fibras individuales. La estructura del papel, en términos de la longitud de sus fibras de celulosa y su tendencia a alinearse influye en su resistencia, también se ha reportado

que la estructura del papel influencia la emisión acústica durante la propagación de las grietas [32].

Los primeros estudios experimentales del carácter autoafín de las trayectorias de grietas de papel [24, 25] resultaron en valores del exponente de rugosidad entre 0,63 y 0,70, en cinco tipos de papel sin reportarse variaciones en las direcciones máquina y transversal. Balankin en 1997 [6], analizando 19 tipos de papel, ensayados en las dos direcciones, obtiene valores de 0,8 para papel Xerox, 0,7 para papel “facial” y 0,5 para cartón. El mismo autor reporta en 1999 [26], analizando cuatro tipos de papel, exponentes que varían alrededor de los valores 0,5, $2/3$ y 0,8.

Salminen *et al.*, en 2003 [27], analizaron líneas de propagación en papel y se obtuvo un exponente del orden de 0,6, y por primera vez se considera una posible transición a un régimen de propagación tridimensional, haciendo notar que el exponente es cercano al valor de $2/3$, que corresponde a una superficie de mínima energía. Menezes-Sobrinho *et al.*, en 2005 [28] analizaron cinco tipos de papel reportando dependencia del exponente con la dirección máquina o transversal para algunos tipos de papel como periódico, secante y papel seda. En papel *couché* el exponente que reportan es del orden de 0,74 y obtuvieron también resultados del orden de 0,8 para otros papeles relativamente gruesos.

En 2007, Mallick *et al.* [20] reportan valores cercanos a $2/3$ para el caso de alta velocidad y cercanos a 0,7 para baja velocidad, en experimentos de *creep* en papel. Mora-Santos *et al.* [30], en 2010 analizaron grietas en papel filtro de 250 micrómetros de espesor y gramaje de 110 g/m^2 y reportaron valores de 0,5, resaltando que es significativamente diferente del valor “universal” de 0,8. Nótese que el valor de 0,5 también ha sido propuesto como universal en el caso de tres dimensiones para escalas pequeñas y/o propagación lenta [5, 16], aquí posiblemente se tuvo una transición al régimen tridimensional con exponente de 0,5 a causa de una baja velocidad de propagación.

Nuevamente, es pertinente señalar que aunque los diversos tipos de papel analizados a lo largo del tiempo por distintos autores presentan evidentes diferencias en composición y estructura, tienden a presentar características de universalidad, con tres exponentes de Hurst influenciados por la velocidad

de propagación de las grietas y posiblemente por el espesor, ya que al incrementar éste se tiene la tendencia a pasar de condiciones cuasibidimensionales a condiciones tridimensionales. A manera de síntesis y para los propósitos de este trabajo, resulta relevante resaltar que los exponentes de Hurst parecen seguir tres distribuciones estadísticas [16] en materiales tridimensionales; el análisis de los resultados publicados referentes a grietas en dos dimensiones sugiere que esos tres valores persistentes también se manifiestan en estas condiciones. En este estudio presentamos el análisis del carácter autoafín de las trayectorias de propagación de grietas en dos tipos de papel, teniendo en cuenta el espesor, además de explorar el efecto de la dirección de propagación respecto a la dirección máquina de los papeles estudiados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se estudiaron dos tipos de papel, a los que nos referiremos como BPL21 y *couché*, el papel denominado BPL21 (base para laminado de 21 gramos por centímetro cuadrado), es un papel delgado que se emplea con aluminio en la laminación del empaque interior de cigarrillos. El papel *couché* generalmente es un papel de mayor calidad, que puede contener cargas y al cual se le aplica un recubrimiento que puede ser de carbonato de calcio, caolín o algún polímero, este recubrimiento puede agregarse para hacer más pesado el papel, darle mayor brillo y lisura o disminuir la absorción de tinta, entre otras posibilidades. El espesor se determinó con un micrómetro Karl Frank WEINHEIM-BIRKENAU de 0–2.6 mm, bajo la norma TAPPI T 411 om–97 [36], mientras que el gramaje se obtuvo bajo la norma TAPPI T 410 om–98 [37] empleando una balanza Explorer OHAUS, con capacidad máxima de 210 gramos. La longitud de fibras se determinó por medio del clasificador Bauer McNett y un desintegrador de fibras Frank Prufen & Messen, bajo la norma TAPPI T 233 om–95 [38]; en este método se separan las fibras de la muestra, poniéndolas en suspensión y en agitación, la suspensión se hace pasar por tamices de número de mallas creciente montados sobre contenedores dispuestos en cascada. Se determina el peso de las fibras retenidas en cada tamiz, así como el de las que pasan por todos los tamices, los resultados se expresan como porcentaje en peso respecto de la

muestra seca original.

La microestructura se observó por microscopía óptica y electrónica de barrido. La dirección máquina del papel y sus propiedades mecánicas se determinaron con las pruebas de rasgado y de tensión, bajo las normas TAPPI T 409 om–98 [39], TAPPI T 414 om–98 [40] y TAPPI T 494 om–96 [41]. Siguiendo la norma TAPPI T 494, en los ensayos mecánicos se empleó una máquina de tensión uniaxial para papel y cartón (L&W tensile strenght tester) y se utilizaron diez probetas para cada tipo de papel y para cada una de las direcciones (máquina, transversal y a 45°), para ello las probetas fueron preparadas de manera que el eje longitudinal de las mismas, que corresponde al eje de aplicación de la carga en el ensayo de tensión, estuvo paralelo a la dirección máquina del papel, perpendicular a dicha dirección ó a 45 grados de tal dirección. Es pertinente señalar que el acrónimo TAPPI se refiere a la *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. las normas TAPPI son las más empleadas en la industria del papel.

La velocidad de separación de las mordazas fue de 25 mm/min. Las líneas de ruptura se digitalizaron a 2400 dpi en un escáner de cama plana y se realizó la extracción del perfil de la línea, Fig. 1, mediante algoritmos de análisis de imágenes; se eliminó la tendencia de inclinación mediante la sustracción de una línea de ajuste por el método de mínimos cuadrados. Siguiendo las recomendaciones de Schmittbuhl y Oystein [9, 11], que indican la conveniencia de usar más de un método para calcular el exponente de rugosidad, se emplearon los métodos [9–11] de banda de ancho variable y de covarianza para tal fin. Para cada papel y para cada una de las tres direcciones, se analizaron diez perfiles y para cada perfil se determinó la curva de autoafinidad con los métodos descritos, con cada conjunto de diez curvas de autoafinidad se obtuvo una curva promedio.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Tabla 1 se indican las características de espesor, gramaje y longitud de fibras, además de los resultados de las pruebas mecánicas y los valores obtenidos del exponente de autoafinidad. Nótese que el papel *couché* es nueve veces más grueso y doce veces más denso o pesado que el

BPL21.

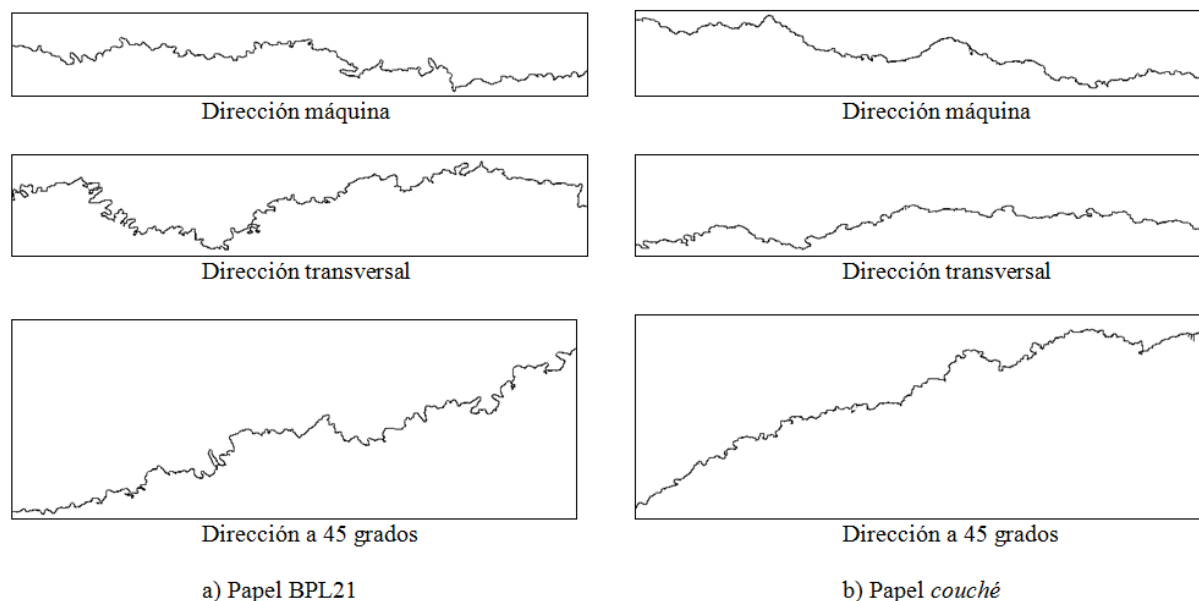


Figura 1. Perfiles de las líneas de ruptura extraídas de las pruebas de tracción: a) papel BPL21; b) papel *couché*.

Tabla 1. Resumen de resultados obtenidos.

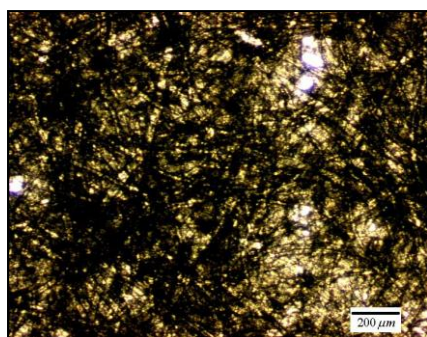
	BPL21				Couché							
	$\bar{x}$		s		$\bar{x}$		s					
Espesor (µm)	30,375		2,628		270,125		2,883					
Gramaje (gr/m ²)	21,12		0,19		250,8		1,635					
Clasificación de la longitud de las fibras (%)												
Malla 30 (0,595 mm)	45,2				32,96							
Malla 50 (0,297 mm)	11,27				17,32							
Malla 100 (0,148 mm)	14,49				10,99							
Malla 200 (0,074 mm)	5,28				6,56							
Finos	23,24				32,19							
Propiedades mecánicas												
	DM		DT		45°		DM		DT		45°	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
Resistencia (MPa)	49,108	3,166	29,122	1,209	36,369	2,376	44,269	1,429	22,255	0,753	31,454	2,671
% Elongación	0,956	0,1038	4,990	0,690	1,800	0,163	1,958	0,105	5,203	0,582	2,651	0,284
Exponentes de rugosidad												
Método Zmax	0,59±0,11		0,60±0,12		0,63±0,17		0,66±0,10		0,66±0,15		0,80±0,18	
Método de covarianza	0,52±0,14		0,54±0,12		0,58±0,18		0,60±0,14		0,60±0,17		0,76±0,18	

$\bar{x}$ Promedio, s Desviación estándar, DM Dirección máquina, DT Dirección transversal

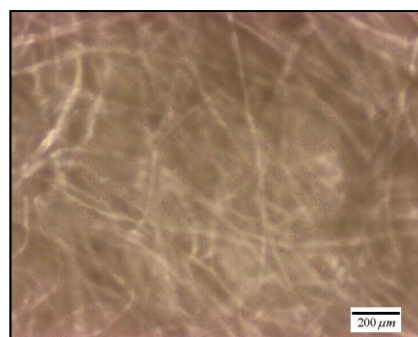
Una de las diferencias más notables del resultado de clasificación de longitud de las fibras es que el papel BPL21 tiene una mayor cantidad (45,2 %) de fibras largas (mayores a 0,595 mm) que el papel couché, el cual tiene 32,96 % de fibras mayores a 0,595 mm. En concordancia con lo anterior, el papel BPL21, a pesar de ser más delgado, es más resistente y presenta menor elongación que el *couché*; esto está relacionado a que las fibras más largas generan una mayor cantidad de uniones que las fibras cortas [23]. Por otro lado, la resistencia en la dirección máquina respecto de la dirección transversal es mayor en el orden de 40 % y 50 % para el BPL21 y el *couché*, respectivamente, lo cual es consistente con los resultados publicados en la literatura [22, 23] y que se explican por la tendencia de las fibras a orientarse en la dirección máquina, lo que proporciona mayor resistencia en esta dirección.

En las micrografías de la Fig. 2 se observa la estructura de ambos papeles en imágenes de microscopía óptica, Figs. 2a y 2b, y electrónica de barrido, Figs. 2c y 2d, en ellas se observa que la

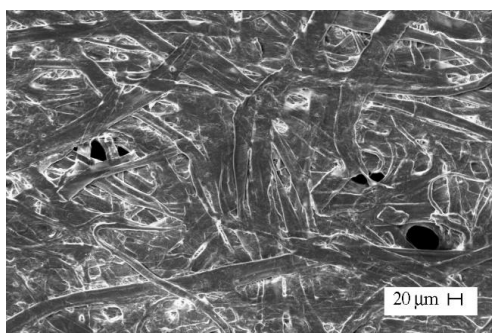
estructura del papel BPL21 es más abierta comparada con el *couché*, lo que se correlaciona con el gramaje de ambos papeles; nótese que si bien no es fácil observar fibras individuales es posible observar fibras sensiblemente más largas que el tamaño correspondiente a la malla 30 (0,595 mm). La observación de las fibras se dificulta en el papel couché cuando se observa por microscopía electrónica debido posiblemente a la presencia del recubrimiento característico de este tipo de papel. Nótese que a estas escalas de observación no es posible deducir la orientación preferencial de las fibras en la dirección máquina, por ello se recurre habitualmente a los procedimientos basados en pruebas mecánicas [39-41]. En la fig 2c es posible apreciar algunas uniones entre las fibras; está documentado en la literatura que típicamente cada fibra tiene del orden de 50 uniones con otras [23], aunque esto depende de la longitud de las fibras; estas uniones son las responsables de la resistencia del papel, particularmente en el proceso de fractura, ya que el avance de las grietas se da por la ruptura de estas uniones más que por la falla de fibras individuales [25,29].



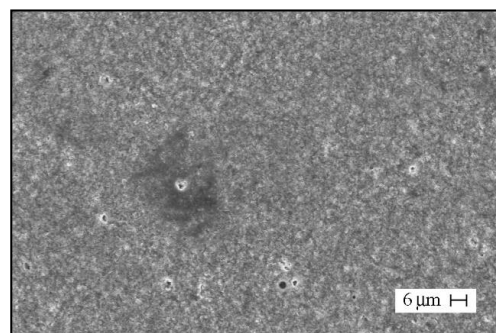
a) Micrografía a 25X del papel BPL21



b) Micrografía a 25X del papel couché



c) Micrografía obtenida del MEB a 500X, BPL21



d) Micrografía obtenida del MEB a 2KX, papel couché

Figura 2. Estructuras de los papeles analizados, por microscopía óptica se puede ver la estructura porosa del BPL21 (a) y la estructura más cerrada del papel couché (b), por microscopía electrónica de barrido es posible ver detalles de las fibras en el papel BPL21 (c), mientras que en el couché no es posible ver muchos detalles (d) a las magnificaciones empleadas.

Las curvas promedio de autoafinidad obtenidas se muestran en las Figs. 3 y 4; los correspondientes valores de los exponentes de rugosidad se incluyen en la Tabla 1. En la Fig. 5 se muestran la distribución estadística de estos exponentes, construidas a partir de tablas de frecuencias de los datos de los exponentes de rugosidad, ajustados a curvas de funciones gaussianas utilizando el método de mínimos cuadrados con el algoritmo no lineal de gradiente reducido generalizado (GRG) de Excel.

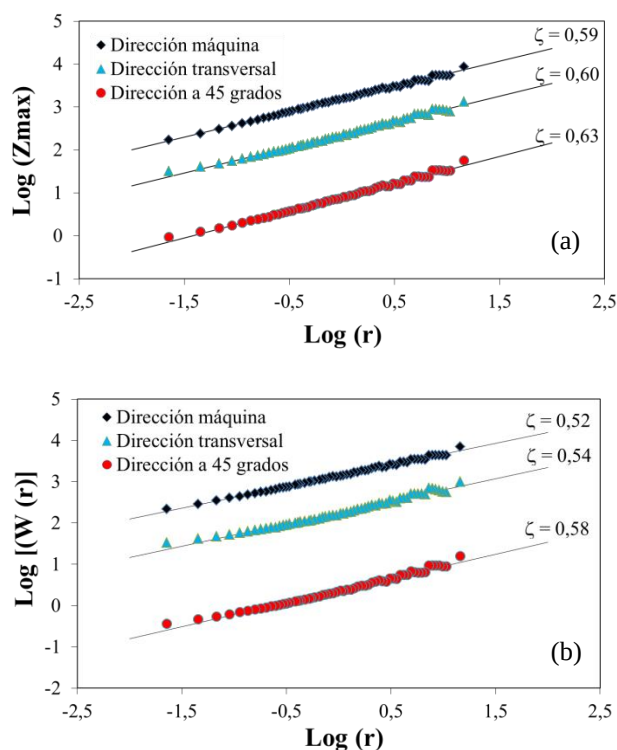


Figura 3. Gráficos de autoafinidad para el papel BPL21 por los métodos de Zmax (a) y de covarianza (b).

Es evidente que existe una diferencia en los valores del exponente de Hurst (ζ) obtenidos mediante el método de Zmax y covarianza, siendo consistentemente mayores para el método de Zmax en todos los casos. Llama la atención que independientemente del método y la dirección de medición, los exponentes son ligeramente mayores para el papel *couché* (si bien la diferencia se encuentra dentro de los márgenes de error). Sin duda lo más interesante es que, tomando como referencia el método de Zmax, los valores son del orden de 0,59 a 0,66, para ambos papeles en las direcciones máquina y transversal; sin embargo, se manifiesta una clara diferencia cuando se analiza la

dirección a 45°. Para el papel BPL21, el exponente en dicha dirección no cambia, mientras que para el *couché* el exponente es mayor, con valor de $0,80 \pm 0,18$ y $0,76 \pm 0,18$, para los métodos de Zmax y covarianza, respectivamente.

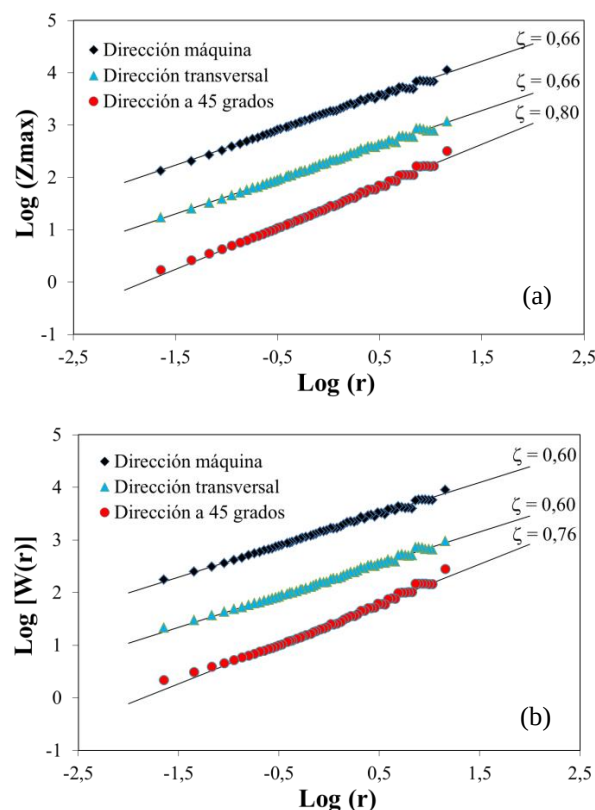


Figura 4. Gráficos de autoafinidad para el papel *couché* por los métodos de Zmax (a) y de covarianza (b).

Estos resultados sugieren que el espesor del papel *couché*, que es nueve mayor que el del BPL21, hace que se induzca una transición hacia el comportamiento característico de la fractura tridimensional, posiblemente favorecida por un estado de esfuerzos triaxial en la dirección a 45° y por ello se presenta el exponente de 0,8, considerado como universal para dichas condiciones. Esto ya había sido sutilmente sugerido por Salminen *et al.* en 2003 [27]; Menezes-Sobrinho *et al.* en 2005 [28] también reportaron valores del orden de 0,8 en papel *couché*, aunque no interpretaron sus resultados como una transición hacia un régimen de tres dimensiones. Los resultados de Mora-Santos *et al.* de 2010 [30], que reportaron exponentes de 0,5 en papel filtro, grueso, también pueden interpretarse como una transición hacia un régimen tridimensional, pero

con el exponente de 0,5 que también se ha propuesto como universal [5, 7]. Recuérdese también que Balankin *et al.* [26] reportaron valores que variaban alrededor de 0,5, 2/3 y 0,8.

Aunque en los experimentos aquí reportados no detectamos valores del orden de 0,5, en base al análisis crítico de la literatura nuestros resultados refuerzan la conjetura [16] de que existen tres valores universales o por lo menos persistentes para los exponentes de rugosidad, con distribuciones estadísticas centradas alrededor de los valores de 0,5, 2/3 y 0,8. Para las condiciones cuasibidimensionales, el valor de 2/3 domina, pero es viable especular que puede evolucionar a los valores de 0,5 o 0,8 cuando el espesor hace que localmente se tengan condiciones triaxiales,

particularmente en direcciones oblicuas a la dirección máquina en el caso del papel, siendo también posible que la velocidad de propagación tenga un efecto en dicha transición. Para elucidar el efecto de la velocidad de propagación, es conveniente considerar en trabajos futuros el variar la velocidad de los ensayos de tensión e intentar medir la rapidez de propagación instantánea de las grietas, posiblemente usando una cámara de alta velocidad. Si bien el aspecto de universalidad está firmemente establecido, parece conveniente también, para descartar posibles variaciones debidas a las diferencias en composición química, presencia de lignina y el efecto de las cargas, reproducir estos experimentos en un mismo papel variando únicamente el espesor.

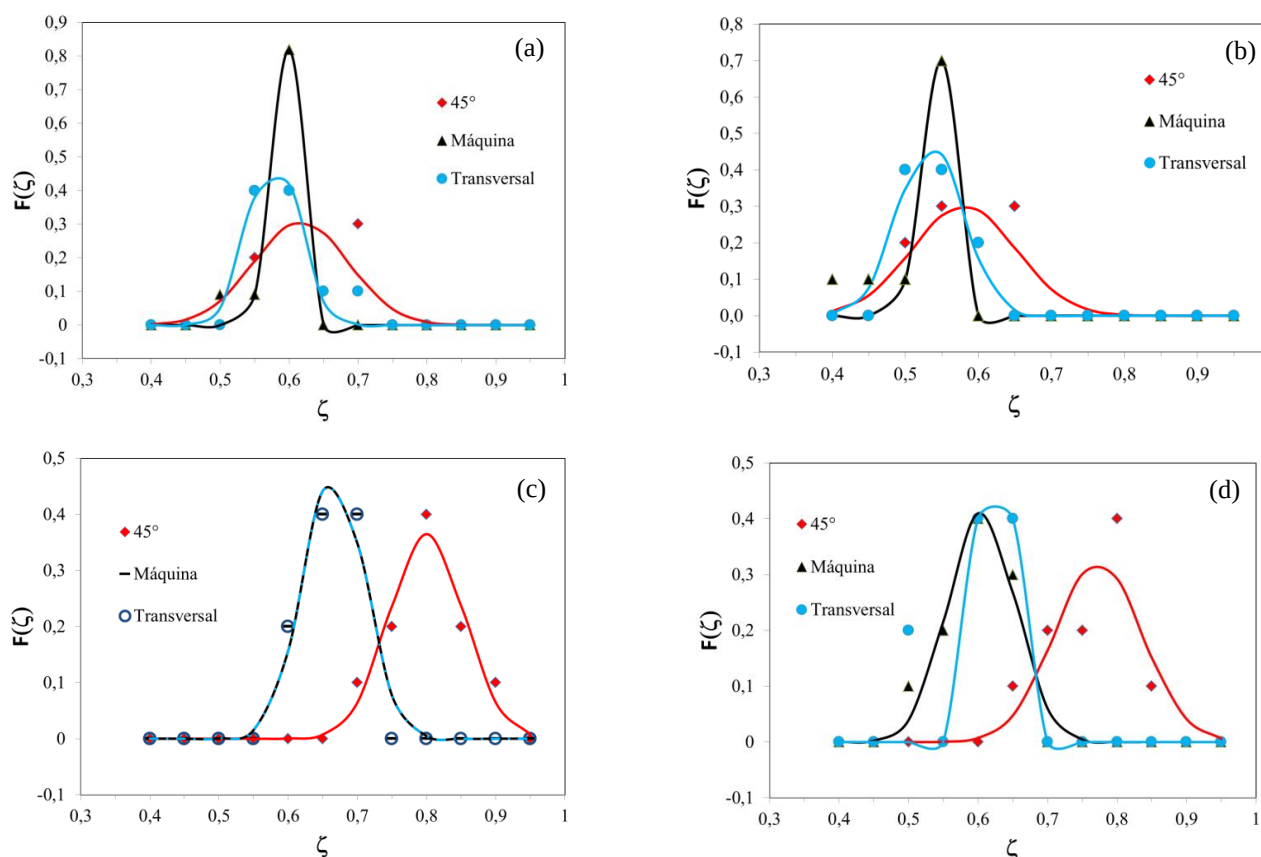


Figura 5. Distribuciones estadísticas de los exponentes de rugosidad, para el papel BPL21 (5a y 5b) y el papel couché (5c y 5d), calculadas mediante los métodos de Zmax (5a y 5c) y el de covarianza (5b y 5d).

4. CONCLUSIONES

La propagación de grietas en modo I en papel BPL21 y en papel couché resultó en exponentes de rugosidad esencialmente iguales con promedios centrados alrededor de 2/3 para las direcciones

máquina y transversal. Para la dirección a 45°, en el que el BPL21 mostró el mismo exponente cercano a 2/3, el exponente para el papel couché resultó en valores del orden de 0,8, presumiblemente por efecto de su espesor nueve veces mayor que el del

BPL21, aunado al estado triaxial de esfuerzos inducidos en dicha dirección; es posible interpretar este efecto como una transición a un régimen tridimensional y por ello se manifiesta el valor propuesto como universal para dichas condiciones. Nuestros resultados soportan la conjetura de que existen tres exponentes persistentes o universales centrados en valores del orden de 0,5, 2/3 y 0,8. Se recomienda realizar más experimentos variando el ángulo desde 0 a 90 grados respecto de la dirección máquina, parece conveniente realizar también un estudio más amplio del efecto del espesor en un mismo tipo de papel.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo y las facilidades otorgadas por la UANL-FIME, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y la empresa Copamex.

6. REFERENCIAS

- [1]. E. Bouchaud, D. Joulin, C. Prioul, and S. Roux (editores), *Physical Aspects of Fracture*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [2]. M. Alava, P. Nukala, and S. Zapperi, *Advances in Physics*, 2006, 55(3): 349-476.
- [3]. B. Mandelbrot, E. Passoja, and J. Paulay, *Nature*, 1984, 308(5961): 721-722.
- [4]. Cherepanov, Balankin, and Ivanova, *Engineering Fracture Mechanics*, 1995, 51(6): 997-1033.
- [5]. E. Bouchaud, *Journal Physics Condens. Matter*, 1997, 9: 4319-4344 y sus referencias.
- [6]. A. Balankin, *Engineering Fracture Mechanics*, 1997, 57: 135-203 y sus referencias.
- [7]. E. Bouchaud, *Surface Review and Letters*, 2003, 10(5): 797-814.
- [8]. D. Bonamy, *Journal of Physics D: Appl. Phys.*, 2009, 42(21): 214014.
- [9]. J. Schmittbuhl, JP Vilotte, and S. Roux, *Phys. Rev. E.*, 1995, 51(1): 131-147.
- [10]. V. González, O. Chacón, M. Hinojosa, and C. Guerrero, *Fractals*, 2002, 10(3): 373-386.
- [11]. J. B. Øystein, and A. Hansen, *Phys. Rev. E*, 2007, 76(3): 031136.
- [12]. J. Feder, *Fractals*, Plenum Press, New York, 1988.
- [13]. H. Katsuragi, *Physica A* 278 (2000) 275-281
- [14]. E. Bouchaud, G. Lapasset, and J. Planés, *Europhysics Letters*, 1990, 13(1): 73-79.
- [15]. Z. Xiaodong, M. A. Knackstedt, D. Y. C. Chan, and L. Paterson, *Europhys. Lett.*, 1996, 34 (2): 121-126.
- [16]. M. Hinojosa, E. Reyes, C. Guerra, V. González, and U. Ortiz, *Int. Journal of Fracture*, 2008, 151(1): 81-93.
- [17]. M. Hinojosa, V. González, J. Sánchez, and U. Ortiz, *Polymer*, 2004, 45: 4829-4836.
- [18]. D. Bonamy, L. Ponson, S. Prades, E. Bouchaud, and C. Guillot, *PRL*, 2006, 97: 135504.
- [19]. L. Ponson, D. Bonamy, and E. Bouchaud, *PRL*, 2006, 96: 035506.
- [20]. N. Mallick, P.-P. Cortet, S. Santucci, S. G. Roux, and L. Vanel, *PRL*, 2007, 98: 255502.
- [21]. D. Dalmas, A. Lelarge, and D. Vandembroucq, 2007, <hal-00201200v1>
- [22]. J. A. Bristow, and P. Kolseth, Eds., *Paper Structure and Properties*, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [23]. M. Alava, and K. Niskanen, *Reports on Progress in Physics*, 2006, 69: 669-723.
- [24]. Janos Kertesz, *Physica A*, 1992, 191: 208-212.
- [25]. J. Kertesz, V. K. Horvath, and F. Weber, *Fractals*, 1993, 1(1): 67-74.
- [26]. Balankin, L. Hernández, G. Urriolagoitia, O. Susarrey, J. González, and J. Martínez, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1999, 455: 2565-2575.
- [27]. L.I. Salminen, M.J. Alava, and K.J. Niskanen, *Eur. Phys. J. B*, 2003, 32: 369-374.
- [28]. I. L. Menezes-Sobrinho, M. S. Couto, and I. R. B. Ribeiro, *Physical Review E*, 2005, 71: 066121.
- [29]. E. Bouchbinder, I. Procaccia, S. Santucci, and L. Vanel, *Physical Review Letters*, 2006, 96: 055509.
- [30]. C. A. Mora-Santos, M. del R. Rivera, O. Susarrey, A. Balankin, and M. A. Mendoza, *Key Engineering Materials*, 2010, 449: 23-28.
- [31]. Y. Cohen, and I. Procaccia, *Phys. Rev. E*, 2010, 81: 066103.
- [32]. D. Aguirre, J. Aldaco, and M. Hinojosa, *Revista Mexicana de Física*, 2015, 61: 254-260.
- [33]. R.V. Goldstein, and R.L. Salganik, *International Journal of Fracture*, 1974, 10(4): 507-523.
- [34]. M. Kardar, G. Parisi, and Y. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56: 889.
- [35]. A. Hansen, E. L. Hinrichsen, and S. Roux, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66: 2476.
- [36]. TAPPI, T 411 om-97, Thickness (caliper) of paper, paperboard, and combined board, 1997.
- [37]. TAPPI, T 410 om-98, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), 1998.

- [38]. TAPPI, T233 om-95, Fiber length of pulp by classification, 1995.
- [39]. TAPPI, T 409 om-98, Machine direction of paper and paperboard, 1998.
- [40]. TAPPI, T 414 om-98, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf – type method), 1998.
- [41]. TAPPI, T 494 om-96, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus), 1996.

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS TENSIONES TÉRMICAS RESIDUALES EN EL PANDEO Y POST-PANDEO DE PLACAS COMPUESTAS CON REFUERZOS LATERALES

Martha L. Sánchez^{1*}, Sergio F. M. de Almeida², Julián Carrillo¹

1: Universidad Militar Nueva Granada. Carrera 11 No. 10180. Bogotá, Colombia. 2: Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Praça Marechal Eduardo Gomes, No. 50. Vila das Acácias, 12228-900. São José dos Campos, Brasil.

*e-mail: martha.sanchez@unimilitar.edu.co



RESUMEN

En este artículo se evalúa experimentalmente el efecto de las tensiones térmicas residuales en el pandeo y post-pandeo de placas compuestas reforzadas. El estudio se centra en el análisis de placas cuadradas de carbono-epoxi, en las cuales fueron colocados refuerzos laterales. Para evaluar el efecto de las tensiones que surgen durante el proceso de curado del laminado se utilizaron dos metodologías diferentes en el proceso de pegado de los mismos: en el primer procedimiento los refuerzos fueron pegados a temperatura ambiente (22°C), mientras que en el segundo procedimiento se curaron en autoclave a 177°C, provocando un gradiente térmico de 155°C. Para los ensayos de pandeo y post-pandeo se aplicó una fuerza de compresión y se midieron los desplazamientos transversales originados en la placa con ayuda de una técnica óptica llamada topogrametría. Los resultados experimentales fueron comparados con resultados numéricos obtenidos con el software comercial ABAQUS®. Los valores obtenidos demuestran el efecto de la inducción de tensiones residuales durante el proceso de manufactura de laminados compuestos, en el comportamiento mecánico de los mismos, específicamente en el pandeo y post-pandeo, el cual queda evidenciado en un aumento de la rigidez de las placas, al ser curadas a una temperatura de 177°C.

Palabras Claves: Placas compuestas, pandeo, tensiones térmicas residuales, propiedades mecánicas, laminados simétricos.

EVALUATION OF THE EFFECT OF THERMAL RESIDUAL STRESS ON BUCKLING AND POST-BUCKLING OF COMPOSITE PLATES WITH LATERAL REINFORCEMENT

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate experimentally the effects of the thermal residual stresses on the buckling and post-buckling behavior of plates manufactured with reinforced symmetrical laminates. This study presents the analysis of square carbon/epoxy plates reinforced using lateral reinforcements. The reinforcements were bonded using two different procedures. In the first procedure, the reinforcements were bonded at room temperature, whereas in the second procedure they were co-cured with the plate at 177°C. The buckling and post-buckling tests were performed applying a compression and the transverse displacements caused by the load were also measured using the topogrametry technique. All the experimental results were compared with numerical results using commercial software ABAQUS®. The obtained values demonstrated the influence of the thermal residual stresses on the mechanical behavior of the plate, especially in the buckling and post-buckling behavior, which is evidenced by an increase on stiffness of the composite plates, to be cured at a temperature of 177°C.

Keywords: Composites plates, buckling, thermal residual stresses, mechanical properties, symmetrical laminates.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de materiales compuestos laminados es cada vez más difundida en la ingeniería moderna, principalmente en aquellos proyectos estructurales que requieren requisitos de alta resistencia, durabilidad y bajo peso. En tales proyectos existe una estrecha relación entre la geometría de la estructura, la selección de los materiales constituyentes y el proceso de fabricación del compuesto. Para el diseño adecuado de estructuras compuestas deben considerarse tanto los requisitos de desempeño como el posible apareamiento en la estructura de tensiones inducidas térmicamente, que pueden llegar a afectar positiva o negativamente su comportamiento mecánico de forma substancial. Debido a la no homogeneidad del material, las tensiones inducidas térmicamente siempre están presentes en los procesos de fabricación de compuestos poliméricos fibrosos [1]. Estas tensiones surgen como resultado de la anisotropía del material, la cual puede ser analizada a nivel micro mecánico al considerar la diferencia que existe entre el coeficiente de expansión térmica y el módulo de elasticidad de las fibras y de la matriz que componen al material y a nivel macro mecánico al considerar la expansión y/o contracción de las diferentes laminas que componen el material, la cual se encuentra condicionada a la orientación de la lámina con respecto a un sistema de referencia [2-4].

A lo largo de los años, varias investigaciones han reportado que el surgimiento de tensiones residuales asociadas al proceso de cura de materiales compuestos puede afectar de manera negativa el desempeño del material fundamentalmente su estabilidad dimensional, pudiendo generar adicionalmente delaminación y provocando como consecuencia la falla prematura del mismo [5], lo cual ha servido de motivación a trabajos recientes, que se han centrado en la disminución de los efectos adversos que pueden ser provocados por este tipo de esfuerzos [5-7].

Investigaciones realizadas recientemente proponen modificaciones en el proceso de curado del material. En este sentido, Kim et.al. en [6] propone un método de cura basado en etapas consecutivas de calentamiento y refrigeración logrando reducir hasta en un 30% las tensiones térmicas en compuestos cilíndricos de pared gruesa [5], mientras que Kim et.al. presenta un sistema de

monitoreo usando métodos como la dielectrometría y el uso de sensores basados en redes de Bragg para monitorear y controlar los ciclos de cura y de esta forma reducir las tensiones térmicas en materiales compuestos reforzados con fibras de carbono [6].

En la actualidad se ha comprobado que la utilización de nano aditivos que poseen coeficiente de expansión térmica negativo puede reducir de manera eficaz la presencia de tensiones térmicas residuales en compuestos poliméricos reforzados por fibras. Shokrieh et. al. estudiaron los efectos de las tensiones térmicas de cura en las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos a los cuales se les adicionan nanotubos de carbono, encontrando una reducción significativa de las tensiones de cura a micro y macro escala [7].

Más allá de los efectos negativos que la presencia de las tensiones térmicas residuales pueden generar en compuestos laminados, Almeida y Hansen introdujeron la idea de aprovechar las tensiones de curado que surgen durante la manufactura de compuestos laminados para mejorar el desempeño mecánico de laminados reforzados, y demostraron numéricamente que las tensiones térmicas residuales pueden ser utilizadas para aumentar la frecuencia natural de vibración libre y la carga crítica de pandeo de laminados reforzados [8,9]. Para evaluar experimentalmente el efecto de las tensiones térmicas residuales en el pandeo y post pandeo de laminados de resina epoxi reforzados con fibras de carbono, Sanchez et. al. estudiaron el efecto de las tensiones térmicas residuales en el pandeo de placas reforzadas en todo su perímetro, aportando valores experimentales y numéricos de carga crítica y formas modales características para esta tipología de refuerzo [10]. Los resultados presentados en esta investigación complementan un trabajo preliminar presentado por Sanchez y Almeida [11] en el cual se presenta un estudio que constituye un primer acercamiento a la caracterización experimental de compuestos reforzados con diferentes tipos de refuerzos, reportando un análisis estático de flexibilidad, valores experimentales de frecuencias de vibración libre y resultados preliminares de carga crítica de pandeo para placas con refuerzos de diferentes tipologías. Estos estudios teóricos y experimentales sirvieron de motivación para el presente trabajo, en el cual se evalúa de forma experimental y numérica el efecto de las tensiones térmicas residuales en el

pandeo y post-pandeo de laminados con refuerzos laterales.

Para el desarrollo de este trabajo fueron analizadas siete placas con refuerzos laterales. Las placas fueron elaboradas con el método de pre-impregnación descrito por Besednjak [12], utilizando un tejido base formado por cuatro láminas con orientación $[(0,90)]_s$, sobre el cual se colocaron refuerzos formados por cuatro laminas orientadas a 90° . Para inducir las tensiones térmicas residuales se crearon dos grupos de estudio variando la técnica empleada en el proceso de pegado y curado de los refuerzos laterales. Para cada uno de los grupos de estudio fue determinado el valor de la carga crítica de pandeo, la configuración de los tres primeros modos de pandeo lineal y el comportamiento en la fase de post-pandeo. Para el desarrollo del procedimiento experimental se utilizó una técnica óptica llamada topogrametría [13] la cual permite la determinación de las deformaciones fuera del plano y su utilización para el análisis del comportamiento a pandeo y post-pandeo de las placas estudiadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL Y NUMÉRICA

2.1. Características de las placas

Para la elaboración de las placas se procuró utilizar un laminado simétrico de carbono/epoxi de baja rigidez y alto coeficiente de expansión térmica, el cual se elaboró utilizando un tejido base pre-impregnado con orientación $[0/90]_s$, sobre el cual se colocaron refuerzos laterales de 35 mm de ancho, compuestos por cuatro láminas orientadas a 90° . La uniformidad de la orientación de las láminas que componen el refuerzo propicia una alta rigidez y una expansión térmica casi nula. Esta técnica es recomendable para estructuras que requieren alto contenido de fibras y una buena uniformidad en la distribución de la resina [12]. Para el estudio se considera que durante la etapa de procesamiento no se generan esfuerzos internos en el material y que las tensiones térmicas residuales son el resultado del proceso de enfriamiento a la temperatura de servicio, generándose durante esta etapa una compresión residual en los refuerzos y una tensión residual en el tejido base.

Dos casos de estudio fueron considerados, variando las condiciones de curado de los refuerzos: En el primer caso de estudio fueron elaboradas tres placas en las cuales el laminado base y los

refuerzos fueron fabricados de forma independiente y pegados a la temperatura de servicio, generando laminados reforzados sin tensiones térmicas, para los cuales se utilizó la nomenclatura “LB”. Para el segundo caso, se elaboraron cuatro placas en las que tanto el laminado base como los refuerzos fueron procesados de manera simultánea a una temperatura de 177°C y posteriormente enfriados a la temperatura de servicio, induciendo de esta forma el apareamiento de tensiones térmicas residuales en el material. Para este caso se utilizó la nomenclatura “LC”. En la nomenclatura utilizada, la primera letra (L) representa el tipo de refuerzo empleado (Lateral), la segunda letra representa el proceso de cura (B para temperatura de 22°C y C para temperatura de 177°C). La nomenclatura se complementa con la utilización de un número de referencia que se relaciona con el número asignado a la placa para su estudio experimental. La orientación de las láminas tanto en los extremos reforzados cuanto en el tejido base central se presenta en la Tabla 1, en la cual CF hace referencia al laminado utilizado como tejido base y CT hace referencia al laminado utilizado como refuerzo lateral. Para mostrar la conformación de las placa se optó por distinguir dos regiones en las mismas: una primera región conformada por cuatro láminas que forman el tejido base central denotado como L1 y una segunda región conformada por doce láminas en los extremos de las placas, esta región fue denotada como L2 y constituye la región reforzada del material. La geometría de las placas confeccionadas es mostrada en la Figura 1.

El tejido utilizado proviene del fabricante “Hexcel Composites” bajo la designación T/G190-12”-F584-21:34%. La designación de las fibras indica tipo T7G190 impregnada en el sistema de resina F584-21, con contenido nominal en masa de la resina de 34%. La fibra T7G190 es una fibra producida por la carbonización de fibras precursoras en policarbonitrilo con un patrón T650/35 con 12000 filamentos por hilo y 190 gr/m^2 . El sistema de resina responde al F584 con variación 21 con temperatura de transición vítrea entre 121°C y 171°C . Las propiedades de los materiales constituyentes del compuesto son presentadas en la Tabla 2.

2.2. Procedimiento experimental

Para la realización del trabajo experimental se utilizó una máquina universal con capacidad de

carga de 30 kN. Para simular las condiciones de apoyo de las placas, la placa fue montada en un marco de acero diseñado específicamente para el estudio (ver Figura 2). Una pieza de aluminio fue proyectada para efectuar el acoplamiento de la celda de carga con el marco en el cual se apoya la misma.

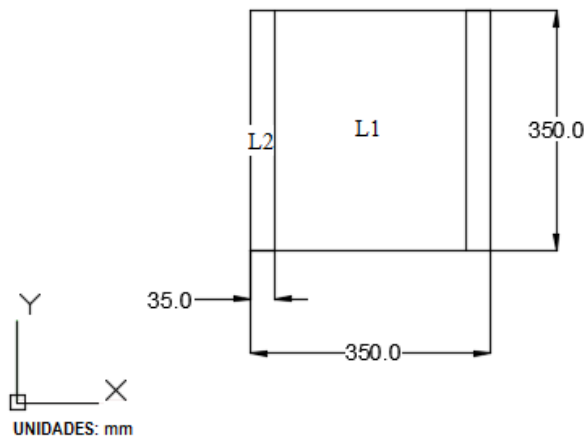


Figura 1. Geometría de las placas utilizadas (L1 corresponde al laminado utilizado como tejido base central, L2 corresponde al laminado reforzado en los extremos de la placa).

Tabla 1. Orientación de las láminas (CF corresponde al tejido base, CT corresponde al refuerzo y S representa la simetría en la superposición de las láminas (L1 corresponde al laminado utilizado como tejido base central, L2 corresponde al laminado reforzado en los extremos de la placa).

Laminado	Ángulo de orientación
L1	$[(0,90)^{CF}]_S$
L2	$[90^{4CT}/(0,90)^{CF}]_S$

Para determinar los desplazamientos transversales se utilizó un equipo de topogrametría. Esta técnica permite la determinación de las coordenadas espaciales en la superficie de las placas con la ayuda del procesamiento digital de imágenes. Para esto se utiliza un proyector que refleja un patrón de franjas que es captado de manera simultánea por dos cámaras digitales acopladas a un computador que utiliza el software TPLA40012® [13]. Este software divide las imágenes en mapas de fases horizontales y verticales, los cuales son procesados con un algoritmo basado en regresión por mínimos cuadrados. De esta forma se extraen las coordenadas espaciales en cualquier punto de la imagen resultante. El proceso de medición con el equipo de topogrametría es resumido en la Figura 3.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los materiales constituyentes.

Propiedad	Refuerzo	Tejido Base
Módulo de elasticidad longitudinal E_1 , MPa	130100	66600
Módulo de elasticidad transversal E_2 , MPa	9400	66600
Coefficiente de Poisson ν_{12}	0,30	0,05
Módulo de cortante en el plano G_{12} , MPa	5800	4600
Módulo de cortante transversal G_{13} , MPa	5800	4600
Módulo de cortante transversal G_{23} , MPa	3360	3360
Coefficiente de expansión térmica longitudinal α_1 , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$-0,9 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-6}$
Coefficiente de expansión térmica transversal α_2 , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	27×10^{-6}	$1,79 \times 10^{-6}$
Espesor de lámina t , mm.	0,17	0,35
Densidad ρ , g/cm^3	1,56	1,56

La técnica experimental seleccionada para el desarrollo de los ensayos fue la de aplicación de desplazamientos, aplicados en forma consecutiva a intervalos de 0,2 mm a una velocidad de 1 mm/min. Esto permitió la captura de imágenes a

cada intervalo. Las imágenes fueron procesadas para poder determinar los desplazamientos fuera del plano, provocados por la compresión de la placa.

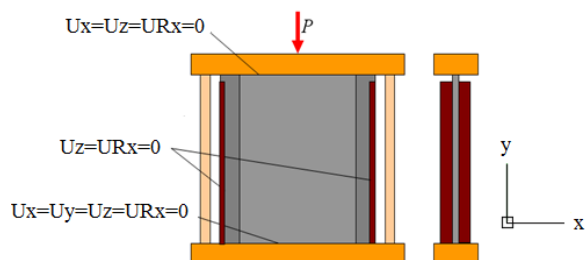


Figura 2. Dispositivo de ensayo de pandeo y post-pandeo. U representa los desplazamientos, UR representa las rotaciones.

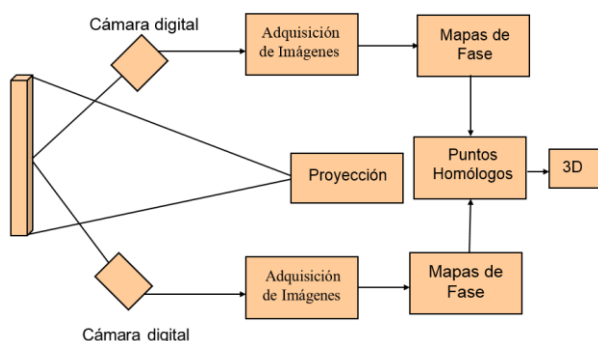


Figura 3. Procedimiento óptico para determinación de desplazamientos transversales.

2.3. Modelo Numérico

Con el objetivo de verificar numéricamente el efecto de las tensiones térmicas residuales se desarrollaron modelos numéricos para placas sin tensiones térmicas residuales ("LB") y placas con tensiones térmicas residuales ("LC"). La aproximación numérica fue realizada con ayuda del programa comercial ABAQUS® [14].

Las imperfecciones geométricas juegan un rol muy importante en el estudio del pandeo y post-pandeo de elementos estructurales, es por este motivo que ellas deben ser consideradas en el modelo numérico. El programa comercial empleado en este estudio ofrece tres posibilidades para incluir estas imperfecciones: partiendo de la superposición de los modos propios de pandeo lineal, a partir de la consideración de los desplazamientos que se obtienen del análisis estático o especificando de manera directa las imperfecciones en la geometría del elemento utilizado. En el caso específico de este trabajo la metodología adoptada corresponde a la tercera opción descrita.

Para considerar la imperfección geométrica de las

placas se realizó el diseño de la placa con auxilio del programa comercial CATIA® [15]. Para obtener las coordenadas de los vértices de la placa fueron utilizadas las imágenes suministradas por el equipo de topogrametría. El diseño creado se importó a ABAQUS® para modelar su comportamiento.

Para introducir las tensiones térmicas residuales en el modelo numérico que simula el comportamiento de placas con tensiones residuales térmicas ("LC"), el análisis fue dividido en dos pasos en los cuales fue asumido que las propiedades de los materiales constituyentes no varían con la diferencia de temperatura.

Paso 1: Solución del problema térmico y determinación de las tensiones térmicas: En esta etapa se somete la placa sin restricciones de apoyo a un campo de temperatura uniforme.

Paso 2: Cálculo de los desplazamientos originados por el esfuerzo mecánico, considerando las tensiones térmicas calculadas en el primer paso.

Para la etapa de pandeo se utilizó la opción de análisis de perturbación lineal disponible en ABAQUS/Standard [14]. Este tipo de análisis permite obtener la respuesta del modelo en problemas lineales, en los que solo son consideradas las propiedades elásticas del material. Para determinar la carga crítica de pandeo se utilizó la opción de "Predicción de Autovalores de Pandeo", disponible en el software empleado. En cuanto a los grados de libertad, se activaron seis grados correspondientes a los desplazamientos y las rotaciones en los tres ejes del laminado. Para la etapa de post-pandeo fueron elaborados dos modelos numéricos, utilizando dos opciones disponibles en el software comercial ABAQUS®: Análisis Dinámico Explícito y el Método de Riks, generalmente usado para estudiar el post-pandeo de estructuras geoméricamente no lineales. Con la implementación de ambos métodos es posible la inclusión de condiciones iniciales de temperatura en el modelo y la elaboración y análisis de gráficos de variación de los desplazamientos transversales en el centro de la placa, cuando es aplicada una carga mayor a la carga crítica de pandeo lineal. [14].

Para la malla de elementos finitos, se seleccionaron elementos de tipo cáscara fina, definiendo como grados de libertad los desplazamientos y las rotaciones. El número de nodos por elementos se

definió como 8 para el análisis de pandeo en régimen lineal y como 4 para el análisis en la etapa de post-pandeo. En todos los casos se optó por definir método de integración reducida. La imagen de la malla utilizada en el análisis es presentada en la Figura 4.

La selección de la malla utilizada en el modelo se basó en la convergencia del valor de la carga crítica de pandeo para placas sin tensión residual térmica. Se seleccionaron diferentes mallas estructuradas, variando únicamente el número de elementos en una proporción de 4 veces. El resultado obtenido presentó un error de 0,02%. A partir del ensayo de convergencia puede constatarse que el refinamiento de la malla entre 4000 a 20000 no provoca cambios en los valores de carga crítica obtenidos, sin embargo una vez verificado que el tiempo de procesamiento no se incrementaba sustancialmente con el refinamiento de la malla, se eligió para el desarrollo de este trabajo realizar el análisis utilizando una malla de 20000 elementos. El ensayo de convergencia es presentado en la Figura 5.

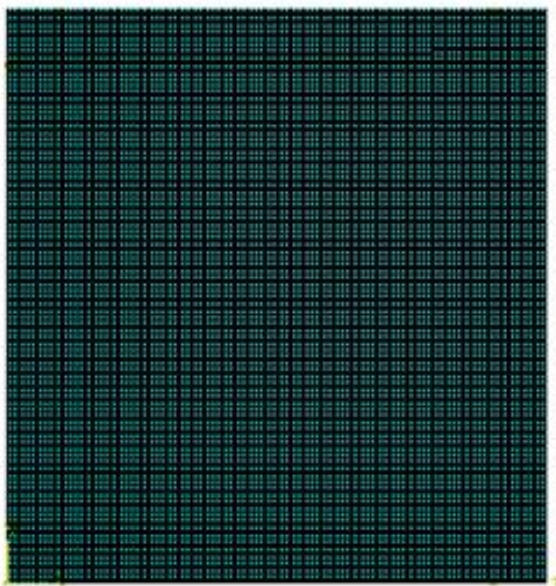


Figura 4. Detalle de la malla utilizada en el modelo de Elementos Finitos.

Para obtener la variación de la carga con los desplazamientos transversales en el centro de la placa, se aplicó un desplazamiento uniforme de 2 mm a lo largo de todo el borde superior del modelo, considerando en el análisis la influencia de la no linealidad geométrica introducida tanto por el

aparecimiento de tensiones de cura como por la no linealidad geométrica inicial de las placas estudiadas.

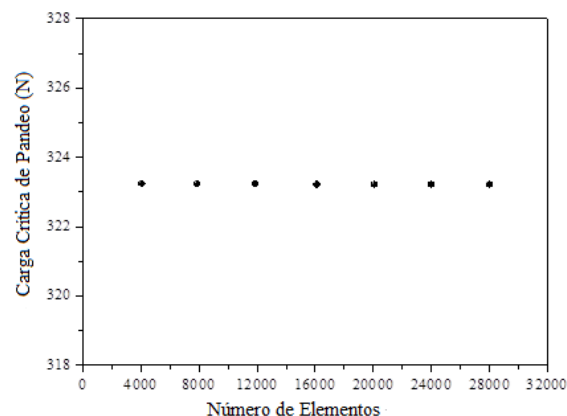


Figura 5. Resultados de prueba de convergencia.

Las condiciones de contorno simuladas en el modelo numérico son presentadas en la Figura 6, en la cual U representa las restricciones en los desplazamientos y UR las restricciones en las rotaciones, mientras que los subíndices x,y,z están relacionados al sistema de referencia adoptado.

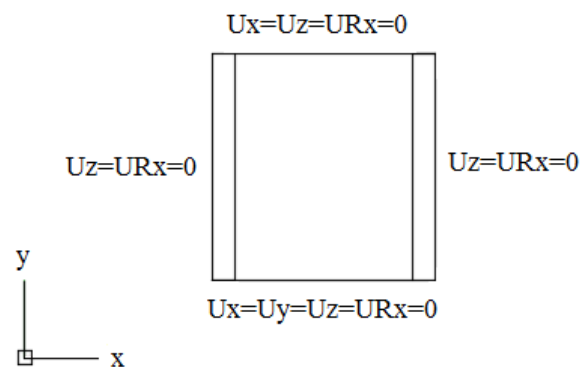


Figura 6. Condiciones de frontera supuestas en el modelo numérico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la determinación de la carga crítica de pandeo en el modelo numérico, se aplicó una línea de fuerza unitaria en todo el borde superior de la placa. Para placas sin refuerzo, con el modelo numérico se obtuvo un autovalor λ de 0,9130, el cual equivale a una carga crítica igual a 320 N. Este valor es compatible con los valores de carga crítica obtenidos experimentalmente, lo cuales oscilaron

entre 280 y 370 N. Estos resultados permiten validar resultados preliminares obtenidos por Sanchez y Almeida [11] de forma experimental y son compatibles con resultados presentados Sánchez et. al. [10] en el cual se obtuvo la carga crítica de pandeo para placas reforzadas en todo su perímetro, lo cual permite mostrar adicionalmente la influencia del tipo de refuerzo empleado en el comportamiento mecánico del elemento estructural. La Figura 7 presenta las curvas obtenidas para el pandeo experimental de placas que no poseen tensiones de curado. El porcentaje de error entre el valor máximo obtenido experimentalmente y la carga crítica determinada con el modelo numérico es aproximadamente de 15%

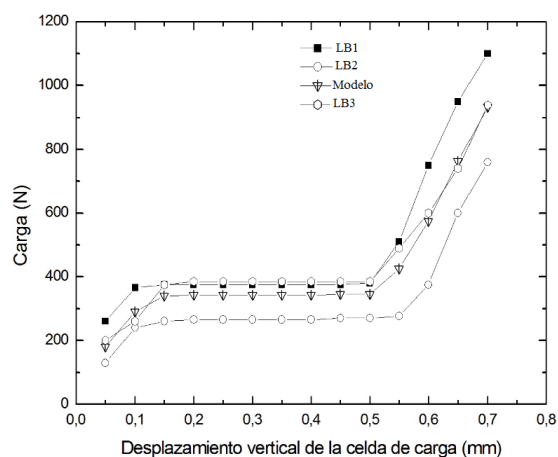


Figura 7. Carga crítica de pandeo determinada experimentalmente para placas sin tensiones residuales.

Para evaluar el efecto de la inducción de tensiones térmicas en el material, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito se ensayaron las placas de tipo *LC*, y se encontraron valores que variaron entre 870 N y 1000 N para la carga crítica de pandeo o también llamada carga crítica de Euler. Estos valores pueden ser comparados con el valor de carga crítica obtenido con el modelo numérico para una placa geoméricamente imperfecta, el cual reporta un autovalor λ de 2,8119, que equivale a una carga crítica de 995 N. La correlación entre resultados numéricos y experimentales es satisfactoria, ya que se presenta un error de aproximación de 10%. Las curvas obtenidas a partir de los resultados experimentales son presentadas en la Figura 8.

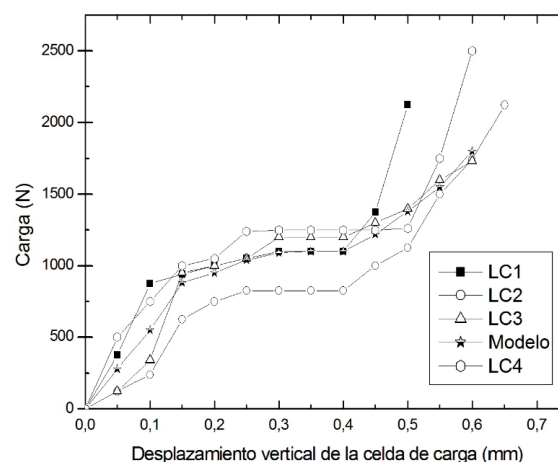


Figura 8. Carga crítica de pandeo determinada experimentalmente para placas con tensiones residuales.

Las formas características de los tres primeros modos de pandeo fueron determinadas a partir del modelo numérico para los dos grupos de placas estudiadas (*LB* y *LC*). Para verificar la variación de la carga con el aumento de la temperatura de curado, se elaboraron modelos numéricos para valores intermedios de temperatura. Estos valores modifican el valor del gradiente térmico y provocan un aumento de la carga crítica de Euler. Los valores de carga crítica obtenidos para cada campo de temperatura se presentan en la Tabla 3. Los resultados muestran que al inducir la presencia de tensiones térmicas residuales generadas por el proceso de curado las formas características de los tres primeros modos de pandeo se modifican, sin embargo, en el caso específico de placas con tensiones residuales los resultados del modelo numérico probaron que el valor del gradiente de temperatura generado en el curado de las placas afecta la magnitud de la carga crítica pero no la forma modal de pandeo. La Figura 9 muestra los tres primeros modos de pandeo lineal para placas con refuerzos pegados a 22°C y placas curadas a 177°C. A partir de los resultados mostrados es posible percibir la asimetría de los modos de pandeo al inducir las tensiones térmicas residuales, este factor pudiera estar asociado a la inclusión del problema térmico en el modelo numérico, en el cual se somete la placa sin restricciones de apoyo y sin esfuerzo mecánico a un campo de temperatura variable, así como a la propia no linealidad geométrica de la placa. Resultados similares fueron obtenidos por Sanchez et. al. [10] al analizar placas

con refuerzo perimetral, apreciando una modificación de la forma modal y una asimetría que se intensifica con el aumento del gradiente térmico, no obstante es importante señalar que las causas precisas de este comportamiento requieren de un profundo análisis que se escape del alcance de este trabajo.

Tabla 3. Influencia de la temperatura en el valor de la carga crítica de pandeo.

Modo	22°C	100°C	150°C	177°C
1	320 N	710 N	900 N	995 N
2	400 N	930 N	1210 N	1340 N
3	641 N	1100 N	1430 N	1610 N

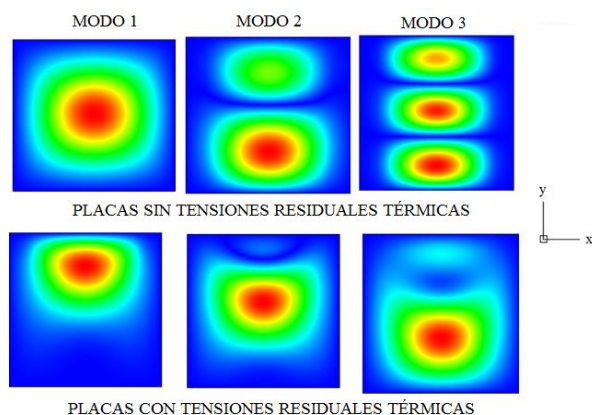


Figura 9. Formas modales características para los tres primeros modos de pandeo.

La dependencia de la variación de carga con la diferencia de temperatura de curado se presenta en la Figura 10. En el gráfico se observa que la carga aumenta de forma significativa con el incremento del gradiente térmico. Cuando el gradiente térmico es de 155°C, la carga crítica es aproximadamente tres veces el valor de carga obtenido para placas procesadas a temperatura ambiente. Este resultado es similar para todas las condiciones de temperatura y modos de pandeo analizados.

Es importante señalar que el pandeo de laminados compuestos y la determinación de la carga crítica en régimen lineal dependen directamente de la matriz de rigidez del material. Al revisar la formulación teórica usualmente aplicada al estudio de laminados compuestos [9,17], puede notarse que la rigidez del material depende tanto de las fuerzas

externas actuantes cuanto de la influencia de las temperaturas inducidas durante el procesamiento, las cuales afectan directamente la matriz de rigidez geométrica del material. El problema de pandeo lineal estudiado en este trabajo se enfoca en la extracción de autovalores en los cuales se consideran los efectos térmicos en las condiciones iniciales o de pre pandeo, afectando su resultado al realizar la simulación. Al ocurrir una variación en el valor de temperatura incluido en la etapa de pre pandeo, la matriz de rigidez del elemento se modifica y por tanto los autovalores obtenidos varían, trayendo como consecuencia la modificación de la carga crítica de pandeo [16]. Esta modificación para valores pequeños de carga se comporta de manera casi lineal, pero en la medida que el gradiente térmico aumenta se hace visible la no linealidad de los resultados y un aparente endurecimiento en el material.

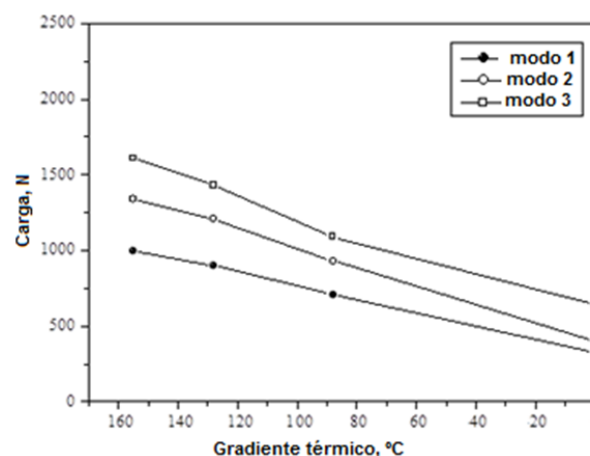


Figura 10. Variación de la carga crítica de pandeo con el incremento del gradiente de temperatura inducido durante el proceso de curado.

Para evaluar el post-pandeo de las placas con refuerzo lateral, las placas fueron sometidas a una carga de compresión, para lo cual se aplicó un desplazamiento uniforme de 2 mm a intervalos de 0,2 mm. El análisis de los desplazamientos transversales se realizó para valores de carga entre los 3000 N y los 6000 N. Para la selección de la carga inicial se adoptó como criterio utilizar un valor aproximadamente 10 veces mayor que el valor de la carga reportada para el primer modo de pandeo lineal, obtenida en las placas que no poseen tensiones residuales térmicas [17], de esta forma se garantiza que los incrementos de carga provoquen

en las placas la presencia de grandes desplazamientos que permitan evaluar su comportamiento cuando se encuentran en su estado de equilibrio inestable. Para obtener los desplazamientos fuera del plano se utilizó un equipo de topogrametría, el cual captura una imagen de referencia de la placa sin carga al inicio de cada ensayo. Imágenes sucesivas son capturadas a cada intervalo de desplazamiento aplicado. La sustracción de las imágenes se realiza con el software TPLA40012[®], lo cual genera una tercera imagen que permite obtener los desplazamientos fuera del plano de toda la superficie medida. Los desplazamientos transversales (máximos, mínimos y promedios) que ocurren en el punto central de la superficie de la placa (w), obtenidos con el procedimiento experimental fueron registrados en función de la carga aplicada y comparados con los resultados de los dos modelos numéricos, para los dos tipos de placas estudiadas (Ver Figuras 11 y 12). A partir de los gráficos obtenidos es posible observar que los desplazamientos transversales ocurridos en el punto medio de la superficie de la placa disminuyen con la inducción en el material de tensiones térmicas residuales para el rango de cargas considerado en este estudio.

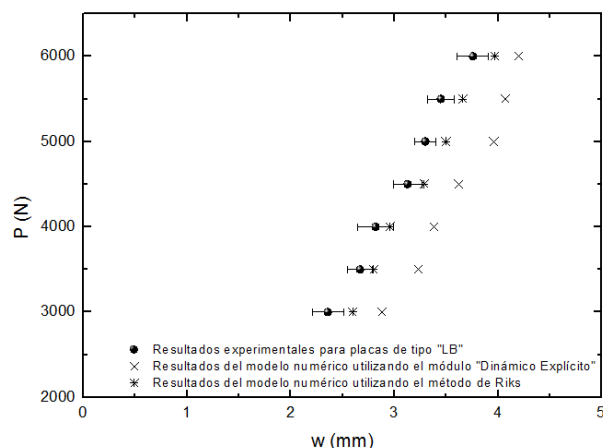


Figura 11. Post-pandeo de placas con refuerzo longitudinal pegado a 22°C (w son los desplazamientos transversales y P es la carga aplicada).

Para evaluar la correlación entre resultados experimentales y numéricos fue calculado el error de aproximación (Ver Tablas 4 y 5). Al comparar los resultados experimentales con los resultados de los modelos numéricos elaborados de acuerdo al método de Riks y al empleo del módulo Dinámico

Explícito, ambos disponibles en la versión del software comercial empleado, es posible observar que el modelo analizado de acuerdo al método de Riks es capaz de reproducir con una mejor aproximación el comportamiento obtenido de forma experimental de placas con refuerzos laterales pegados a 22°C, presentando un error máximo de aproximación de 10,17% cuando se aplica una carga de 3000 N.

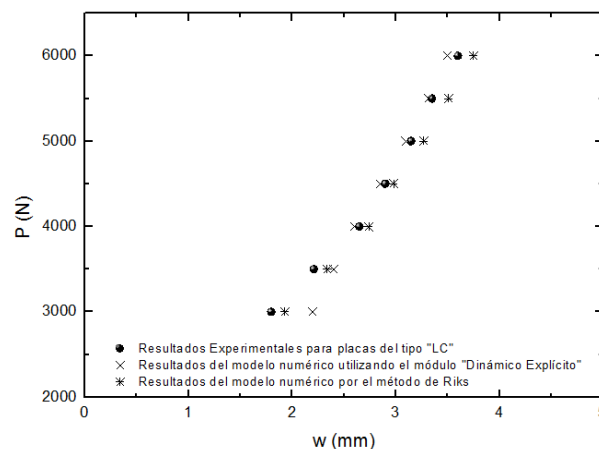


Figura 12. Post-pandeo de placas con refuerzo longitudinal curado a 177°C. (w son los desplazamientos transversales y P es la carga aplicada).

En el caso de placas que poseen refuerzos pegados a 177°C, es posible notar que ambos modelos presentan un ajuste adecuado a los resultados experimentales; no obstante es preciso destacar que con el empleo del módulo Dinámico Explícito, se obtiene un error de aproximación para el primer punto de carga (3000 N) que supera el 20%. Teniendo en consideración los errores de aproximación entre los resultados experimentales y los obtenidos con el método de Riks y por ser este método recomendado en la bibliografía de consulta para predecir el comportamiento de estructuras geoméricamente no lineales [18,19], se selecciona este método para evaluar el efecto de las tensiones térmicas residuales en el post-pandeo de las placas reforzadas.

A partir de los gráficos presentados en las Figuras 11 y 12 es posible percibir la influencia de las tensiones térmicas residuales en el comportamiento mecánico de las placas cuando la misma se encuentra en estado de equilibrio inestable, para valores de cargas que permiten verificar los desplazamientos que ocurren en la fase post-crítica.

Al contrastar ambas figuras puede notarse que tanto en los resultados numéricos como en los resultados del trabajo experimental existe una reducción en el valor de los desplazamientos transversales que ocurren en el centro de las placas, cuando se induce en la estructura la presencia de tensiones residuales de origen térmico. Esta reducción puede ser asociada a una ganancia de rigidez que depende de la magnitud de la carga aplicada, siendo más

evidente para cargas menores (3000 N) y mostrando una tendencia a decrecer en menor proporción en la medida que la carga aplicada aumenta. En las Tabla 6 y 7 se muestra una comparación entre los desplazamientos máximos promedios que ocurren en ambos tipos de placas analizadas.

Tabla 4. Correlación entre resultados experimentales y numéricos para placas con refuerzos pegados a 22°C.

Carga (N)	LB _{EXPERIMENTAL}	LB _{DINÁMICO EXPLÍCITO}	E _{APROXIMACIÓN} (%)	LB _{RIKS}	E _{APROXIMACIÓN} (%)
3000	2,36	2,88	22,00	2,60	10,17
3500	2,67	3,23	21,00	2,80	4,87
4000	2,82	3,38	19,86	2,96	4,96
4500	3,13	3,62	15,65	3,29	5,11
5000	3,30	3,96	20,00	3,50	6,06
5500	3,45	4,07	18,00	3,66	6,10
6000	3,76	4,20	11,70	3,97	5,58

Tabla 5. Correlación entre resultados experimentales y numéricos para placas con refuerzos pegados a 177°C.

Carga (N)	LC _{EXPERIMENTAL}	LC _{DINÁMICO EXPLÍCITO}	E _{APROXIMACIÓN} (%)	LC _{RIKS}	E _{APROXIMACIÓN} (%)
3000	1,80	2,20	22,22	1,93	7,22
3500	2,20	2,41	9,54	2,34	6,36
4000	2,65	2,60	1,89	2,74	3,40
4500	2,90	2,85	1,72	2,98	2,76
5000	3,15	3,10	1,59	3,27	3,80
5500	3,35	3,30	1,49	3,51	4,78
6000	3,60	3,50	2,78	3,75	4,17

Tabla 6. Reducción de los desplazamientos transversales obtenida de forma experimental.

Carga (N)	LB _{EXPERIMENTAL}	LC _{EXPERIMENTAL}	VARIACIÓN (%)
3000	2,36	1,80	23,73
4000	2,82	2,65	6,00
5000	3,30	3,15	4,54
6000	3,76	3,60	4,25

Tabla 7. Reducción de los desplazamientos transversales obtenida con el modelo numérico.

Carga (N)	LB _{NUMÉRICO}	LC _{NUMÉRICO}	VARIACIÓN (%)
3000	2,60	1,93	25,77
4000	2,96	2,74	7,43
5000	3,50	3,27	6,57
6000	3,97	3,75	5,54

Para obtener los desplazamientos transversales que ocurren en la placa como resultado del estudio realizado, se trazaron perfiles de desplazamiento a lo largo de una línea central localizada en el centro de las mismas, para cargas entre 3000 y 6000 N.

Los desplazamientos experimentales son obtenidos con la técnica óptica aplicada, la cual al suministrar todas las coordenadas de la placa antes de aplicar carga y durante el ensayo, permite con un proceso de substracción de imágenes obtener el perfil de

desplazamiento para la posición deseada (x). En la Figura 13 se presentan los perfiles de desplazamientos de las placas, representando los valores máximos, mínimos y promedios para los dos tipos de placas estudiadas (“LB” y “LC”), cuando se aplicó una carga de 3000 N. Los resultados experimentales son contrastados con los

resultados del modelo numérico desarrollado con el método de Riks y los errores de aproximación entre resultados experimentales promedios y los resultados del modelo numérico son presentados en las Tablas 8 y 9.

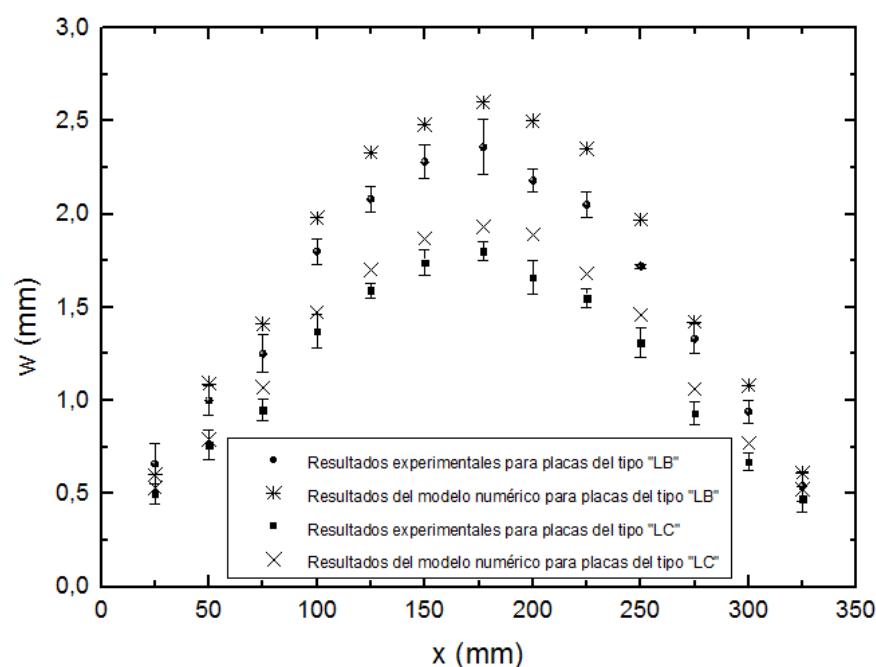


Figura 13. Variación de los desplazamientos transversales a lo largo del eje x para una carga de 3000 N en placas del tipo “LB” y “LC” (x es el ancho de la placa y w es el desplazamiento en mm).

Tabla 8. Correlación entre resultados experimentales y numéricos para perfil de desplazamientos cuando una carga de 3000 N es aplicada en placas con refuerzos laterales pegados a 22°C.

Posición , x (mm)	LB _{EXPERIMENTAL}	LB _{NUMÉRICO}	E _{APROXIMACIÓN} (%)
25	0,66	0,60	9,09
50	1	1,09	9,00
75	1,25	1,41	12,80
100	1,8	1,98	10,00
125	2,08	2,33	12,02
150	2,28	2,48	8,77
177	2,36	2,6	10,17
200	2,18	2,50	14,68
225	2,05	2,35	14,63
250	1,72	1,97	14,53
275	1,33	1,42	6,77
300	0,94	1,08	14,89
325	0,54	0,61	12,96

Tabla 9. Correlación entre resultados experimentales y numéricos para perfil de desplazamientos cuando una carga de 3000 N es aplicada en placas con refuerzos laterales curados a 177°C.

Posición , x (mm)	LC _{EXPERIMENTAL}	LC _{NUMÉRICO}	E _{APROXIMACIÓN} (%)
25	0,5	0,53	6,00
50	0,76	0,79	3,95
75	0,95	1,07	12,63
100	1,37	1,47	7,30
125	1,59	1,7	6,92
150	1,74	1,87	7,47
177	1,8	1,93	7,22
200	1,66	1,89	13,85
225	1,55	1,68	8,39
250	1,31	1,46	11,45
275	0,93	1,06	13,98
300	0,67	0,77	14,92
325	0,47	0,52	10,64

A partir de los resultados presentados en la Figura 13 se puede concluir que la presencia de tensiones térmicas residuales afecta el valor de los desplazamientos que se originan fuera del plano cuando la carga aplicada es aproximadamente 10 veces el valor de la carga crítica de pandeo lineal. Al analizar los desplazamientos máximos ocurridos durante el ensayo, se observa que, para una carga de 3000 N, las placas del tipo “LC” presentan desplazamientos menores que los desplazamientos que ocurren en placas del tipo “LB”, llegando a ser esta reducción de más del 20 % en el centro de la placa. Es importante puntualizar que la Figura 13 presenta resultados experimentales obtenidos a partir del procesamiento de las imágenes que son capturadas con la topogrametría durante la ejecución del ensayo. Una de las características de este procedimiento es que requiere la delimitación del área a medir, que para esta investigación se determinó entre los 25 y 325 mm de ancho y una altura de 177 mm, tomando como referencia el borde inferior izquierdo de la placa como origen del sistema de referencia. La selección del área de interés se realizó marcando sobre la superficie de la placa el área máxima que el equipo utilizado permite. Los perfiles fueron trazados a una altura de 177 mm debido a que es en el centro de la placa donde se esperan los mayores desplazamientos transversales. A partir de los resultados mostrados en la Figura 13 se puede apreciar de que a pesar de que se muestra una tendencia a la simetría de los desplazamientos transversales (lo cual es de esperar

por las condiciones de borde aplicadas), los resultados no son perfectamente simétricos, debido a las condiciones iniciales de cada placa, así como a posibles inexactitudes a la hora de generar las condiciones de apoyo en el marco creado para este fin. Las Tablas 8 y 9 demuestran que en los dos grupos de placas estudiadas se presentó una correlación adecuada entre resultados numéricos y experimentales, obteniéndose errores de aproximación inferiores al 15%.

La variación del desplazamiento transversal en función de la carga de compresión fue analizada a partir de los perfiles trazados con el resultado de la simulación numérica para placas con y sin tensión residual cuando una carga de 4000 N y 6000 N es aplicada. Estos resultados son contrastados con los resultados experimentales obtenidos como los valores promedios de todas las placas estudiadas y son presentados en las Figuras 14 y 15. En estas figuras se observa que para ambos grupos de placas, cuando el valor de la carga aumenta, los desplazamientos se incrementan de forma no lineal. Para placas sin tensión residual, la diferencia observada entre los resultados numéricos y experimentales es menor a 5% para cargas de 4000 N y alcanza una diferencia de aproximadamente 6% para cargas de 6000 N. En el caso de placas con tensión residual térmica, los valores medios de los desplazamientos obtenidos experimentalmente se ajustan satisfactoriamente al modelo numérico, ya que se presenta un error máximo de aproximadamente 5%.

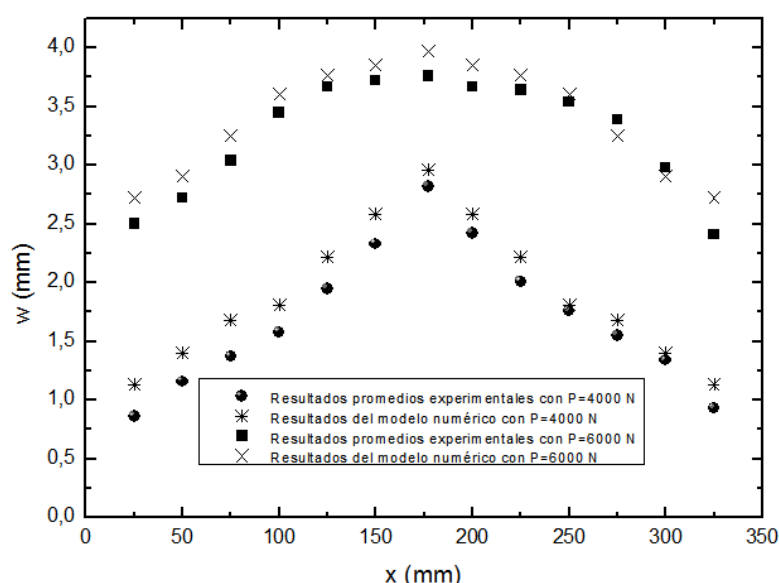


Figura 14. Variación de los desplazamientos transversales en función de la carga aplicada para placas sin tensiones residuales (x es el ancho de la placa y w es el desplazamiento en mm).

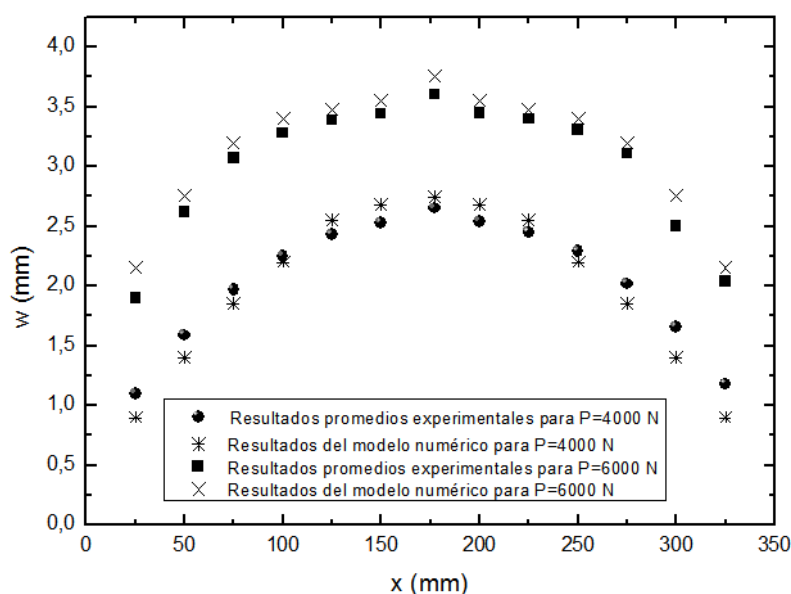


Figura 15. Variación de los desplazamientos transversales en función de la carga aplicada para placas con tensiones residuales (x es el ancho de la placa y w es el desplazamiento en mm).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un procedimiento experimental para analizar la influencia de las tensiones térmicas residuales en el pandeo de placas con refuerzos laterales. Los resultados obtenidos demuestran que al inducir un campo de temperatura uniforme durante el proceso de

fabricación de laminados compuestos, no solo se afecta el valor de la carga crítica de pandeo sino también los máximos desplazamientos que ocurren en el sentido transversal de los mismos así como las formas modales características. En el caso específico de los valores de carga obtenidos cuando el material se encuentra en régimen lineal, estos

valores son compatibles a los resultados obtenidos por otros autores en investigaciones anteriores demostrando que es posible aprovechar la presencia de estas tensiones para mejorar el desempeño del compuesto independientemente del tipo de refuerzo utilizado. En cuanto a la asimetría presentada en los modos de pandeo al inducir las tensiones térmicas residuales, ella pudiera estar asociada a la inclusión del problema térmico en el modelo numérico, en el cual se somete la placa sin restricciones de apoyo y sin esfuerzo mecánico a un campo de temperatura, el cual genera una fuente adicional de no linealidad, no obstante, este aspecto aún requiere de un profundo estudio que se escape del alcance de los resultados aquí presentados.

Los resultados obtenidos en la fase de post-pandeo demuestran que al aumentar la temperatura de cura se genera un aumento de la rigidez de la placa, poniéndose en evidencia que en la medida que aumenta la temperatura el material se endurece de manera no lineal. Resultados similares son encontrados en la bibliografía técnica consultada y permiten confirmar lo ya expuesto por trabajos anteriores en los cuales se plantea la posibilidad de utilizar esta información en la búsqueda de la temperatura adecuada de procesamiento del material con el objetivo de reducir la falla por pandeo que con frecuencia ocurre en este tipo de material.

Los resultados experimentales se han comparado con los obtenidos por medio de un modelo numérico. El modelo utilizado representó de manera adecuada las condiciones reales de ensayo presentando un margen de error menor a 11% para placas sin tensiones térmicas residuales y de aproximadamente 8% para placas con tensiones residuales térmicas, lo cual permite concluir que el modelo seleccionado se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales obtenidos con la técnica óptica de topogrametría.

En cuanto a la metodología experimental utilizada cabe resaltar que el empleo de la topogrametría resultó una eficiente herramienta en el estudio del comportamiento de las placas analizadas. La total ausencia de contacto entre el sistema de medición y la superficie medida, evita alteraciones indeseables en la lectura de los desplazamientos y permite obtener de manera rápida y confiable los desplazamientos en una gran cantidad de puntos localizados en toda la superficie de la placa, la

captura simultánea de numerosos mapas de fases y su procesamiento permite reducir posibles fuentes de error generadas por las imperfecciones iniciales que las placas poseen.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Militar Nueva Granada, al centro nacional de investigaciones CNPq de Brasil y a la Fundación de Apoyo a la investigación del estado de Sao Paulo, FAPESP el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Parlevliet P.P., Bersee H.E.N., Beukers A. Residual stresses in thermoplastic composites—A study of the literature—Part I: Formation of residual stresses. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (2006) pp. 1847-1857
- [2]. Gascoigne H.E. Residual surface stresses in laminated cross-ply fiber-epoxy composite materials. *Exp Mech*, 34 (1994), pp. 27-36
- [3]. Hosseini-Toudeshky H., Mohammadi B. Thermal residual stresses effects on fatigue crack growth of repaired panels bounded with various composite materials *Compos Struct*, 89 (2009), pp. 216-223
- [4]. Ersoy N., Vardar O. Measurement of residual stresses in layered composites by compliance method. *J Compos Mater*, 34 (2000), pp. 575-598
- [5]. Kim J.W., Lee J.H., Kim H.G., Kim H.S., Lee D.G. Reduction of residual stresses in thick-walled composite cylinders by smart cure cycle with cooling and reheating. *Compos Struct*, 75 (2006), pp. 261-266
- [6]. Kim H.S., Yoo S.H., Chang S.H. In situ monitoring of the strain evolution and curing reaction of composite laminates to reduce the thermal residual stress using FBG sensor and dielectrometry. *Compos Part B: Eng*, 44 (1) (2013), pp. 446-452
- [7]. Shokrieh M.M., Daneshvar A., Akbari S. Reduction of thermal residual stresses of laminated polymer composites by addition of carbon nanotubes. *Materials and Design*, 53 (2014) pp (209-216)
- [8]. Almeida S.F.M., Hansen, J.S. Natural frequencies of composites plates with tailored thermal residual-stresses. *International Journal of Solids and Structures*, (1999), v.36, n.23, p.3517-3539.
- [9]. Almeida S.F.M., Hansen, J.S. Buckling of composite of plates with damage and thermal

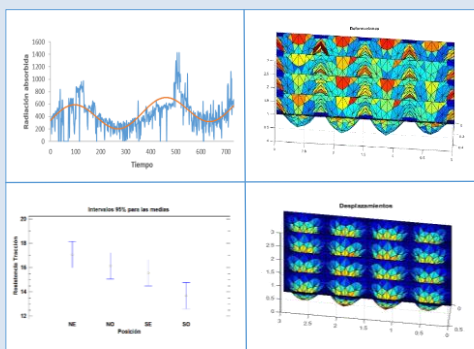
- residual stresses. IAAA Journal, (2002), v.40, n.2, p.340-345.
- [10]. Sánchez M.L., Carrillo J., Almeida S.F.M. Effect of thermal residual stresses on buckling and post-buckling properties of laminated composites perimetally reinforced. Latin American Journal of Solids and Structures 13 (2016) pp 435-455.
 - [11]. Sánchez M.L., Almeida S.F.M. Comportamiento Mecánico de Placas Compuestas Bajo el Efecto de Tensiones Térmicas Residuales. Revista Colombiana de Materiales N.5 (2013). pp. 61-66
 - [12]. Besednjak A. Materiales Compuestos. Procesos de Fabricación de Embarcaciones. Universidad Politécnica de Cataluña, (2005), 193 pp.
 - [13]. Fantin A.V. Medição de formas livres tridimensionais por topogrametria. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (1999), 99 pp.
 - [14]. Abaqus 6.12 Analysis User's Manual Volume II: Prescribed Conditions, Constraints & Interactions, © Dassault Systèmes, (2011), Vol II, pp.1349.
 - [15]. Cidoncha M.G., Martínez M.E., Martínez J., Pérez S. El Libro de Catia V5.módulos Part Design, Wireframe & Surface Design, Assembly, Design y Drafting. Editorial Tebar S.L., Madrid, (2007), 542 p.
 - [16]. Foldager J. P., Hansen J. S., Olhof N. Optimization of the buckling load for composite structures taking thermal effects into account. Struct Multidisc Optim 21 ,(2001), Springer-Verlag pp 14-31.
 - [17]. Nunes F.M., Almeida S.F.M. Post buckling analysis of composite material plates in the presence of thermal residual stresses. Proceeding of 18th International Congress of Mechanical Engineering, (2005), 8p.
 - [18]. Dey T., Ramachandra L.S. Buckling and postbuckling response of sandwich panels under non-uniform mechanical edge loadings. Composites Part B: Engineering, (2014), Volume 60, p. 537–545.
 - [19]. Novoselac S., Ergić T., Baličević P. Linear and Nonlinear Buckling and Postbuckling Analysis of a Bar with the Influence of Imperfections. Tehnički vjesnik, (2012), v 19, No. 3, p. 695-701.

MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO NATURAL DE UN MATERIAL POLIMÉRICO UTILIZABLE COMO CUBIERTA DE INVERNADEROS

E. Garzón^{1*}, I. Ma. Ortiz², J. Castillo³, A. Rojano³, P. J. Sánchez-Soto⁴

1: Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería, La Cañada de San Urbano, 04120-Almería, Spain. 2: Departamento de Matemáticas, Universidad de Almería, La Cañada de San Urbano, 04120-Almería, Spain. 3: Universidad Autónoma de Chapingo, Km 38.5 Carretera México-Texcoco. Chapingo, México. 4: Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, c/ Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja, Parque Científico y Tecnológico Cartuja'93, 41092-Sevilla, Spain.

*email: egarzon@ual.es



RESUMEN

Se presenta un procedimiento para la determinación del envejecimiento de un material polimérico utilizado como cubierta de invernaderos. Se llevó a cabo un seguimiento continuo de la radiación fotosintéticamente activa (PAR) y de la radiación global durante tres campañas. Igualmente, se tomaron muestras de diferentes zonas de la cubierta, que se han roto a tracción. Se deduce una vida útil del material polimérico de dos años, siendo radiación PAR media transmitida del 37,44%. Sin embargo, la radiación global absorbida fue de 36,29%. Igualmente, se ha verificado que la elongación a la rotura está por encima del 500%. Este alto valor se debe a que el polímero está muy degradado. También se observó que la zona donde se ha tomado la muestra influye tanto en la resistencia a tracción como en la elongación en el punto de fluencia. Los ensayos han sido de utilidad para desarrollar un procedimiento de modelización basado en el método de mínimos cuadrados para el ajuste de los datos. El modelo propuesto presenta utilidad para el diseño de cubiertas para invernaderos y permite así predecir el grado de deterioro del material polimérico en un instante determinado, alertando también de la necesidad de renovación del mismo. De este modo, las simulaciones numéricas con elementos finitos pueden representar de forma adecuada el comportamiento mecánico de las cubiertas. Se comprobó que el comportamiento de la cubierta está en la zona plástica del material.

Palabras Clave: envejecimiento, radiométrico, mecánico, plástico.

MODELLIZATION OF THE PROCESS OF NATURAL AGING OF A POLYMER MATERIAL APPLIED FOR GREENHOUSE COVERS

ABSTRACT

It is presented a procedure to determine the aging of greenhouse cover materials constituted by a polymer material. For this purpose, it is performed a continued monitoring of the photosynthetically active radiation (PAR) and the global radiation during three campaigns. It has been studied in this research samples taken at different zones of the cover, after breakage using mechanical traction. It is deduced a useful life of the polymer of two years, being the average transmitted PAR of 37.44%. However, the absorbed global radiation is determined a value of 36.29%. Furthermore, the elongation to the breakage is above of 500%. This high value is associated to an intense degradation of the polymer material. At the same time, the zone where the sample was taken seems to influence both the strength of mechanical traction and the elongation at the fluence point. The designed tests have been useful to develop a modellization procedure based on the minimum squared method for the adjustment of the data. The proposed model can be used for the design of greenhouse covers and thus allows predict the degree of deterioration of the polymer material at every moment. It is also interesting to keep watch of the need of removing it. The numerical simulations using the finite elements method can represent adequately the mechanical behavior of the cover material. It is been also deduced in this research that the behavior of the covers is at the plastic zone of material.

Key words: aging, radiometric, mechanical, film.

1. INTRODUCCIÓN

Existe una dura competencia en los mercados internacionales que ha empujado, desde hace ya varias décadas, a una modernización en el sector agrícola. En este contexto surgió el invernadero, pieza fundamental de la agricultura protegida: una construcción agrícola que permite crear un entorno óptimo para el desarrollo de la planta. Su importancia radica en su capacidad de producción en zonas donde las condiciones climáticas externas o épocas del año no son favorables para los cultivos [1-4]. De las partes que integran al invernadero, la cubierta es esencial, ya que permite crear un microclima en el interior y, por ende, los resultados obtenidos en los cultivos dependerán de ella. Actualmente, tiene más uso el material polimérico polietileno de baja densidad (LDPE), empleado de manera muy amplia como material de cubierta en invernaderos, ya que posee varias características que lo hace adecuado para este fin: una buena transmisión de luz al ser transparente, buena resistencia mecánica, flexibilidad y, sobre todo, su bajo coste [5].

El problema que presenta este tipo de material polimérico es su corta vida útil, ya que se encuentra expuesto a factores ambientales (viento, radiación solar, humedad, temperatura) que degradan de manera progresiva sus propiedades mecánicas, ópticas y térmicas [6]. Por tal motivo, se realiza una constante investigación en las cubiertas con el fin de hacer un uso más eficiente y lograr una vida útil más larga con el desarrollo de metodologías para estudiar su comportamiento mecánico y los factores de degradación a los que está influenciada [5, 7]. Las características mecánicas de los materiales poliméricos y plásticos, en general, dependen tanto de los factores intrínsecos (tipo de materia prima) como de las condiciones de su transformación en lámina [8], siendo las propiedades más relevantes: resistencia a la tracción, al rasgado y al impacto [4, 9]. La primera valora la capacidad del polímero para soportar este tipo de esfuerzos, siendo importante durante su montaje en el invernadero y para resistir fuertes vientos. La segunda es relevante para evitar desgarros por cortes accidentales y, por último, la tercera es de vital importancia para resistir el granizo y el viento [10, 11].

Se entiende por duración de un polímero agrícola el

tiempo de vida útil durante el que conserva, al menos, el 50 % de sus propiedades mecánicas iniciales [12]. Como se ha mencionado anteriormente, la exposición de los materiales de cubierta al medio ambiente hace que se degraden sus propiedades de forma acelerada. Muchos estudios previos se han centrado en la degradación de películas de LDPE [13, 14]. Se ha encontrado que el clima de la región, el diseño del invernadero, el microclima interior, el uso de agroquímicos y la contaminación ambiental de la zona pueden afectar severamente la vida útil del material. La combinación de varios de estos parámetros puede dar lugar a un aumento de las tasas de degradación [15]. Sin embargo, el mecanismo de degradación aún no está bien estudiado [3].

Los daños mecánicos producidos en los plásticos de invernaderos son, a menudo, causados por tormentas y grandes nevadas y estas cargas normalmente no son tenidas en cuenta [1]. Los factores de carga más importantes considerados en el cálculo de las acciones para invernaderos incluyen: viento y nieve, las debidas al granizo, debidas al cultivo y a los equipos, cargas de servicio y combinaciones de las mismas. Los materiales de cubierta se ven afectados de dos formas [4, 7]: la primera, en la cual las cargas son soportadas directamente por el material de cubierta, actuando como componente estructural de soporte de carga. La carga de granizo puede ser relacionada con la resistencia al impacto del material; las de nieve y viento pueden ser relacionadas con la curvatura, la cizalla, el desgarró, y las propiedades extensibles con el comportamiento dinámico del material. La segunda forma, indirectamente, en la cual las cargas son transferidas mediante el material de cubierta a la estructura a través del desarrollo de mecanismos de soporte de carga y redistribución. Las circunstancias de la instalación del material de cubierta pueden afectar significativamente a la carga, la cual es finalmente transferida al sistema de componentes estructurales del invernadero. El comportamiento mecánico de los materiales de cubierta para invernaderos, puede ser valorado mediante el conocimiento de métodos de ensayos convencionales y específicos para su uso [4, 7, 8].

A pesar de que existen diferencias funcionales importantes, los métodos de ensayo usados para plástico en general se usan también para cubiertas de invernadero. Los métodos estándar establecidos

para la medida de las propiedades mecánicas tienen la intención de evaluar y conocer el comportamiento mecánico de los materiales durante largos y cortos periodos de tiempo. Para este fin, han sido propuestas pruebas cortas y largas [4, 7]. La mayoría de las normas disponibles hoy en día para la medida de las propiedades mecánicas de los materiales usados como cubierta de invernadero afectan a los correspondientes materiales genéricos sin ningún requerimiento específico. Esto incluye normas ASTM, ISO, BS y DIN. Asimismo, los invernaderos deben estar cubiertos con un material con capacidad de transmitir la luz que proporciona la energía esencial para el crecimiento vegetativo mediante la fotosíntesis [16]. Este proceso solo avanzará con luz visible o radiación fotosintéticamente activa (PAR) en la banda de frecuencias 400 a 700 μm . Por otra parte, en el desarrollo de la clorofila es imprescindible la radiación de 600 a 690 μm (rojo-naranja). La radiación de 430 a 500 μm (azul-violeta) actúa como medio desviador y las radiaciones infrarrojas superiores a 760 μm aportan el calor necesario [17, 18, 19]. Por tanto, un aumento en la degradación del polímero producirá una disminución de la radiación que llega al cultivo. Teniendo en cuenta que la productividad está íntimamente relacionada con la cantidad de luz que llega, una pequeña reducción de la luz disponible causa una disminución de la producción [20]. En consecuencia, la transmisión de la radiación solar del invernadero debe ser optimizada [1].

La transmisión de radiación a través de un material de recubrimiento se ve afectada por varios factores, incluyendo: tipo de material, deposición de polvo, cambios en el color por envejecimiento, ubicación y ángulo de incidencia de la radiación y otros, como la presencia de gotas de agua en la superficie interior de los materiales. Por ejemplo, la transmitancia de los materiales de cubierta puede ser muy reducida por la presencia de agua condensada [21-26]. El material de cubierta perfecto, además de tener buenas propiedades aislantes, debería permitir el 100% de la transmisibilidad en el rango PAR [27], lo que es inalcanzable. Las características de transmisibilidad a radiación PAR varía según el tipo de radiación, directa o difusa.

Asimismo, el comportamiento mecánico de láminas de polietileno de baja densidad (LDPE) en diversas

combinaciones de tensión y presión uniformes se puede investigar experimental y numéricamente utilizando el método de elementos finitos. Las propiedades de los materiales utilizados en los modelos numéricos (módulo de elasticidad, límite de elasticidad) se basan en mediciones de las características mecánicas correspondientes de muestras de películas de LDPE, obtenidas en el laboratorio a través de métodos normalizados. Las comparaciones se llevan a cabo entre el análisis numérico y los resultados experimentales obtenidos mediante un procedimiento normalizado. En general, existe escasa información sobre el comportamiento mecánico del LDPE en condiciones de ser usado como cubierta de invernadero [28]. Se han realizado diversas investigaciones experimentales para medir parámetros importantes para caracterizar dicho comportamiento [29], pero para entender la falla o rotura se necesita forzosamente medir las deformaciones y esfuerzos del material y su localización dentro del mismo. Dicha tarea es muy complicada de realizar de forma experimental, ya que se necesitan construir maquetas del invernadero, gran cantidad de sensores y túneles de viento para generar las condiciones de carga apropiadas, lo cual lleva a grandes costes de experimentación. Ante esto se buscan alternativas a la obtención de los esfuerzos y deformaciones. Una de las alternativas más utilizadas es la de simulación numérica esfuerzo-deformación, ya que en las últimas décadas el uso de ordenadores ha creado un terreno fértil para el desarrollo de modelos matemáticos de simulación con diferentes métodos, tales como elementos finitos y otros [30-34]. El método de elementos finitos es el más usado, ya que presenta mejor versatilidad en este tipo de problemas.

La simulación numérica requiere de la caracterización de propiedades mecánicas del material. Estos datos son imprescindibles para la simulación, generalmente obtenidos en pruebas de laboratorio llevadas a cabo bajo ensayos estandarizados [8, 35]. La más común de ellas es la norma ASTM D882 [36] o su equivalente ISO 527-3 [37], adecuada para películas de menos de 0.25 mm de espesor y con probetas de anchura constante [38]. En este sentido, Wald et al. [39] realizaron simulaciones con elementos finitos para poder calcular el módulo de elasticidad de películas

poliméricas de forma semi-analítica, donde combinaba la simulación numérica con pruebas experimentales. Por otra parte, otros autores [28, 29] llevaron a cabo simulaciones numéricas de cubiertas plásticas y las compararon con datos obtenidos experimentalmente, obteniendo resultados favorables.

En función de lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se ha considerado necesario tanto evaluar la transmisividad de un material polimérico a lo largo del tiempo como estudiar el ajuste a un modelo matemático de la transmisión de la radiación solar en función de dicho parámetro, además de evaluar cómo varían las propiedades mecánicas con la posición de la muestra en la estructura de un invernadero. De este modo, se consigue realizar una modelización del comportamiento mecánico mediante elementos finitos, en diferentes períodos de vida útil del polímero y se pueden realizar deducciones de interés aplicado en este tipo de estudios.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

El ensayo se realizó en un invernadero de cubierta plana de tres metros de altura, situado en el término municipal de Almería (España), con orientación de su eje longitudinal Este-Oeste y con soportes interiores y laterales de acero galvanizado de 3,25

cm de diámetro, con 3 m de separación entre sí. Las dimensiones de la nave son de 45 m de largo por 12 m de ancho, lo que supone una superficie total invernada de 540 m² (Fig. 1).

Se colocó una lámina de un material plástico de tipo LDPE obtenido por extrusión, de color blanco y de 880 galgas de espesor. Para simular la degradación del plástico en condiciones de campo se han aplicado tratamientos con sustancias químicas empleadas como pesticidas en cultivos de invernadero, como permetrina y metansodio, cada 15 días.

En el interior del invernadero se colocaron dos sensores de temperatura y uno de humedad distribuidos de forma simétrica, tal y como se muestra en la figura 1. Existe una estación meteorológica exterior con sensores de radiación PAR y global a diferentes alturas, de las que se han tomado las medidas para dos metros, que tiene aproximadamente la altura de los sensores en el interior del invernadero. Igualmente, en el interior y debajo de cada plástico se ha colocado un sensor de radiación PAR y un piranómetro para medir la radiación global. Los sensores se colocaron en la banda sur del invernadero debido a que recibe mayor radiación directa.

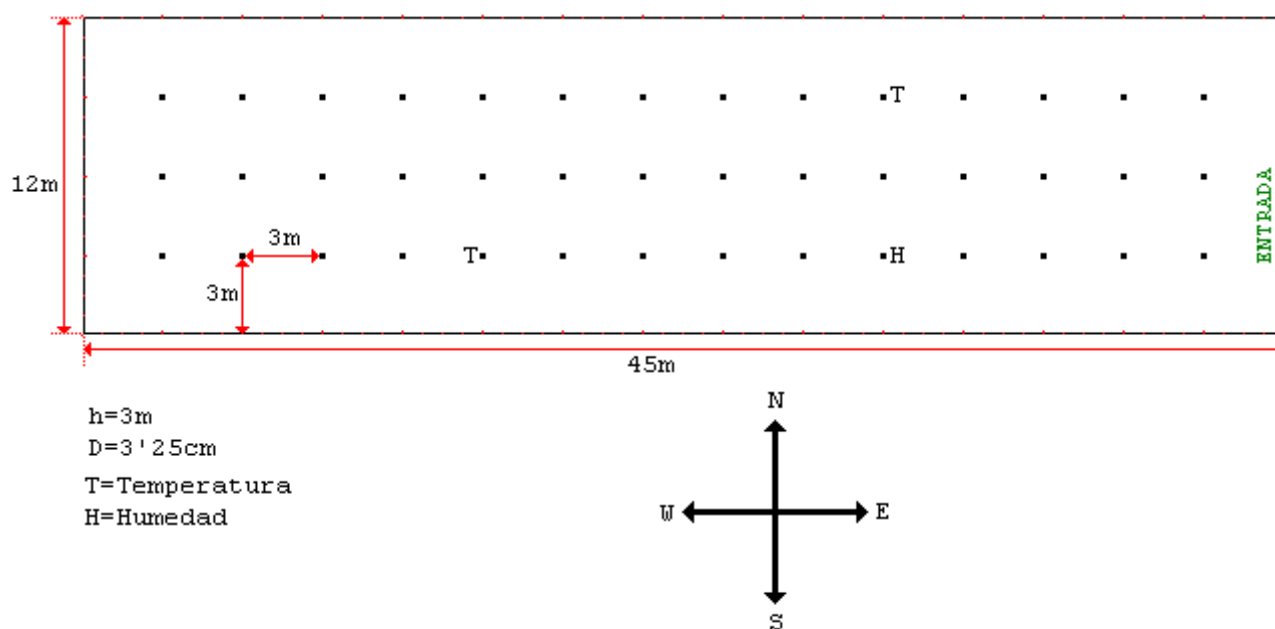


Figura 1. Esquema de la instalación y distribución de los sensores.

Todos los datos de los sensores son conducidos hasta una unidad central de recogida y proceso de datos donde se van almacenando en ordenador. Este está dotado de una tarjeta de adquisición de datos, que toma una medida cada diez segundos, teniendo una capacidad para almacenar datos durante diez días. Estos datos se recogen periódicamente y se filtran con un programa informático para eliminar posibles distorsiones en las medidas.

Debido a la gran cantidad de suciedad acumulada en la cubierta de los plásticos, durante el ensayo, se procedió a la limpieza el 1 de mayo. Los propios sensores se limpiaron el 2 de junio del mismo año.

Para analizar la pérdida de transmisividad del polímero comparamos los datos de la estación meteorológica exterior con los datos obtenidos en el interior del invernadero, obteniéndose así curvas que reflejan en tanto por ciento la pérdida de transmisividad. El análisis estadístico de este parámetro se hizo a través de un análisis de la varianza y las medias se compararon con el test de mínimas diferencias significativas (MDS).

2.1 Ajuste de la radiación PAR y Global absorbida a un modelo matemático. Modelo basado en el método de aproximación por mínimos cuadrados

Para el cálculo de este modelo se parte de dos hipótesis fundamentales. La primera es que la absorción de cualquier plástico aumenta con el tiempo como resultado de su envejecimiento, y la segunda, que esta absorción depende de la época del año concreta, dado que la radiación está íntimamente ligada con la posición del sol y el ángulo de incidencia de los rayos solares [19], tal y como se muestra en la figura 2. En la estación de verano los días son más largos y el sol está muy elevado; sin embargo en invierno, como la duración del día es más corta, las radiaciones llegan más inclinadas a la superficie terrestre.

De estas dos hipótesis de trabajo, y de entre la gran multitud de combinaciones posibles, se busca una función que sea combinación de una función de tipo lineal y otra de tipo sinusoidal. La parte lineal representa el aumento de la absorción del polímero con el tiempo; la parte sinusoidal representa la dependencia de la absorción respecto al ángulo de

incidencia de los rayos solares, de modo que la absorción máxima se tendría en el solsticio de verano, y la mínima en el solsticio de invierno. Así, la función buscada debe ser de la siguiente forma:

$$f(t) = a \cdot t + b + c \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{365}\right) \quad (1)$$

$$t \in [0, 730]$$

Dónde t es el tiempo expresado en días, que varía entre $t=1$ y $t=730$ (el primer día en que se tomaron datos, en concreto en este caso es el 21 de marzo).

Para el cálculo se toma el periodo de dos años exactamente, con el fin de simplificar la función sinusoidal y tomar una de periodo de 365 días, por lo que se comienza el 21 de marzo y se acaba el mismo día (dos años más tarde). Como se empieza en el equinoccio de primavera esto implica unas condiciones tales que para el tiempo $t=1$ el seno del ángulo se anula en ese punto, y para el $t=365$ se anula de nuevo. Lo mismo ocurre para el 21 de septiembre $t=186$. Sin embargo, en el solsticio de verano y de invierno estos valores son máximos para el seno.

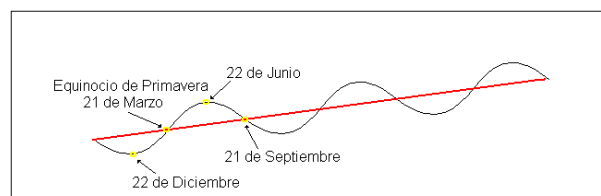


Figura 2. Esquema de la variación en la radiación absorbida por un polímero a lo largo del tiempo.

Si $h(t)$ es la función que nos da los datos de la radiación absorbida en el día t , para cierto tipo de cubierta de invernadero, el método de los mínimos cuadrados, nos conduce al siguiente sistema (PAR o Global):

$$\begin{aligned} \langle h(t) - f(t) / 1 \rangle &= 0 \\ \langle h(t) - f(t) / t \rangle &= 0 \\ \left\langle h(t) - f(t) / \sin\left(\frac{2\pi t}{365}\right) \right\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Donde $\langle \rangle$ representa el producto escalar discreto de las funciones definidas en los puntos $t=1, 2, \dots, 730$. Si se realizan los productos escalares de la ecuación 2 se llega al siguiente producto:

$$\begin{aligned} \sum_{t=1}^{731} \left[h(t) - a \cdot t - b - c \cdot \text{sen} \left(\frac{2\pi t}{365} \right) \right] \cdot 1 &= 0 \\ \sum_{t=1}^{731} \left[h(t) - a \cdot t - b - c \cdot \text{sen} \left(\frac{2\pi t}{365} \right) \right] t &= 0 \\ \sum_{t=1}^{731} \left[h(t) - a \cdot t - b - c \cdot \text{sen} \left(\frac{2\pi t}{365} \right) \right] \cdot \text{sen} \left(\frac{2\pi t}{365} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Este sistema lineal tiene una única solución (a, b, c) que nos proporciona la función $f(t)$ que mejor se ajusta por mínimos cuadrados a los valores de la radiación absorbida de cada día. La $f(t)$ se podrá utilizar para predecir el valor de la radiación según el material de cubierta de invernadero. Para medir la bondad del ajuste se utiliza el coeficiente de determinación R^2 .

2.2 Ensayos mecánicos

Para la determinación de las propiedades a tracción del polímero experimental, se han extraído diferentes muestras del film 40 meses después de la instalación del mismo. Las muestras se han tomado tal y como se muestran en la Figura 3. De un ancho de banda de dos metros, se han recortado muestras de 40x40 cm para su posterior estudio en el laboratorio.

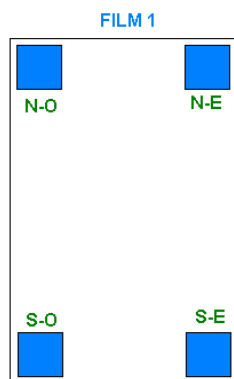


Figura 3. Esquema de la toma de muestras para el ensayo a tracción.

La estructura interna del polietileno varía en función de la orientación de las cadenas de etileno que lo componen, y al estar fabricado mediante el procedimiento de extrusión [20], posee diferentes propiedades mecánicas en su eje transversal y longitudinal. Por ello se deberían de haber anotado durante la toma de muestras la orientación de las mismas, pero al no haber sido tenido en cuenta

esto, se procederá a un análisis individual de cada muestra mediante un análisis estadístico de la varianza y un test de mínimas diferencias significativas (MDS).

Para el estudio de la resistencia a tracción, tal y como se indica en UNE-EN ISO 527-1 [40], se deben elaborar 5 probetas para cada muestra de polímero en cada una de las direcciones significativas de la misma. En cada una de las muestras se ha considerado un eje de coordenadas cartesiano, y se han tomado 5 muestras en la dirección del eje de ordenadas y 5 probetas en la dirección del eje de abscisas.

A partir de ahora, para nombrar las muestras del ensayo se denominarán con la siguiente nomenclatura: (nº de film: 1)-(posición relativa de la muestra en el invernadero: NW, NE, SW ó SE)-(dirección de corte de la probeta en cada muestra: x ó y).

La preparación de las probetas según UNE-EN ISO 527-3 [41] se ha troquelado de forma que los bordes queden lisos y sin entallas; utilizando una lupa de pocos aumentos para la verificación de la ausencia de entallas. Para el corte se ha utilizado una cuchilla para cortar las probetas en la forma requerida, y proporcionar bordes rectos, limpios y sin imperfecciones visibles. Para recortar las probetas se han utilizado plantillas dibujadas según las dimensiones indicadas en el ensayo correspondiente.

El espesor de las probetas tal y como indica UNE-EN ISO 521-1 [40], se ha medido mediante un micrómetro con una precisión de 0,01 mm, y la anchura mediante un calibre con una precisión de 0,05. Se deben medir tanto la anchura b , con una aproximación de 0,1 mm, como el espesor h , con una aproximación de 0,02 mm, en el centro de cada probeta y a 5 mm por cada extremidad de la longitud de referencia. Se registran los valores máximos y mínimos para la anchura y el espesor de cada probeta, así como las medias aritméticas, que se deben utilizar en los cálculos.

La probeta se coloca en las mordazas, teniendo cuidado de alinear el eje longitudinal de cada probeta con el eje de la máquina de ensayo. Se aprietan las mordazas uniformemente con el fin de evitar el menor deslizamiento de la probeta. La probeta no se debe someter a grandes preesfuerzos antes del ensayo. Tales preesfuerzos previos se

generan durante el cintrado de la probeta o son provocados por la presión de apriete de las mordazas.

Con el fin de obtener un mayor número de datos, se han sometido a las muestras a dos ensayos diferentes: en el primer ensayo a tracción se han calculado el esfuerzo máximo a tracción, el esfuerzo en el punto de fluencia, la elongación en el punto de fluencia y las curvas de esfuerzo-deformación de cada una de ellas; en el segundo ensayo se ha obtenido la elongación máxima en el punto de rotura.

Los esfuerzos (σ) se calculan sobre la base del área de la sección transversal inicial de la probeta:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Donde F es la fuerza medida correspondiente medida en Newton, σ es el valor del esfuerzo en tracción correspondiente expresado en megapascuales (MPa), y A es el área de la sección transversal inicial de la probeta, en milímetros cuadrados.

Las deformaciones (ε) se calculan sobre la base de la longitud de referencia de la probeta:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (5)$$
$$\varepsilon(\%) = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

Donde ε es el valor de la deformación unitaria correspondiente expresada como una relación sin dimensiones o en porcentaje; L_0 es la longitud de referencia de la probeta expresada en milímetros; ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia, en milímetros.

Se calculan las medias aritméticas de los resultados de ensayo, las desviaciones típicas y los intervalos de confianza al 95% de los valores medios, según el procedimiento operatorio dado en la norma ISO 2602 [42].

Para determinar la variabilidad espacial de las propiedades mecánicas de los plásticos, los resultados obtenidos por ambos ensayos han sido sometidos a un análisis estadístico de la varianza y un test de mínimas diferencias significativas (MDS), considerando dos posibles factores que

producen esta variabilidad en las propiedades mecánicas: el primero de ellos es la posición de la muestra dentro de invernadero (NW, NE, SW, SE), y el segundo factor, reseñado ya con anterioridad, es la orientación de las cadenas de etileno.

2.2.1 Ensayo de resistencia a tracción: curvas de esfuerzo-deformación, esfuerzo máximo, esfuerzo en el punto de fluencia y elongación en el punto de fluencia

Dado que la elongación del polietileno puede llegar hasta el 500% [4, 7] y que la carrera máxima de la máquina de ensayos disponible en la Universidad de Almería es reducida, en esta prueba no se ha calculado el esfuerzo en el punto de rotura ni la elongación en el punto de rotura.

La probeta utilizada es de tipo 2 tal y como indica UNE-EN ISO 527-3 [41], con una longitud total de 150 mm, una anchura de 25 mm, una distancia entre mordazas de 100 mm y una distancia entre marcas de 50 mm.

Las probetas han sido elaboradas según norma UNE-EN ISO 291 [43] en una atmósfera normalizada a “temperatura ambiente 25°C”, con un tiempo de acondicionamiento de al menos 4 horas.

La máquina utilizada para el ensayo es una HOUNSFIELD SERIE S, modelo H5KS-S, con las siguientes características conforme con la norma ISO 5893 [44] con un Medidor de fuerza Máxima: 500 N, Fuerza mínima: 0,5 Kgf, Resolución en fuerza: 1/320.000, Precisión en fuerza: $\pm 0.5\%$, Rango de muestreo de fuerza: 200Hz, Resolución en extensión: 0,001 mm, Precisión en extensión: $\pm 0,01$ mm, Precisión del sistema de velocidad: $\pm 0,05\%$.

El sistema de medida de la extensión se realiza mediante un encoder de precisión. La máquina está equipada con un servomotor de 500 W para la medida de la velocidad. Para la obtención de la curva de esfuerzo-deformación, la máquina está conectada a un computador, que registra todos los datos de fuerza y elongación y los representa conjuntamente para las 5 probetas de cada material. La velocidad de ensayo se ha ajustado a 500 mm/min.

2.2.2 Ensayo de elongación máxima en el punto de rotura

El siguiente ensayo se realizó en el Laboratorio de Control de Calidad de la Consejería de Transporte y Obras Públicas de la Junta de Andalucía.

Se ha utilizado una probeta en forma de altera dado que la elasticidad del material sobrepasa la capacidad de estiramiento de la máquina, la probeta utilizada según UNE-EN ISO 527-3 [41] es la tipo 5.

Se ha empleado una máquina electromecánica de 100 KN, marca IBERTEST, modelo ELIB-100/S. La máquina dispone de un equipo de medida y control digital de fuerza. La transmisión de la fuerza al equipo de medida se realiza mediante una célula de carga de 10 t. Para la escala más pequeña de funcionamiento (10 KN), la carga mínima es de 0,2 KN, y la resolución de la lectura de 0,01 KN.

Para medir la elongación, la máquina está provista de un dispositivo electrónico que mide la carrera total desde el momento del inicio del ensayo con un error de ± 1 mm. Las mordazas están dotadas de un sistema que ejerce mayor presión conforme aumenta la fuerza. La velocidad utilizada para la realización del ensayo es de 200 mm/min.

2.3 Simulación numérica del comportamiento mecánico

Para la simulación numérica se empleó el método del elemento finito que según Chapra and Canale [45] sigue una metodología general, independientemente del tipo de problema que se quiera resolver. En la figura 4 se muestra tal metodología.



Figura 4. Metodología para la implementación del método del elemento finito.

2.3.1 Pre-Proceso

2.3.1.1 Geometría y discretización

Para los fines de simulación solo se tomó en cuenta una sección de la geometría total, debido al alto coste de computación que representaría simular el invernadero completo. Dicha sección se presenta en la figura 5. Se observan los perfiles de la estructura y alambres internos para protección contra el viento.

Se realizó el mallado de la geometría para su posterior análisis con el método del elemento finito. El mallado se presenta en la figura 6 y solo se representa la parte del plástico y en él se obtuvieron 3418 nodos usando 10814 elementos. Estos números se consideraron los óptimos en la relación: elementos-precisión.

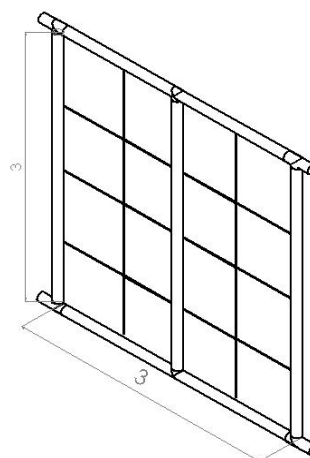


Figura 5. Sección del invernadero para el análisis.

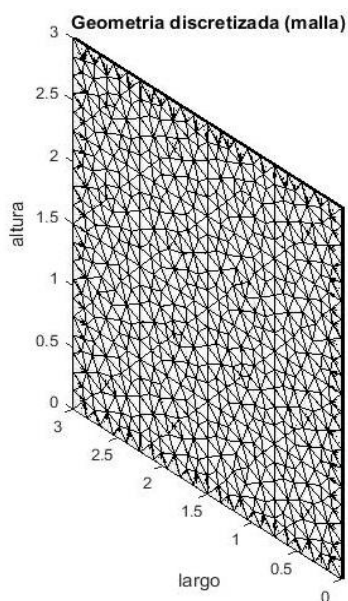


Figura 6. Geometría discretizada.

2.3.1.2 Ecuación de gobierno y discretización

En el análisis esfuerzo-deformación, el problema es determinar el desplazamiento que satisfaga las ecuaciones de equilibrio. Los esfuerzos están relacionados con las deformaciones que, a su vez, están relacionados con los desplazamientos, $\sigma(\epsilon(u))$. Esto conduce a resolver ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden. A la solución de tales ecuaciones se le conoce como solución exacta; tales soluciones exactas existen para geometrías y condiciones de carga extremadamente simples, para geometrías complejas y condiciones de frontera y de carga en general, la obtención de tales soluciones es una tarea casi imposible y se recurre a métodos numéricos para encontrar una solución aproximada [46].

El comportamiento del plástico se asume que es elástico lineal. Esto se hace con el fin de simplificar la ecuación de gobierno. Briassoulis [28]; Briassoulis and Schettini, [29], realizaron simulaciones en sus investigaciones para la cubierta de invernaderos suponiendo este comportamiento y llegaron a resultados satisfactorios respecto a sus datos experimentales. Entonces, asumiendo este comportamiento la ecuación de gobierno es la siguiente:

$$\frac{E}{2(1+\nu)} \left[\nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{1-2\nu} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] + \mathbf{b} = 0 \quad (6)$$

Donde E es el módulo de elasticidad, ν es el coeficiente de Poisson, $\mathbf{u}$ son los desplazamientos y $\mathbf{b}$ las fuerzas externas que actúan sobre el cuerpo. Esta ecuación se obtiene combinando las ecuaciones constitutivas, ecuaciones de equilibrio y el tensor de esfuerzos.

Para implementar el método del elemento finito se necesita discretizar la ecuación de gobierno ([47]). Se utilizó la formulación de los residuos pesados para lograrlo. Se expresa el problema físico en uno puramente matemático, se sustituye el valor exacto por el aproximado y se obtiene un residuo debido al error, se multiplica la función por una función de peso y se integra para minimizar el error. La elección de la función de peso da a este método variantes, generalmente se selecciona la misma función de aproximación. A este método se le conoce como la formulación de Galerkin y la ecuación discretizada queda de la siguiente forma:

$$\int_V \sigma^T \epsilon dV - \int_V \mathbf{u}^T \mathbf{f} dV - \int_S \mathbf{u}^T \mathbf{T} dS = 0 \quad (7)$$

Donde σ representa las tensiones, ϵ son las deformaciones, $\mathbf{f}$ representa las fuerzas de cuerpo y $\mathbf{T}$ son las fuerzas que actúan en la superficie.

Sustituyendo las funciones de interpolación para los esfuerzos y las deformaciones se llega a un sistema de ecuaciones simultáneas.

2.3.1.3 Condiciones de frontera y cargas

Las condiciones de frontera son de suma importancia, ya que de ellas dependerá en gran parte el resultado de la simulación. En este caso, la sección que se analizó se consideró como si el plástico estuviera fijo en toda la frontera y los alambres en el interior también se tomaron en consideración como restricciones. Cabe señalar que los alambres sufren también desplazamientos, aún no en la misma medida que el plástico, pero al no contar con datos experimentales sobre ello, se tomaron como restricciones sin libertad. Para las cargas se tomaron magnitudes de presiones distintas con el fin de ejemplificar el comportamiento en distintas condiciones de cargas. Las cargas que se tomaron fueron: 1 kPa, 2 kPa, 3 kPa, 4 kPa y 5 kPa.

2.3.2. Proceso

2.3.2.1 Selección de las funciones de interpolación

La selección de las funciones de interpolación es de suma importancia, ya que de estas dependerá la convergencia del método. Lo más común es seleccionar funciones lineales para asegurar la continuidad. De esta forma los desplazamientos son calculados de la siguiente forma:

$$u = \sum N_i a_i \quad (8)$$

Donde N es la función de aproximación y a representa los desplazamientos dentro del elemento.

2.3.2.2 Ensamble de la matriz de rigidez total y vector de fuerzas

Para poder representar el comportamiento del cuerpo en su totalidad, es necesario realizar el ensamble de las matrices de cada uno de los elementos. Esto se realiza con la información de conectividad de los elementos ([46]) y se representa de la siguiente manera:

$$K \leftarrow \sum_{\epsilon} k^{\epsilon} \quad (9)$$

Donde K es la matriz de rigidez global del cuerpo y k^{ϵ} es la matriz de rigidez del elemento.

De la misma forma se tiene que realizar el ensamble del vector de cargas global y se representa de forma análoga.

$$F \leftarrow \sum_{\epsilon} f^{\epsilon} \quad (10)$$

Donde F representa el vector de fuerzas global y f^{ϵ} representa el vector de fuerzas de cada elemento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Radiación

a) PAR

Se puede observar que la absorción media del polímero 1 fue del 37,44%. La figura 7 muestra la evolución de la radiación PAR desde el 1 de febrero del año 1 hasta el 30 de abril del año 3, tanto la recogida en el exterior (Rad PAR) como la registrada bajo el polímero 1 (RadPAR1).

En la figura 8 se presenta la radiación PAR absorbida (mediante pérdida por reflexión y absorción) para el polímero 1 a lo largo del tiempo. La figura 9 muestra el ajuste mediante una aproximación por el método de los mínimos cuadrados de los datos del porcentaje en tanto por ciento de radiación PAR absorbida por el polímero 1.

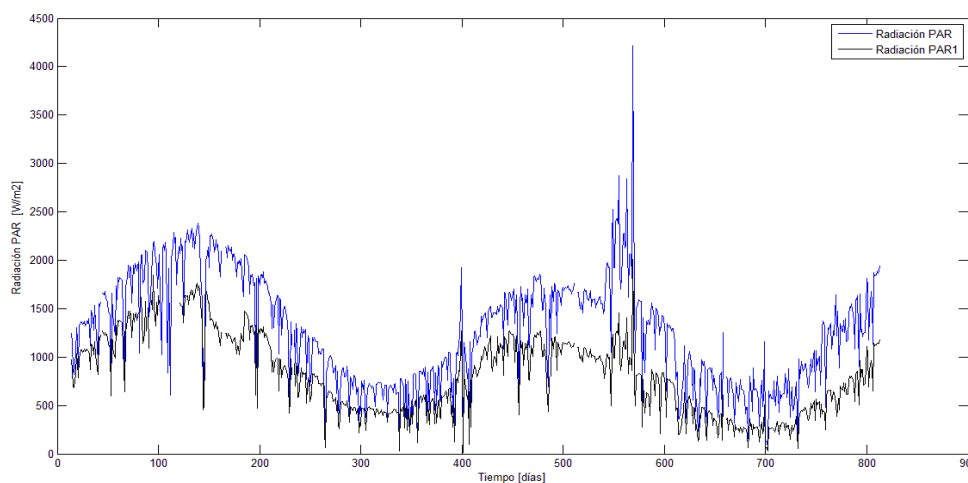


Figura 7. Radiación PAR (W/m²) recogida en el exterior en comparación con la del polímero 1 durante todo el tiempo de ensayo.

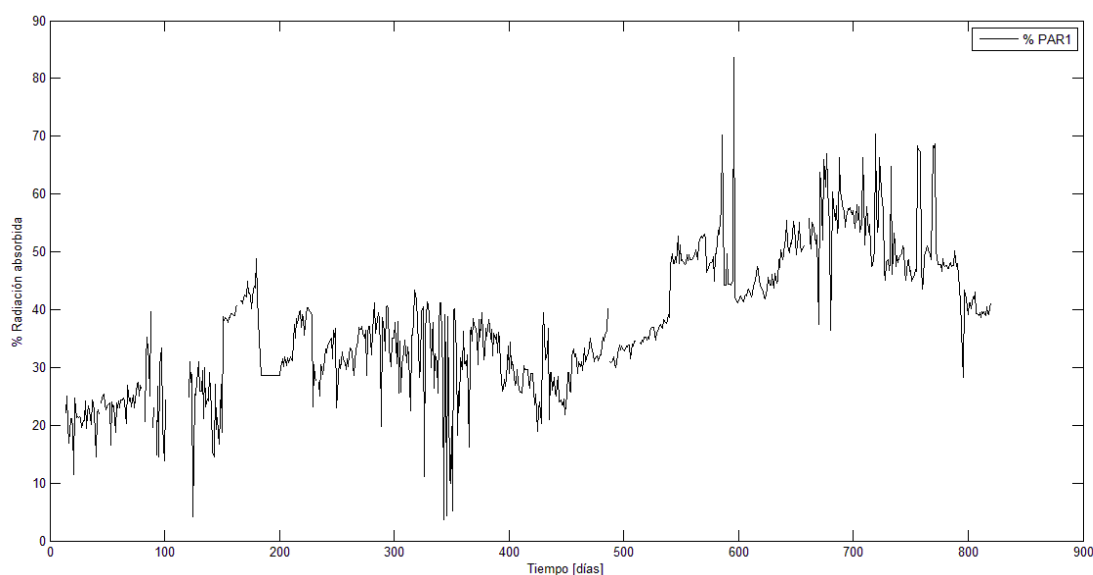
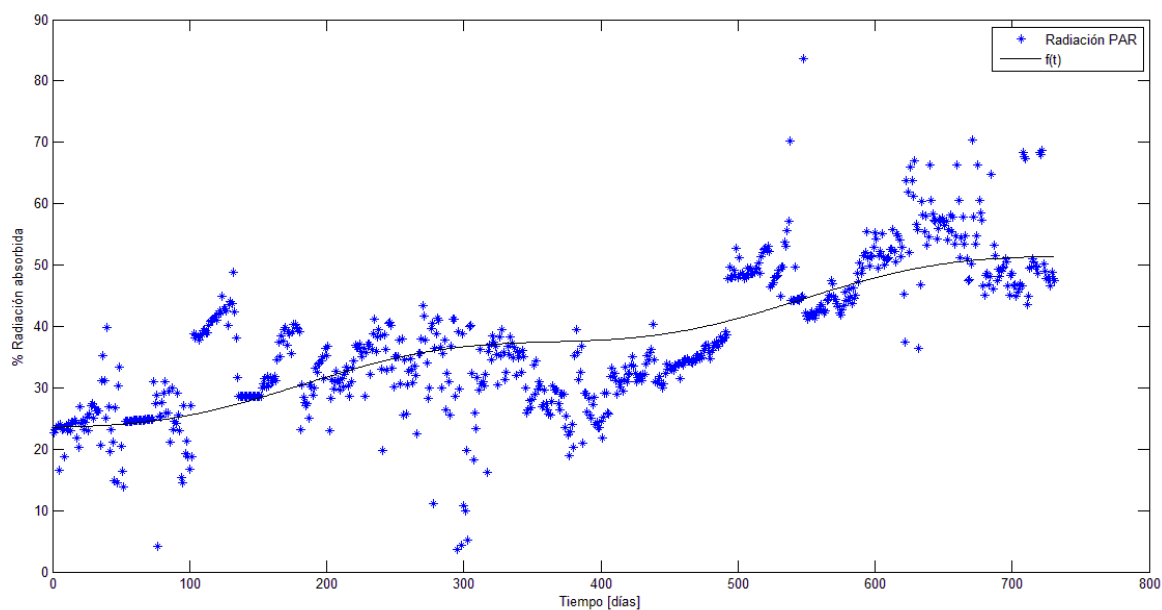


Figura 8. Porcentaje de radiación PAR absorbida en función del tiempo.



PLÁSTICO	ECUACIÓN	R ²
Polímero 1	$f(t) = 0,03818 \cdot t + 23,5531 - 1,863217 \cdot \text{sen}\left(\frac{2\pi}{365}\right)$	0,5636

Figura 9. Ajuste del % de radiación PAR absorbida por el polímero 1 mediante el método de aproximación por mínimos cuadrados.

b) Radiación Global

Se observa que la absorción media del polímero 1 fue del 36,71%. La figura 10 muestra la evolución de la radiación GLOBAL desde el 1 de febrero del año 1 hasta el 30 de abril del año 3, en comparación con la radiación GLOBAL recogida para el polímero 1 durante el mismo periodo de tiempo.

En la figura 11 se representa la radiación global absorbida, expresada como porcentaje de la radiación Global que incide a lo largo del tiempo. La figura 12 muestra una aproximación por el método de mínimos cuadrados a los datos de absorción de radiación GLOBAL del polímero 1.

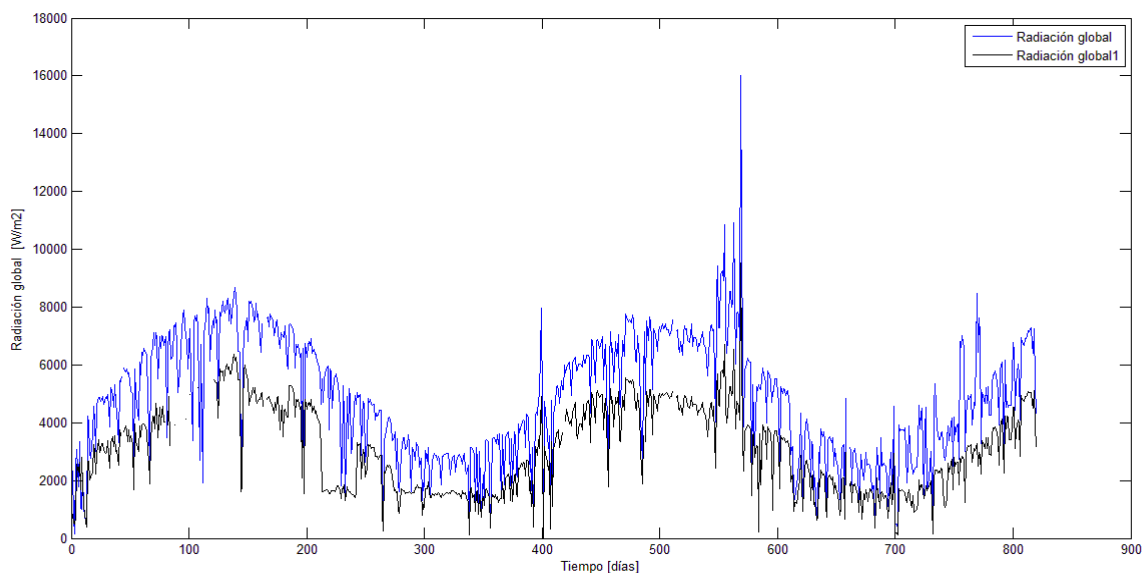


Figura 10. Evolución de la radiación GLOBAL a lo largo del ensayo.

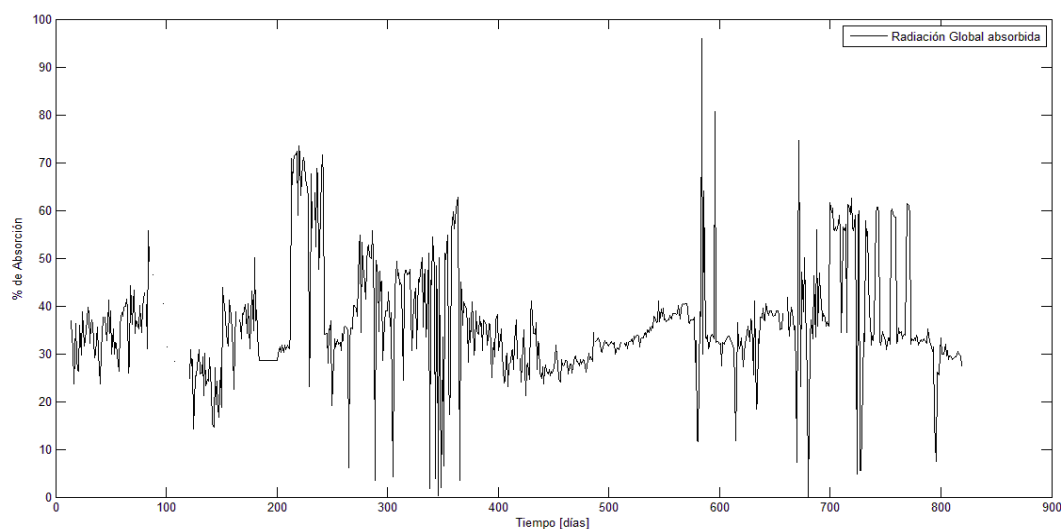
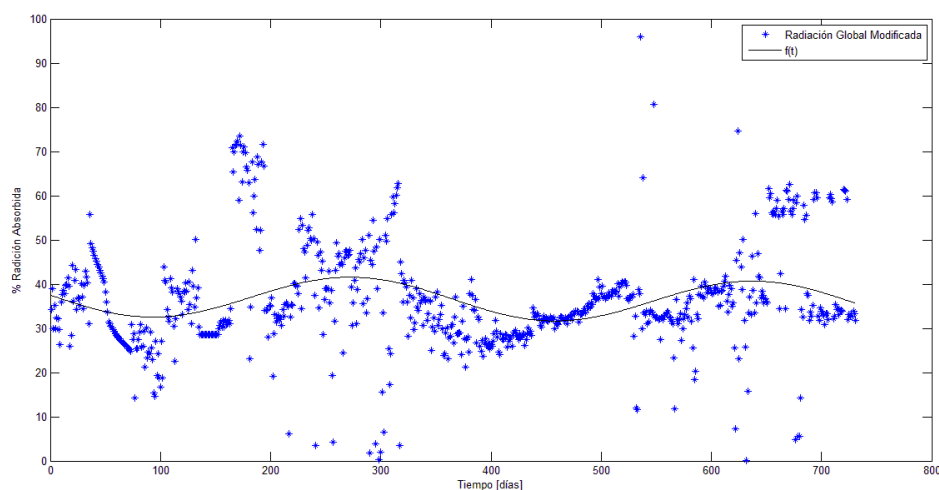


Figura 11. Porcentaje de radiación GLOBAL absorbida en función del tiempo.



PLÁSTICO	ECUACIÓN	R ²
Polímero 1	$f(t) = -0,00239 \cdot t + 37,4857 - 4,722129 \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{365}\right)$	0,7005

Figura 12. Ajuste del % de radiación GLOBAL absorbida por el polímero 1 mediante el método de aproximación por mínimos cuadrados.

Del resultado de la radiación PAR, y de la radiación GLOBAL, se deduce que la vida útil del polímero 1 es de dos años ([48]). A esta conclusión se llega después de observar que la radiación PAR absorbida después del segundo año de uso es del 37,92%. Igualmente, se comprueba que la radiación GLOBAL absorbida es de 36,71%. Si se comparan estos datos con los aportados por Papaseit et al. [20], en el que la transmisión de radiación GLOBAL para un plástico es del 90% (obtenido este valor de forma experimental y bajo condiciones que no son reales en el campo), entonces se deduce que cuando un plástico absorbe el 45% de la radiación GLOBAL, ha perdido el 50% de sus valores iniciales, pierde entonces su utilidad como cubierta de invernadero para su uso en agricultura.

Los datos de la vida útil coinciden, en gran medida, con los de un Polietileno (PE) estudiado por otros autores [4, 7, 17, 20, 49, 50], con un espesor que oscilaría entre las 180-200 μm (720-800 galgas). Al poseer una duración de 2 años, se podrían tipificar como un PE de larga duración o bien un PE térmico de larga duración.

No se han encontrado antecedentes de estudios previos que indiquen la adecuación de realizar un ajuste mediante un modelo matemático de datos de radiaciones obtenidas para los plásticos de la cubierta de invernaderos. Por tanto, se debe indicar la adecuación del modelo con respecto a criterios estadísticos ([51]), mediante la estimación del coeficiente de determinación R². Dicho coeficiente oscila entre 0 y 1, siendo 1 el valor idóneo y 0 el que indica una total inadecuación, pero se establece que este valor es aceptable a partir de 0,7. Este valor tampoco supone que realmente el modelo sea perfecto, puesto que mediante la adición de polinomios se incrementa su valor.

En el modelo matemático desarrollado mediante la aproximación por mínimos cuadrados, el valor del coeficiente de determinación es muy pequeño para la radiación PAR y Global. Pero mientras que en el caso de la radiación PAR la curva que se obtiene es muy plana, para la radiación Global sigue de forma clara la trayectoria de los datos empíricos.

3.2. Ensayo a tracción

Los resultados del ensayo se dan agrupados en

tablas en función de la propiedad mecánica indicada (Tablas 1, 2 y 3). En la tabla 4 se presenta la elongación en el punto de rotura en función de la zona muestreo y orientación de la probeta. Los resultados de la resistencia a tracción obtenidos por los plásticos durante el ensayo realizado en la Universidad de Almería (Tabla 1), están incluidos dentro de los valores dados por diversos autores: 11-20 MPa para el PELD [4, 7], 15,7-19 MPa para PE-IR [4, 7], 18 MPa para los PE termoaislantes [17].

A partir de las curvas de esfuerzo-deformación [52] se comprueba que los plásticos se corresponden con un material blando y tenaz, en el que se detecta un punto de fluencia con una posterior estabilización. Estas curvas también las clasifica la norma UNE-EN ISO 527-1[40] como curvas tipo b, que se

corresponden con materiales dúctiles con punto de fluencia. Los puntos de fluencia, así como el valor del esfuerzo, vienen detallados en las tablas 2 y 3.

Los datos de la elongación a la rotura obtenidos en el ensayo realizado en el Laboratorio de Control de Calidad de la Consejería de Transportes y Obras Públicas de la Junta de Andalucía, sobrepasan el valor del 500% dado por Matallana and Montero [49] y los dados por Briassoulis et al. [4, 7] que oscilan entre el 375-600% para el PELD, y el 500-700% para el PE-IR, aunque están dentro de los valores dados por este último en cuanto a variación longitudinal y transversal de los mismos de entre 640(l),100(t)%. El alto valor obtenido de los mismos, se debe a que este plástico está muy degradado, ya que se encuentra en su cuarto año de vida (Tabla 4).

Tabla 1. Resistencia a tracción expresada en MPa de las diferentes muestras.

RESISTENCIA A TRACCIÓN (MPa)			
MUESTRA	MEDIA	DESVIACIÓN ESTANDAR	INTERVALO DE CONFIANZA 95%
1-NE-Y	15.7	0.0763	15.6<m<15.8
1-NE-X	18.5	0.0962	18.3<m<18.6
1-NW-Y	18.0	0.6668	17.2<m<18.9
1-NW-X	14.2	3.4255	10.0<m<18.5
1-SE-Y	16.8	0.6710	15.9<m<17.6
1-SE-X	14.4	0.2497	14.1<m<14.7
1-SW-Y	13.1	2.9943	9.4<m<16.7
1-SW-X	14.3	3.3584	10.2<m<18.5

Tabla 2. Esfuerzo en el punto de fluencia expresado en MPa de cada una de las muestras.

ESFUERZO EN EL PUNTO DE FLUENCIA (MPa)			
MUESTRA	MEDIA	DESVIACIÓN ESTANDAR	INTERVALO DE CONFIANZA 95%
1-NE-Y	9.21	0.0890	9.10<m<9.32
1-NE-X	11.9	0.1792	11.6<m<12.1
1-NW-Y	11.8	0.2667	11.5<m<12.2
1-NW-X	9.18	0.4904	8.57<m<9.79
1-SE-Y	11.1	0.3415	10.6<m<11.5
1-SE-X	8.79	0.1276	8.64<m<8.95
1-SW-Y	8.78	0.3296	8.38<m<9.19
1-SW-X	10.2	1.2284	8.69<m<11.7

Tabla 3. Elongación en el punto de fluencia expresada en % de cada una de las muestras.

<i>ELONGACIÓN EN EL PUNTO DE FLUENCIA %</i>			
<i>MUESTRA</i>	<i>MEDIA</i>	<i>DESVIACIÓN ESTANDAR</i>	<i>INTERVALO DE CONFIANZA 95%</i>
1-NE-Y	320	0.15220	323<m<323
1-NE-X	300	2.81500	300<m<307
1-NW-Y	290	9.05600	277<m<299
1-NW-X	260	111.3639	123<m<400
1-SE-Y	310	11.3372	291<m<319
1-SE-X	320	0.36510	322<m<323
1-SW-Y	220	150.2827	35<m<408
1-SW-X	270	48.7613	204<m<325

Tabla 4. Elongación en el punto de rotura expresada en % de cada una de las muestras.

<i>ELONGACIÓN EN EL PUNTO DE ROTURA %</i>			
<i>MUESTRA</i>	<i>MEDIA</i>	<i>DESVIACIÓN ESTANDAR</i>	<i>INTERVALO DE CONFIANZA 95%</i>
1-NE-Y	1000	190.96	776<m<1250
1-NE-X	730	146.06	553<m<956
1-NW-Y	430	136.77	265<m<605
1-NW-X	920	199.61	673<m<1169
1-SE-Y	790	143.02	610<m<966
1-SE-X	970	154.39	777<m<1160
1-SW-Y	900	162.59	693<m<1096
1-SW-X	650	74.96	558<m<744

3.2.1 Variabilidad espacial en función de la posición de la muestra

La resistencia a tracción media del polímero 1 ha sido la siguiente: para la zona de muestreo NW 16,1 MPa, para la zona NE 17,1 MPa, 15,6 MPa para la zona SE y 13,7 MPa para la zona SW (Tabla 1). Según un análisis de la varianza, existe un efecto significativo entre la resistencia a tracción del polímero 1 y la posición de la muestra ($P < 0,05$), y según un test de mínimas diferencias significativas (MDS), se puede agrupar a los plásticos en dos categorías, la **a** compuesta por las zonas NW, NE y SE, y la zona **b** compuesta por las zonas SE y SW. El resultado para la resistencia a tracción es que ambas cumplen con una distribución normal, según los test de Kurtosis y de Skewness.

El esfuerzo en el punto de fluencia para el polímero 1 es de 10,6 MPa para la zona de muestreo NW, para la zona NE 10,5 MPa, 9,5 MPa para la zona SW y 10,0 MPa para la zona SE (Tabla 2). La distribución de ambas indica que es normal para el test de Skewness.

De forma análoga, el resultado de la elongación en el punto de fluencia media para el polímero 1 ha sido la siguiente: 274,7% para la zona NW, 313,1% para la zona NE, 313,6% para la zona SE y 243,1% para la zona SW (Tabla 3). El análisis de la varianza para la elongación en el punto de fluencia del polímero 1 indica que existe un efecto significativo entre dicha elongación y la posición de la muestra ($P < 0,05$). Se pueden agrupar los resultados según un test de mínimas diferencias significativas en dos categorías, la **a** formada por la zona NW, NE y SE, y la **b** formada por las zonas SW y NW. Los datos se ajustan a una distribución

normal según el test de Skewness.

A continuación, en la tabla 5 se presenta una comparación de los valores medios de la resistencia a tracción, el esfuerzo en el punto de fluencia y la elongación en el punto de fluencia.

Tabla 5. Valores medios totales de las propiedades medidas para el polímero.

PLÁSTICO	R. TRACC. (MPa)	E. FLUE. (MPa)	ELOG. FLU. (%)
FILM 1	15.6	10.1	286.1

3.2.2 Variabilidad espacial en función de la orientación de la probeta en la muestra

La resistencia a tracción media de las diferentes zonas de muestreo para el polímero 1 viene reflejada en la tabla 6, en la que se indica el valor medio de la resistencia en función de la orientación (MPa), y si el análisis de la varianza revela que existe un efecto significativo entre la resistencia a tracción y la orientación ($P < 0,05$), y los tests de normalidad que cumplen.

El esfuerzo en el punto de fluencia medio de las diferentes zonas de muestreo para el polímero 1 viene reflejada en la tabla 7, en la que se indica el valor medio del esfuerzo en el punto de fluencia en función de la orientación (MPa), y si el análisis de la varianza revela que existe un efecto significativo entre la elongación en el punto de fluencia y la orientación ($P < 0,05$), y el test de normalidad que

cumple.

La elongación en el punto de fluencia medio de las diferentes zonas de muestreo para el polímero 1 viene reflejada en la tabla 8, en la que se indica el valor medio de la elongación en el punto de fluencia en función de la orientación (%), y si el análisis de la varianza revela que existe un efecto significativo entre la elongación en el punto de fluencia y la orientación ($P < 0,05$), y el test de normalidad que cumple.

El plástico se ve influenciado por la posición de la muestra tomada para su análisis en cuanto a la relación de esta posición con la resistencia a la tracción y con la elongación en el punto de fluencia (tablas 6, 7 y 8).

Con respecto a la interacción existente entre la orientación de la probeta dentro de la muestra y las distintas propiedades, se observa que existen diferencias significativas en todas aquellas zonas en las que no lo existen por la interacción-posición de la zona de muestra-propiedades. En cambio, en las zonas en las que sí existe esta interacción zona-propiedad (1-NW y 1-SW para la elongación en el punto de fluencia, y 1-SW para la resistencia a tracción), no existe interacción entre orientación-propiedad. Se deduce entonces que en las zonas más castigadas, la orientación de las fibras no juega un papel importante en las características resistentes del material de cubierta, mientras que las diferencias entre las dos orientaciones en las zonas que no han sido tan deterioradas están patentes.

Tabla 6. Variabilidad espacial de la resistencia a tracción (MPa) en función de la orientación de la probeta con respecto a la muestra.

MUESTRA	ORIENTACIÓN	VALOR MEDIO (MPa)	EFFECTO SIGNIFICATIVO RESISTENCIA-ORIENTACIÓN	TEST
1-NW	X	14,2	SI	SHAPIRO
	Y	18,0		SKEWNESS
1-NE	X	18,4	SI	SHAPIRO
	Y	15,7		SKEWNESS
1-SW	X	13,1	NO	SHAPIRO
	Y	14,3		SKEWNESS
1-SE	X	14,4	SI	SHAPIRO
	Y	16,8		SKEWNESS
	Y	16,1		

Tabla 7. Variabilidad espacial del esfuerzo en el punto de fluencia (MPa) en función de la orientación de la probeta con respecto a la muestra.

MUESTRA	ORIENTACIÓN	VALOR MEDIO (MPa)	EFFECTO SIGNIFICATIVO ESFUERZO-ORIENTACIÓN	TEST
1-NW	X	9,2	SI	SKEWNESS
	Y	11,8		
1-NE	X	11,9	SI	SKEWNESS
	Y	9,2		
1-SW	X	10,2	SI	SKEWNESS
	Y	8,8		
1-SE	X	8,8	SI	SKEWNESS
	Y	11,1		
	Y	11,3		

Tabla 8. Variabilidad de la elongación en el punto de fluencia (%) en función de la orientación de la probeta con respecto de la muestra.

MUESTRA	ORIENTACIÓN	VALOR MEDIO (%)	EFFECTO SIGNIFICATIVO ELONGACIÓN-ORIENTACIÓN	TEST
1-NW	X	261,7	NO	SKEWNESS
	Y	287,5		
1-NE	X	303,4	SI	SKEWNESS
	Y	322,8		
1-SW	X	204,6	NO	SKEWNESS
	Y	221,5		
1-SE	X	304,6	SI	SKEWNESS
	Y	322,6		
	Y	269,0		

3.3 Simulación numérica de resultados

Se realizó una simulación de la acción de las cargas teniendo en cuenta propiedades del polímero nuevo, y otra teniendo en consideración las propiedades medidas en los experimentos, los cuales ya se encuentran afectados por la exposición del material. En la figura 13 se muestran los resultados de los desplazamientos, simulando con una carga de 5 kPa, mostrando un patrón de desplazamiento donde se aprecia que los desplazamientos máximos se encuentran en las secciones del centro del malla formada por los alambres y la estructura, comparando los desplazamientos del polímero nuevo con el usado podemos ver que en el polímero usado se producen

desplazamientos menores debido a que el material ha perdido elasticidad por el proceso de cristalización del polietileno por la exposición a rayos UV. En la figura 14 se ven los resultados de los esfuerzos correspondientes, observando que los esfuerzos mayores se presentan en los extremos, ya que ahí es donde se encuentran las restricciones de movimiento y, por lo tanto, las reacciones mayores, si se comparan los esfuerzos. Estos se producen en mayor magnitud en el polímero nuevo ya que los esfuerzos dependen de los desplazamientos y como se mencionó antes estos son mayores en el plástico nuevo.

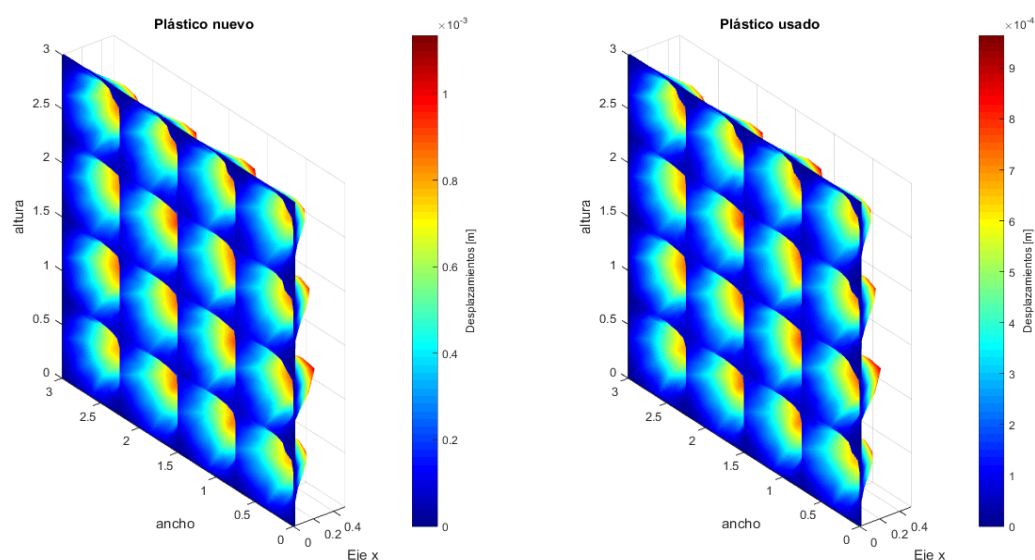


Figura 13. Resultados de la simulación de 5kPa, tanto de plástico nuevo como usado.

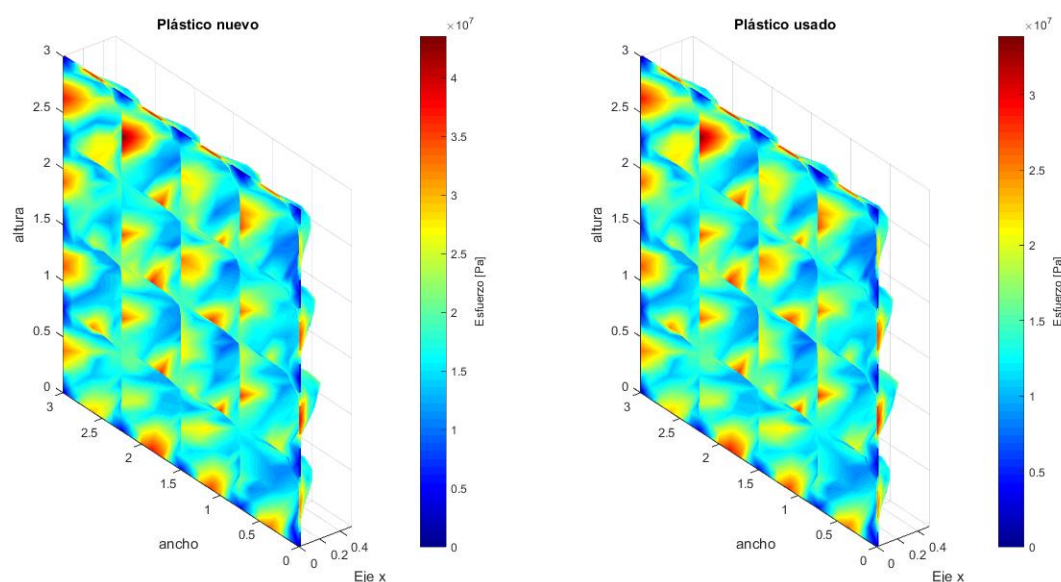


Figura 14. Resultados de los esfuerzos obtenidos en plástico nuevo como en usado.

Debido a las condiciones de frontera, es de particular interés conocer los valores de los desplazamientos en el centro de las secciones formadas por los alambres, ya que se espera que ahí se presenten los máximos desplazamientos. La figura 15 muestra los valores de los desplazamientos en dicha zona. Se comparan los valores del plástico nuevo con el usado en

diferentes condiciones de cargas, mostrando los desplazamientos en la región central donde se presentan los máximos. Se puede notar que sigue el mismo patrón tanto en el polímero nuevo como en el usado. Esto se debe que el patrón de desplazamientos tiene que ver con la geometría y no con el material.

Se consideran de igual manera los esfuerzos en la

misma región. Se incorporan además marcas del esfuerzo de fluencia del plástico nuevo y del usado con el fin de su comparación. La figura 16 muestra los esfuerzos en la zona central. Puede apreciarse que los mayores se presentan en la unión del plástico y las estructuras, es decir, a la altura 0 y altura 3, aunque en la zona del alambrado también se presentan concentraciones de esfuerzos, teniendo en cuenta las marcas de los esfuerzos de fluencia. También se observa que en la zona central tanto el plástico nuevo como el usado trabajan en la zona elástica en condiciones de cargas bajas, pero en general las condiciones de trabajo del polímero está en la zona superior al punto de fluencia, es decir en la zona plástica.

Para una mejor visualización de los valores en la sección, se presenta la figura 17, en la que se incorporan los valores máximos de desplazamientos de acuerdo con las diferentes condiciones de carga. Es interesante ver cómo varía de forma lineal debido a las cargas.

De igual forma, se obtienen los valores máximos de

esfuerzos en las diferentes condiciones de carga. Se incluyen los esfuerzos de rotura obtenidos en las pruebas (figura 18). Se ve que al igual que los desplazamientos varían de forma lineal a las cargas. Con las marcas de esfuerzos de rotura puede apreciarse que el polímero nuevo no alcanza dicho esfuerzo, mientras que el polímero usado sí supera este esfuerzo en cargas mayores a 3 kPa, es decir en cargas mayores a ésta, el plástico se rompería.

A diferencia de los desplazamientos, los esfuerzos mayores no se encuentran en el centro sino en las zonas laterales donde se restringe el movimiento. Por tal razón se evaluaron los esfuerzos en dicha zona. Cabe mencionar que en esta zona no se evaluaron los desplazamientos, ya que por las restricciones el valor de estos es cero. La figura 19 muestra los esfuerzos en la zona lateral a diferentes alturas, donde están localizados los mayores valores. Como puede verse, en esta zona el plástico supera en más lugares y menores cargas los límites de fluencia, recalcando que el área de mayor trabajo de la cubierta es la región plástica.

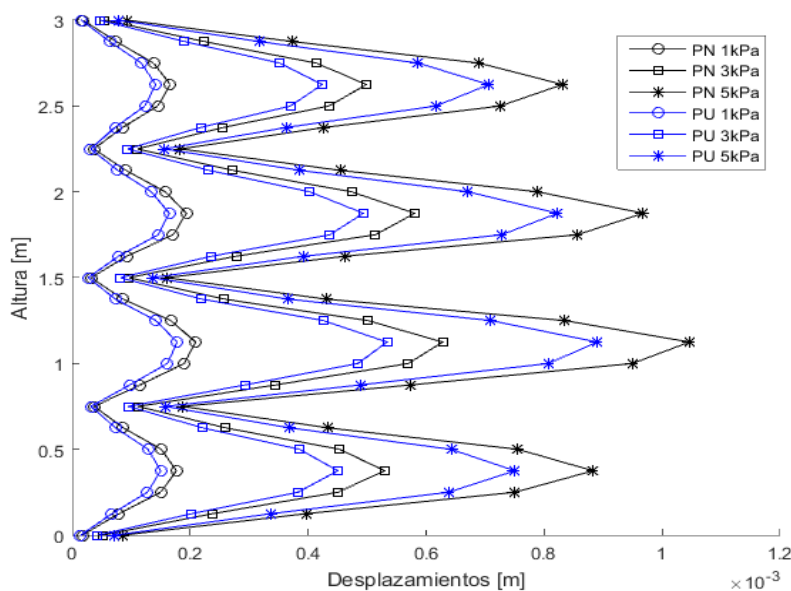


Figura 15. Comparación de los desplazamientos en la sección media del alambrado, plástico nuevo (PN) y plástico usado (PU).

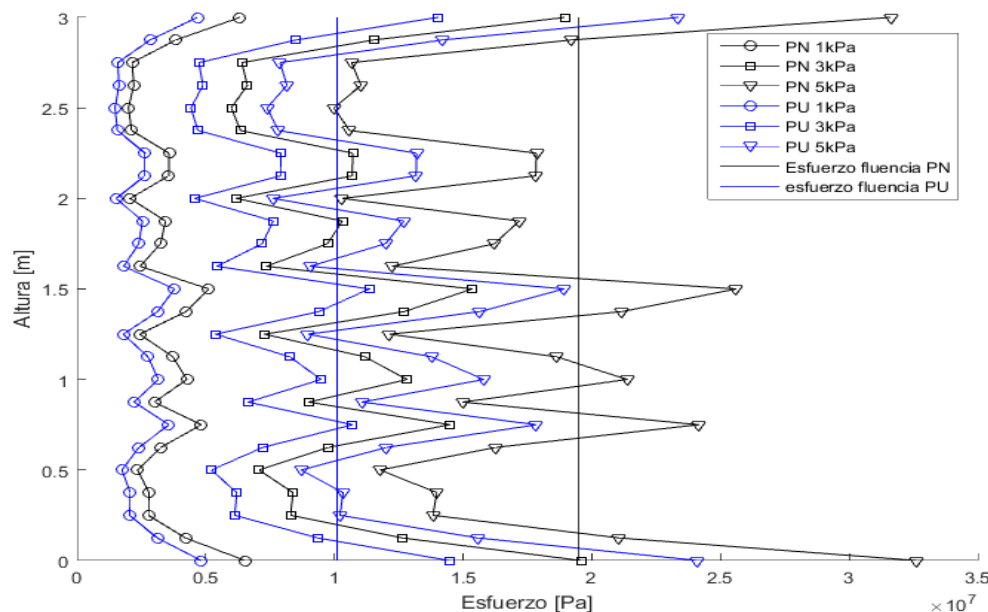


Figura 16. Esfuerzos en la parte central del alambrado, plástico nuevo (PN) y usado (PU).

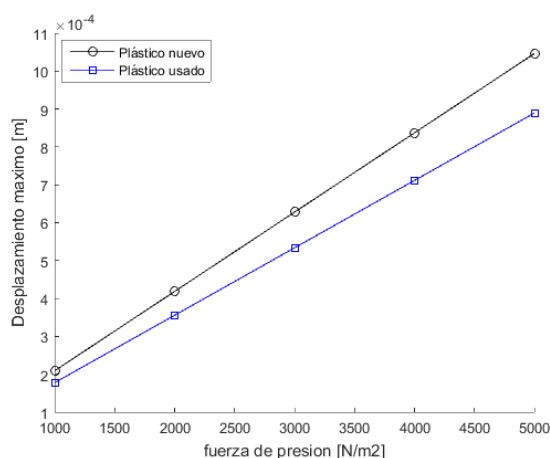


Figura 17. Máximos desplazamientos en las distintas condiciones de cargas.

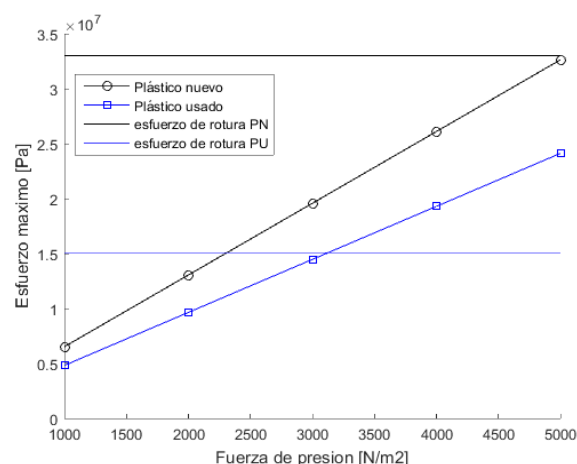


Figura 18. Esfuerzos máximos en la zona central del alambrado en las diferentes cargas.

La figura 20 permite observar los esfuerzos máximos en la zona lateral y se incluyen marcas para el esfuerzo de fractura. Se observa que en la zona lateral en cargas máximas el plástico nuevo también es susceptible de romperse, y el plástico usado resiste menores cargas, que en la zona central, por lo cual es de esperarse que en esta zona sea dónde generalmente el plástico se esté rompiendo.

4. CONCLUSIONES

Se ha observado que conforme pasa el tiempo aumenta la radiación PAR absorbida en un material polimérico estudiado en este trabajo como cubierta de invernaderos. Sin embargo, esta tendencia no se ha manifestado claramente respecto a la radiación global. Se ha deducido que la radiación PAR y Global absorbidas a lo largo del tiempo se pueden ajustar a distintos modelos matemáticos en relación

al proceso de envejecimiento del polímero deduciéndose las siguientes:

PAR:

$$f(t) = 0,03818 \cdot t + 23,5531 - 1,863217 \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{365}\right)$$

GLOBAL:

$$f(t) = -0,00239 \cdot t + 37,4857 - 4,722129 \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{365}\right)$$

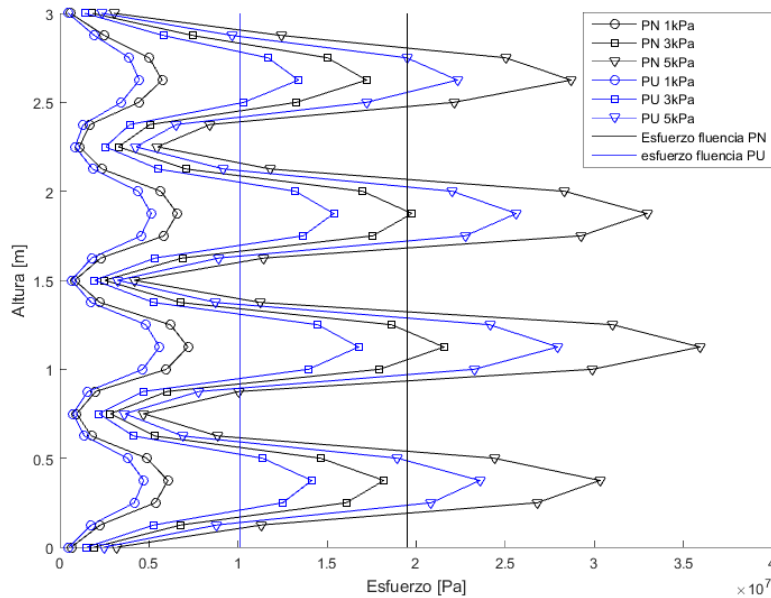


Figura 19. Esfuerzos en la zona lateral a diferentes alturas.

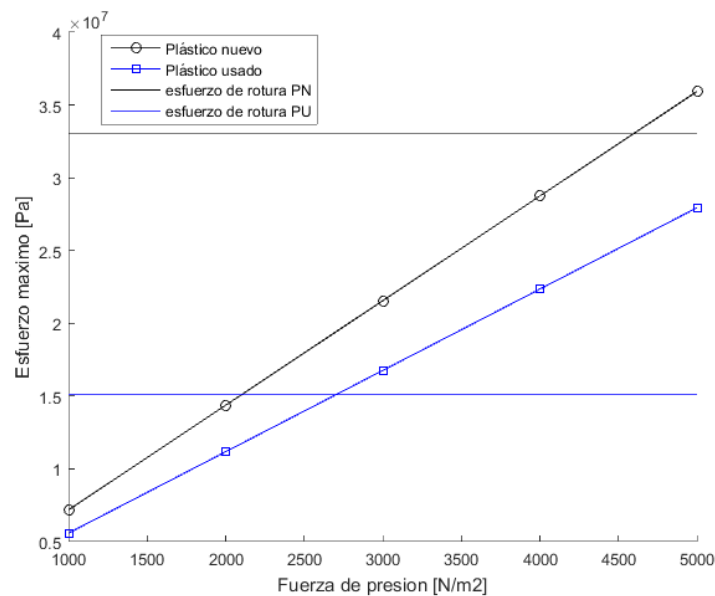


Figura 20. Esfuerzos máximos en la zona lateral en diferentes condiciones de carga.

Dichos modelos permiten predecir la radiación absorbida (PAR o Global) en un instante de tiempo determinado y, en función de dicho parámetro, muestran su utilidad para estimar el grado de deterioro del material de cubierta y ayudan en la toma de decisiones necesarias sobre su renovación. La aplicación se considera de elevado potencial a la hora del diseño de cubiertas para invernaderos de uso en agricultura intensiva.

Se ha visto que la elongación a la rotura está por encima del 500% dada en la bibliografía. Este alto valor se debe a que el polímero está muy degradado, ya que se encuentra en el cuarto año de vida. También se ha comprobado que la zona dónde se ha tomado la muestra influye tanto en la resistencia a tracción como en la elongación en el punto de fluencia. Con respecto a la orientación de las fibras dentro de la muestra, se ha observado que en las zonas más castigadas la orientación de las fibras no juega un papel importante en las características resistentes del material, mientras las diferencias entre las dos orientaciones en las zonas menos deterioradas son bastante apreciables.

Las simulaciones numéricas pueden representar de forma adecuada el comportamiento de las cubiertas de los invernaderos, siempre y cuando se tomen las consideraciones adecuadas. Esta investigación muestra que el polímero ensayado ya no está en condiciones de ser usado como cubierta de invernadero debido a la pérdida de sus propiedades mecánicas. De igual manera muestra que el comportamiento, en general, de la cubierta está en la zona plástica del material y, por tanto, las consideraciones de linealidad que se tomaron en un principio han mostrado resultados limitados, ya que si se pretenden obtener resultados más generales, se debe considerar la parte plástica y, por tanto, un comportamiento no lineal. Aún así los resultados de comparación son interesantes y de gran ayuda para ilustrar el proceso de falla en las cubiertas y la influencia de la degradación en ella.

5. REFERENCIAS

- [1]. Von Elsner B, Briassoulis D, Waaijenberg D, Mistriotis A, Zabeltitz C, Gratraud J, Russo G, Suay-Cortes R. *Journal of Agricultural Engineering Research* 2000; 75: 1-16.
- [2]. [Wittwer S, Casilla N. *Horttechnology* 1995; 5 (1): 6-23.
- [3]. Tidjani A. *Polym. Degrad. Stab.* 2000; 68: 465-9.
- [4]. Briassoulis D, Waaijenberg D, Gratraud J, von Elsner B. *Journal of Agricultural Engineering Research* 1997a; 67: 81-96.
- [5]. Dilara PA, Briassoulis D. *Journal of Agricultural Engineering Research* 2000; 76: 309-321.
- [6]. Abdelkader D, Abdel-Hamid I, Khaled D, Hilal-Alnaqb A. *Polymer Engineering and Science* 2015; 55: 287-298.
- [7]. Briassoulis D, Waaijenberg D, Gratraud J, von Elsner B. *Journal of Agricultural Engineering Research* 1997b; 67: 171-217.
- [8]. Dilara PA, Briassoulis D. *Polymer Testing* 1998; 17: 549-585.
- [9]. Marco I. *Plasticulture* 2001; 119:14-25.
- [10]. Pacini L. *Informatore-Agrario* 2001; 57 (34): 43-46.
- [11]. Hassini N, Guenachi K, Hamou A, Saiter JM, Marais S, Beucher E. *Polym. Degrad. Stab.* 2002; 75: 247-254.
- [12]. Diaz T, Espi E, Fonotecha A, Jiménez JC, López J, Salmerón A. *Los Filmes Plásticos En La Producción Agrícola*, Ed. Repsol: Mundi-Prensa, Madrid, 2001.
- [13]. Rabek FJ. *Polymer Photodegradation. Mechanisms and Experimental Methods*, Chapman & Hall, London, 1995.
- [14]. Amin MB, Hamid HS, Khan JH. *Journal of Polymer Engineering* 1995; 14(4): 253-267.
- [15]. Briassoulis D, Aristopoulou A. "A modified artificial ageing procedure for low density polyethylene (LDPE) agricultural films". In: *EurAgEngPaper No 02-SE-014, International Conference on Agricultural Engineering AgEng 2002, 30 June-4 July, Budapest, Hungary, 2002.*
- [16]. Pollet IV, Pieters JG, Verschoore R. *Solar Energy* 2002; 73 (5): 327-335.
- [17]. Robledo F, Martín L. *Aplicación de los plásticos en la agricultura*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 1988, p. 573.
- [18]. Palomar F. *Los invernaderos en la costa occidental de Almería*, Editorial Cajal, Almería, 1982, p.159.
- [19]. Serrano Z. *Construcción de invernaderos*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 1994, p. 122.
- [20]. Papaseit P, Badiola J, Armengol E. *Los plásticos y la agricultura*, Ediciones de Horticultura S.L., Madrid, 1997, p. 204.
- [21]. Lozano GM, González D, Santos E. *Plasticulture* 1996; 110: 15-22.
- [22]. Jaffrin A, Makhlof S. *Acta Horticultrae* 1990; 281: 11-24.

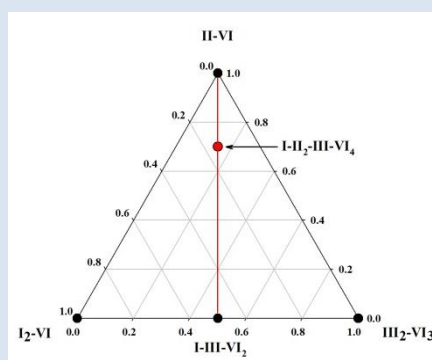
- [23]. Pieters JG. *Plasticulture* 1996; 112: 23–31.
- [24]. Jaffrin A. *Plasticulture* 1997; 114: 14–33.
- [25]. Geoola F, Kashti Y, Peiper UM. *Journal of Agricultural Engineering Research* 1998; 71 (4): 339–346.
- [26]. Pollet IV, Pieters J.G. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2002; 73 (4): 435–439.
- [27]. Papadakis G, Brisassoulis D, Mugnozza G, Vox G, Feuilloley P, Stoffers A. *Journal Agricultural Engineering Research* 2000; 77 (1): 7-38.
- [28]. Briassoulis D. *Biosystems Engineering* 2004; 87 (2): 209–223
- [29]. Briassoulis D, Schettini E, “Modelling the mechanical behaviour of greenhouse LDPE film using the finite element method”. In: *AgEng 2000 Conference*, Warwick, UK. *EurAgEng Paper No 00-FB-038*, 2000.
- [30]. Fragos VP, Psychoudaki SP, Malamataris N.A. *Int. J. Num. Methods Fluids* 1997; 25: 495-512.
- [31]. Reichrath S, Davies T.W. J. *Wind Eng. Ind. Aerod.* 2002; 90(3):139-149.
- [32]. Mistriotis A, Briassoulis D. *Comp. Electric. Agric.* 2002; 34:191-205.
- [33]. Tieleman H.W. J. *Wind Eng. Ind. Aerod.* 2003; 91(12-15):1627-1649.
- [34]. Shklyar A, Arbel A. J. *Wind Eng. Ind. Aerod.* 2004; 92(12):1039-1059.
- [35]. Briassoulis D, Aristopoulou A, Vitali M, “Adaptation and harmonisation of standard testing methods for mechanical properties of low density polyethylene (LDPE) films”. In: *AgEng 2000 Conference*, Warwick, UK. *EurAgEng Paper No 00-FB-007*, 2000.
- [36]. Norma ASTM D882, Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, American Society for Testing and Materials, ASTM International, USA, 1991.
- [37]. Norma ISO 527-3, Plastics determination of tensile properties, part 3: test conditions for films and sheets, International Organization for Standardization, 1995.
- [38]. Briassoulis D, Aristopoulou A. *Polymer Testing* 2001; 20: 615–634
- [39]. Wald M, Considine J, Turner K. *Experimental Mechanics* 2013; 53:931–941.
- [40]. Norma UNE-EN ISO 527-1, Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios Generales, AENOR, Madrid, 1996, p.17.
- [41]. Norma UNE-EN ISO 527-3, Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas, AENOR, Madrid, 1996, p. 9.
- [42]. Norma ISO 2602, Statistical interpretation of test results-Estimation of the mean-Confidencial Interval, International Organization for Standarization, Ginebra, 1980, p. 5.
- [43]. Norma UNE-EN ISO 291, Plásticos. Atmósferas normalizadas para acondicionamiento y ensayos, AENOR, Madrid, 1998, p. 9.
- [44]. Norma ISO 5893, Rubber and plastics test equipment-Tensile, flexural and compresion types (constant rate traverse)-Description, International Organization for Standarization, Génova, 1993, p. 6.
- [45]. Chapra S, Canale R. *Métodos numéricos para ingenieros*, McGrawHill, México, 2007, p. 906-910.
- [46]. Chandrupatla T, Belegundu A. *Introducción al elemento finito en ingeniería*, Prentice Hall Hispanoamericana, México, 1999, p.1-8.
- [47]. Zienkiewicz O. M., 2007. *El método de los elementos finitos*, Reverte. España, p. 24-26.
- [48]. Lozano M J, González E. *Plasticulture* 1999; 117: 2-11.
- [49]. Matallana A, Montero JI. *Invernaderos. Diseño, construcción y Ambientación*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 1989, p. 159.
- [50]. Palomar F. *Los invernaderos en la Provincia de Almería*, Instituto de Estudios Almerienses, Almería, 1994, p.150.
- [51]. Montgomery D, Runger G. *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, McGraw-Hill, México, 1996, p. 895.
- [52]. Horta A, Sánchez C, Pérez A, Fernández I. *Los plásticos más usados*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2000, p. 355.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC BEHAVIOR OF CuCo₂InTe₄ AND CuNi₂InTe₄

Pedro Grima-Gallardo^{1,2*}, Miguel Soto¹, Orlando Izarra¹, Luis Nieves¹, Miguel Quintero¹, Gerzon E. Delgado³, Humberto Cabrera^{4,5}, Inti Zumeta-Dubé⁶, Alejandro Rodríguez⁶, Jennifer R. Glenn⁷ and Jennifer A. Aitken⁷

1: Centro de Estudios en Semiconductores (C.E.S.). Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. **2:** Centro Nacional de Optica Avanzada (CNTO), Centro de Investigaciones en Astronomía (CIDA), Mérida, Venezuela. **3:** Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. **4:** International Centre for Theoretical Physics (ICTP), Trieste, Italy. **5:** Centro Multidisciplinario de Ciencias, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Mérida, Venezuela. **6:** Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, México. **7:** Department of Chemistry and Biochemistry, Duquesne University, Pittsburgh, Pennsylvania 15282, USA.

*e-mail: peg@ula.ve



ABSTRACT

Polycrystalline samples of nominal CuCo₂InTe₄ and CuNi₂InTe₄ were prepared by the melt and anneal method and the products characterized by powder X-ray diffraction and SQUID techniques. It was found that CuCo₂InTe₄ and CuNi₂InTe₄ crystallize in the tetragonal space group (N° 121), Z = 2, in a stannite-type structure, with the binaries CoTe and NiTe as secondary phases, respectively. The magnetic behavior of CuCo₂InTe₄ is that of a superparamagnetic state with an irreversibility temperature of ~450K and a maximum coercive field of 35 Oe at 2K; whereas CuNi₂InTe₄ shows two magnetic components, one diamagnetic and another weak ferromagnetic.

Keywords: CuCo₂InTe₄, CuNi₂InTe₄, x-ray diffraction, magnetism.

SÍNTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA Y COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE CuCo₂InTe₄ Y CuNi₂InTe₄

RESUMEN

Se prepararon muestras policristalinas de CuCo₂InTe₄ and CuNi₂InTe₄ en su valor nominal por el método de fusión y recocido, y los productos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X y SQUID. Se encontró que CuCo₂InTe₄ and CuNi₂InTe₄ cristalizan en una estructura tetragonal, grupo espacial (N° 121), Z = 2, tipo estannita, con presencia de los binarios CoTe y NiTe como fases secundarias, respectivamente. El comportamiento magnético de CuCo₂InTe₄ es de tipo superparamagnético con una temperatura de irreversibilidad de ~450K y un campo coercitivo máximo de 35 Oe a 2K; mientras que CuNi₂InTe₄ presenta dos componentes magnéticas, una diamagnética y otra ferromagnética débil.

Palabras clave: CuCo₂InTe₄, CuNi₂InTe₄, difracción de rayos x, magnetismo.

1. INTRODUCTION

Diluted magnetic semiconductors (DMS) have been extensively investigated because of their peculiar magnetic and magneto-optical properties arising from the presence of magnetic ions in the lattice [1]. The DMS materials more frequently studied are solid solutions obtained from the tetrahedral coordinated derivatives of the II-VI semiconductor family [2]. One of these derivative families are the quaternary semiconductors with formula $I-II_2-III-VI_4$ which belong to the normal compound of fourth derivatives of the II-VI binary semiconductors with three types of cations [3], and fulfill the rules of adamantine compound formation [2-3]. According to these rules, the cation substitution is performed in such a way that an average number of four valence electrons per atomic site and a value eight for the ratio valence electrons to anions is maintained [2].

$I-II_2-III-VI_4$ materials are obtained from $(I-III-VI_2)_{1-x}(II-VI)_x$ solid solutions system when $x=2/3$ (Figure 1, left side) or $x=1/2$ when the alternative expression $(I-III-VI_2)_{1-x}2(II-VI)_x$ is used (Figure 1, right side). Both representations are equivalent, but some authors prefer the second one because it is more explicit in the fact that it is necessary that a pair of I-III atoms are replaced by two II atoms in order to maintain the ratio of 4 valence electrons by atom.

In the early stage of the investigation on $I-II_2-III-VI_4$ materials, Zn or Cd was often used as an II-type atom for the substitution of I-III pair of atoms on $(I-III-VI_2)_{1-x}(II-VI)_x$ solid solution systems. In the classic book of Shay and Wernick on chalcopyrite semiconductors (1974) [4] there is a list of twenty formulations of the general composition $I-II_2-III-VI_4$, which did not form ordered superstructures, but rather yielded simple diffraction patterns indicative of cubic zincblende (ex: $CuZn_2InSe_4$) or hexagonal wurzite (ex: $CuCd_2InS_4$) structures, where all three cations would exist disordered on the one crystallographic unique cation site in these structure types.

More recently, Chen *et al.* (2009) [5-6], by first-principle calculations obtained that, for $I-II_2-III-VI_4$ materials, three superstructures were also possible (Figure 2): Kesterite (KS) space group $I\bar{4}$, stannite (ST) space group $I\bar{4}2m$ and the mixed CuAu structure space group $P\bar{4}2m$. This calculation has been partially confirmed by experiments, in fact, it has been reported that $CuFe_2(Al,Ga,In)Se_4$ [7-8],

$CuTa_2InTe_4$ [9], $AgFe_2GaTe_4$ [10] and the stable forms at higher temperatures of $CuZn_2(Al,Ga,In)S_4$ [11] crystallizes in the ST structure, whereas for $AgCd_2GaS_4$ [12], $AgCd_2GaSe_4$ [13], $Ag_{1-x}Cu_xCd_2GaS_4$ [14], $AgCd_2Ga_{1-x}In_xS_4$ [15] and $AgCd_{2-x}Mn_xGaS_4$ [16] a wurtz-stannite superstructure with orthorhombic space group Pmn_2 (N° 31) has been obtained.

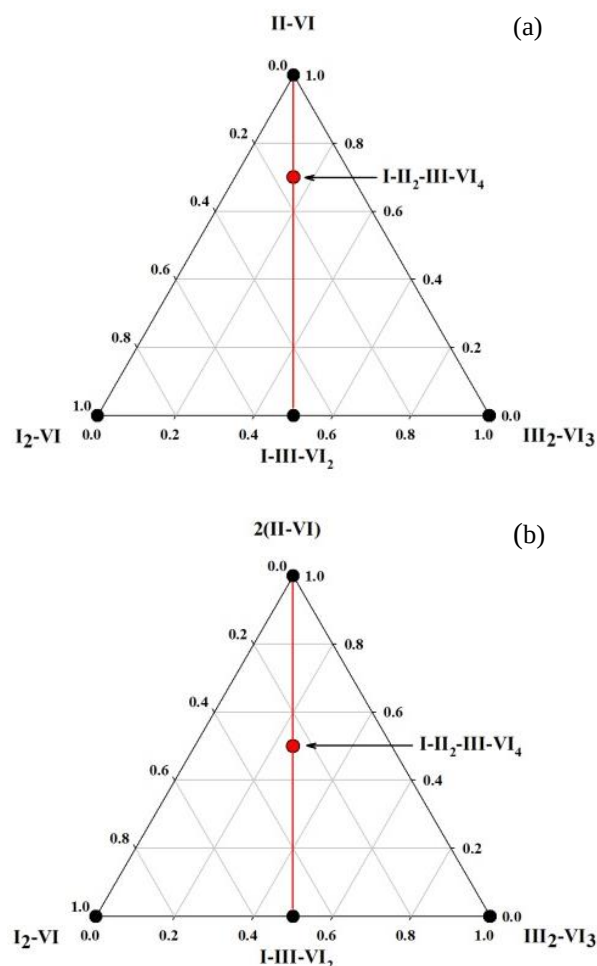


Figure 1. Equivalent representations of solid solutions systems: (a) $(I-III-VI_2)_{1-x}(II-VI)_x$ and (b) $(I-III-VI_2)_{1-x}2(II-VI)_x$ and location of $I-II_2-III-VI_4$ materials (red point over the red line).

From the magnetic point of view, chalcopyrite materials (and based solid solutions) were extensively studied in the last decades of the twenty century due to their applications in solar cells. But, in the beginning of the twenty-one century, a renewed interest appears due to the discovery of room temperature ferromagnetism in these materials where doping with Mn [17]. Ferromagnetism in Mn-

substituted semiconductors is thought to arise from interaction of a hole with the local moment of the d electrons of Mn [18]. However, the solubility of Mn in chalcopyrite compounds is low, around 20% or less, which limits the production of holes. It is evident that the search will be extended to other transition metals (TM). Another magnetic state, superparamagnetic, was also observed in Mn-doped CuGaTe_2 [19-20] and $\text{CuFe}(\text{Ga},\text{In})\text{Te}_3$ [21] due to presence of magnetic clusters. These magnetic clusters, depending of the inter-cluster magnetic interactions can give place to: a) classic *superparamagnetism* as described by the Néel–Brown model when interactions are sufficiently weak, b) *superspin glass* (SSG) at sufficiently strong interactions, similar to those of atomic spin-glass systems in bulk, and c) *superferromagnetism* (SFM) when sufficiently strong interactions exist but they still below physical percolation. SFM domains in a non-percolated magnetic cluster assembly are expected to be similar to conventional ferromagnetic domains, with the decisive difference that the atomic spins are replaced by the *superspins* of the single-domain clusters [22].

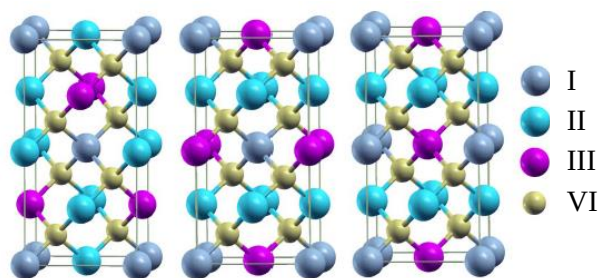


Figure 2. Three cell superstructures for I-II₂-III-VI₄ materials according to Chen et al (from the left to the right: KS, ST and mixed CuAu) [4-5].

As it was stated in previous paragraphs, crystal structures and magnetic behaviors are some of the many interesting subjects of investigation on I-II₂-III-VI₄ materials. The knowledge of their physical properties are crucial for their applications as absorbers in solar cells [5, 23], spin-polarized electron sources (SPES) [6] and spintronics (spin transistors, magnetic random access memories, etc) [24]. In this work, we report the crystal structure and magnetic behavior of nominal $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$, derived from the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{MT-Te})_x$ solid solutions with MT: Co or Ni and $x = 2/3$.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Preparation of the samples. Nominally $\text{CuCo}_2\text{InSe}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InSe}_4$ samples were synthesized using the melt-anneal method. Stoichiometric quantities of the elements with purity of at least 99.99% were charged in an evacuated synthetic silica glass ampoule, which was previously subjected to pyrolysis in order to avoid reaction of the starting materials with silica glass. Then, the ampoule was sealed under vacuum ($\sim 10^{-4}$ Torr) and the fusion process was carried out inside a furnace (vertical position) heated up to 1500K at a rate of 20K/h, with a stop of 48 h at 722.5K (melting temperature of Te) in order to maximize the formation of binary species at low temperature and minimize the presence of unreacted Te at high temperatures. The ampoule was shaken using a mechanical system during the entire heating process in order to aid the complete mixing of all the elements. The maximum temperature (1500K) was held for an additional 48 hours with the mechanical shaking system on. Then, the mechanical shaking system was turning off and the temperature was gradually lowered, at the same rate of 20K/h, until 873K. The ampoule was held at this temperature for a period of 30 days. Finally, the sample was cooled to room temperature at a rate of 10K/h. The obtained ingots were bright gray in color and homogeneous to the eye.

X-Ray Powder Diffraction. A small amount of each compound was thoroughly ground in an agate mortar and pestle. X-ray powder diffraction patterns were recorded using a PANalytical X'Pert Pro MPD powder X-ray diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry using CuK_α radiation with an average wavelength of 1.54187 Å. A tube power of 45 kV and 40 mA was employed. A nickel filter was used in the diffracted beam optics and the data were collected with the X'Celerator one-dimensional silicon strip detector. A 0.25° divergent slit, a 0.5° antiscatter slit, and a 0.02 rad soller slit were set at both the incident and diffracted beams. The scan range was from 5 to 145° 2 θ with a step size of 0.008° and a scan speed of 0.0106°/s.

SQUID measurements. DC measurements were performed on a Quantum Design SQUID magnetometer, equipped with a superconducting magnet able to produce fields up to 8×10^4 Oe. The samples in the form of powder were compacted with a piece of cotton inside the sample holder in order to

prevent any movement of the sample during measurements. Magnetic susceptibility measurements were performed using the Zero Field Cooling (ZFC)-Field Cooling (FC) protocol in the temperature range of 2–400K. ZFC consists of in cooling the sample from the highest temperature, to the lowest measuring temperature in a zero magnetic field; then a static magnetic field (100 Oe) is applied and magnetization measured during warming up. FC measurement consists of cooling the sample and measuring the magnetization during heating (at the same rate that in the ZFC process) without removal of the field. Magnetization as a function of the applied magnetic field at a given temperature measurements were also performed for magnetic fields in the range $-7 \times 10^4 < H < 7 \times 10^4$ Oe and temperatures of 1.8, 50, 150, 250 and 300K.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Crystal structure. Figure 3 and 4 shows the resulting X-ray powder diffractograms for nominal $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$. An automatic search in the PDF-ICDD database [25], using the software available with the diffractometer, indicated that the powder patterns contained important amounts of the binaries CoTe (PDF N° 70-2887) and NiTe (PDF N° 89-2019), respectively.

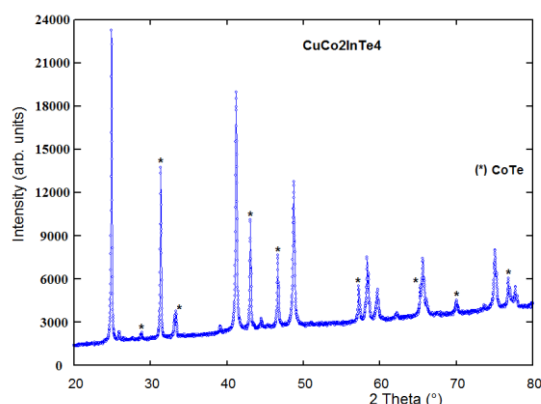


Figure 3. X-ray powder diffraction pattern of $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$. The CoTe (PDF 70-2887) secondary phase is denoted by asterisks.

The 20 first peak positions of the main phase, in each case, were indexed using the program Dicvol04 [26], which gave a unique solution in tetragonal cells with $a = 6.195(2)$ Å, $c = 12.400(4)$ Å for $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and $a = 6.160(2)$ Å, $c = 12.365(4)$ Å for $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$.

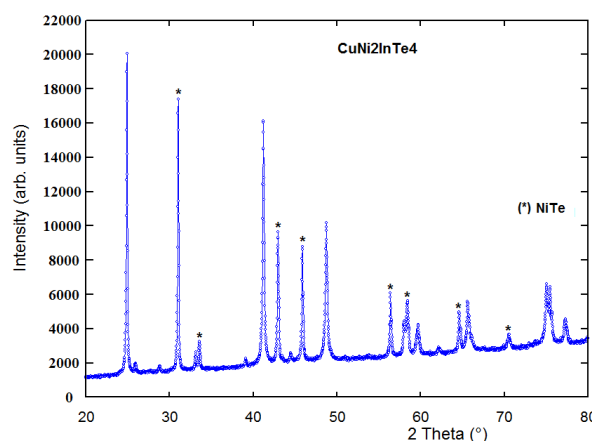


Figure 4. X-ray powder diffraction pattern of $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$. The NiTe (PDF 89-2019) secondary phase is denoted by asterisks.

The systematic absences study (hkl : $h + k + l = 2n$) indicated an I-type cell. A revision of the diffraction lines of the main phase taking into account the sample composition, unit cell parameters as well as the body center cell suggest that this material is isostructural with $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ [7] and $\text{AgFe}_2\text{GaTe}_4$ [10]; the firsts compounds of the I-II₂-III-VI₄ family with a stannite structure [27], which crystallize in the tetragonal space group $I\bar{4}2m$ (N° 121). The Rietveld refinement [28] of the whole diffraction patterns was carried out using the Fullprof program [29], with the unit cell parameters mentioned above (see figure 5).

Atomic coordinates of the compound $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ [13] were used as initial model for the refinements, with the cation distribution shown in Tables I and II. Atomic positions of the CoTe [30] and NiTe [31] binaries were included as secondary phases in the refinements. Atomic coordinates, isotropic temperature factor, bond distances and angles are shown in Tables 1 and 2.

It should be mentioned that Rietveld refinement were performed in the $I\bar{4}$ (N° 82) space group but did not produce a chemically sound structures, discarding kesterite structures. However, similar calculations using the $I\bar{4}2d$ space group for the tetragonal phase give also relative good figure of merit than for $I\bar{4}2m$, in consequence a physical discussion is necessary. In the chalcopyrite structure (s.g. $I\bar{4}2d$) the cationic sublattice is ordered, i.e. The VI-anion is surrounded by four cations, two of the group I and two of the group III. When a

chalcopryite compound is doped (or alloyed) with a different II^{2+} -atom, this atom occupies a crystallographic site in the cationic sublattice creating disorder. This accumulative disorder that increase with the amount of the doped material can be observed in the investigation of the solid solutions, as it is the case of the recently reported $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ [32].

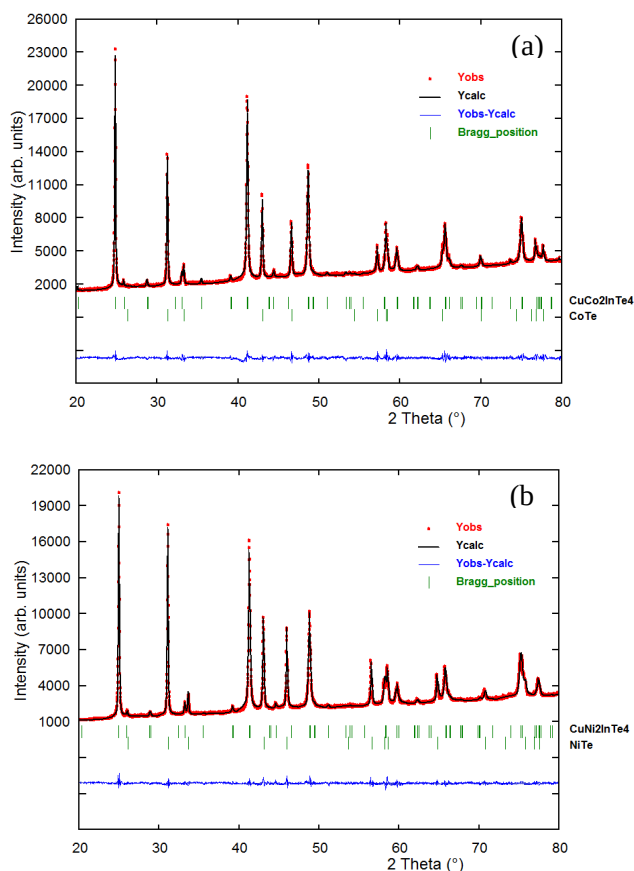


Figure 5. Final Rietveld plot showing the observed, calculated and difference pattern for (a) $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and (b) $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$. The Bragg reflections for both phases are indicated by vertical bars.

In this work we hypothesized the following crystal evolution (see figure 6): the ordered tetragonal chalcopryite α -phase, space group $I\bar{4}2d$ transits to a semi-ordered chalcopryite-like α' -phase, space group $P\bar{4}2c$, in the interval $0 < x < 2/3$, and then goes to a re-ordered stannite δ -phase, space group $I\bar{4}2m$, at $x = 2/3$. The behavior could be more complicated. Recently we have observed a reordering of the cationic sublattice at $x=0.5$ in the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ solid solution system [33].

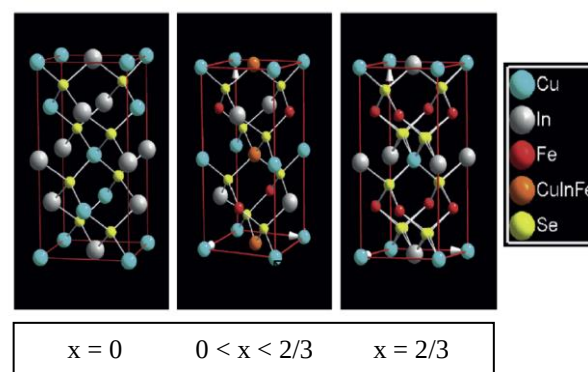


Figure 6. Evolution of the crystal structure of the $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ solid solution system with composition x . Left: $x = 0$, phase α (ordered tetragonal chalcopryite) space group $I\bar{4}2d$; center: $x = 0.5$, phase α' (semi-ordered tetragonal chalcopryite-like) space group $P\bar{4}2c$; right: $x = 2/3$, phase δ (ordered stannite) space group $I\bar{4}2m$. The orange atom (only in the crystal structure at the center of the figure) is labeled CuInFe because this crystallographic site is shared at random by the three cations Cu , In or Fe . For the representation of the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Co/NiTe})_x$ solid solution systems the Se -atom must be changed for Te .

What is certain, is that the field of the ordered chalcopryite α -phase in the I-III-VI₂ / II-VI alloys is limited to $x \sim 0.25$ [34] and the possibility of the existence of this phase at $x = 2/3$ is very improbable. Experimentally, the observed diffraction patterns correspond to a 65.3/34.7 proportion for $\text{CuInTe}_2/\text{CoTe}$ and 58.3/41.7 for $\text{CuInTe}_2/\text{NiTe}$, values which are very different to the nominal proportion 33.33/66.66 which correspond to $x=2/3$. This result indicates that large amounts of Co and Ni have been diluted in the tetragonal phase. Moreover, CuInTe_2 is a diamagnetic material with a negative magnetic susceptibility, but this parameter is positive for $\text{Cu}(\text{Co,Ni})_2\text{InTe}_4$ materials as we will see in the next section. There no doubt that the cationic sublattice of $\text{Cu}(\text{Co,Ni})_2\text{InTe}_4$ materials is occupied by Cu, In and Co (or Ni). The question to be answered is how ordered are they? And how it is possible to distinguish unambiguously chalcopryite and stannite structures? The diffraction patterns of chalcopryite and stannite structures are slightly different, only a few weak lines at low θ appears for the stannite, but it is necessary to have good ordered samples. For polycrystalline samples it not always clearly visible. Another interesting method to observe the order in the sample is using optical

absorption techniques [33], since the absorption curves of disordered samples show a broad impurity band previous to the direct band-gap transition; this broad band nearly disappears for ordered samples. In the next future, we will prepare the entire families CuInTe₂/CoTe and CuInTe₂/NiTe and optical

measurements will be performed. These measurements will give us a better vision about the evolution of the crystallographic structure as a function of composition.

Table 1. Rietveld refinement results for Cu(Co,Ni)₂InTe₄ and (Co,Ni)Te.

	CuCo ₂ InTe ₄	CoTe	R (%)	CuNi ₂ InTe ₄	NiTe	R (%)
Molecular weight (g/mol)	806.63	186.53		806.15	186.29	
<i>a</i> (Å)	6.1997(1)	3.8939(1)		6.1669(1)	3.9411(2)	
<i>c</i> (Å)	12.380(1)	5.3728(2)		12.370(1)	5.3177(3)	
<i>V</i> (Å ³)	475.84(4)	70.55(1)		470.44(4)	71.53(1)	
System	tetragonal	hexagonal		tetragonal	hexagonal	
Space group	<i>I</i> -42 <i>m</i> (N° 121)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmm</i> (N° 194)		<i>I</i> -42 <i>m</i> (N° 121)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmm</i> (N° 194)	
<i>Z</i>	2	2	R _{exp} = 6.7	2	2	R _{exp} = 6.5
D _{calc} (g/cm ⁻³)	5.63		R _p = 7.2	5.69		R _p = 7.2
Weight fraction (%)	65.3	34.7	R _{wp} = 9.5	58.3	41.7	R _{wp} = 9.6
R _B (%)	8.5	7.9	S = 1.4	8.7	8.0	S = 1.5

Table 2. Unit cell, atomic coordinates, isotropic temperature factor and selected geometric parameters (Å, °) for Cu(Co/Ni)₂InTe₄.

Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	Foc	B (Å ²)
Cu	+1	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0.31/0.23
Co/Ni	+2	4 <i>d</i>	0	½	¼	1	0.31/0.23
In	+3	2 <i>b</i>	0	0	½	1	0.31/0.23
Te	-2	8 <i>i</i>	0.264/0.264	0.264/0.264	0.124/0.124	1	0.31/0.23
Cu-Te ⁱ	2.577/2.575		Co-Te Ni-Te	2.694 2.677		In-Te	2.778/2.774
Te-Cu-Te ⁱⁱ	106.9/106.2	x4	Te-Co-Te ^{iv}	109.6/109.5	x4	Te ⁱ -In-Te ^{iv}	107.8/108.1 x4
Te-Cu-Te ⁱⁱⁱ	110.6/111.2	x2	Te-Co-Te ^v	109.2/109.4	x2	Te ^{iv} -In-Te ^{vi}	112.7/112.2 x2

Symmetry codes: (i) -0.5+x, -0.5+y, 0.5+z; (ii) -y, x, -z; (iii) -x, -y, z; (iv) -0.5+y, 0.5-x, 0.5-z; (v) -x, 1-y, z; (vi) 0.5-y, -0.5+x, 0.5-z

SQUID measurements. In Figure 7 (left side) the magnetic susceptibility of $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ with an applied magnetic field of 60 Oe is displayed. Also, at the right side, the magnetic susceptibility of CoTe is also showed for comparison (in this figure, QA means sample prepared in quartz Ampoule and HP means sample prepared at high pressure) [35].

With respect to the influence of the secondary phase in our experimental curve, it can be observed that the magnetic susceptibility of CoTe is nearly constant in the entire measured temperature range, and his value is almost ten times lower than the minimal vale observed for $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$, then it can be considered than his effect only displaces our curve up horizontally by a very low value and do not affects at all the shape of the ZFC or FC curves.

The behavior of the magnetic susceptibility of $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ is typical of a superparamagnetic state with an irreversibility temperature (T_{irr}) higher than the maximum temperature reached in the experiment (400K). In superparamagnetic (SPM) systems, χ_{ZFC} usually vanishes at very low temperature and increases gradually with increasing temperature up to the blocking temperature T_B because of the thermally activated alignment of the superspins along the magnetic field direction. Above T_B , however, the thermal energy destroys the alignment of the superspins in favor of SPM randomization. This leads to a gradual decrease in χ_{ZFC} with increasing temperature. However, in our curve, we observe a monotonic increase of χ_{ZFC} indicative that T_B has not reached yet ($T_B > 400\text{K}$).

An approximation to the blocking temperature value can be obtained from the difference between the susceptibilities FC and ZFC, given in figure 8. As it can be seen in this figure, the experimental values can be divided in two sets which can be interpreted as two different magnetic regimes. The blocking temperature (T_B) is the intersection with the temperature axis where $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}} = 0$ and gives a value of $\sim 450\text{K}$.

With respect to the FC curve, it increases with temperature with minimum values at very low temperatures. This behavior suggests a SSG state since the crossover from blocked-to-free or frozen-to-free superspin rotation, respectively, is marked by a peak with a rounded shape. Therefore, in order to decide on blocked SPM or SSG behavior more sophisticated data sets must be examined such as the

complex ac susceptibility or magnetization after ageing and rejuvenation protocols [22].

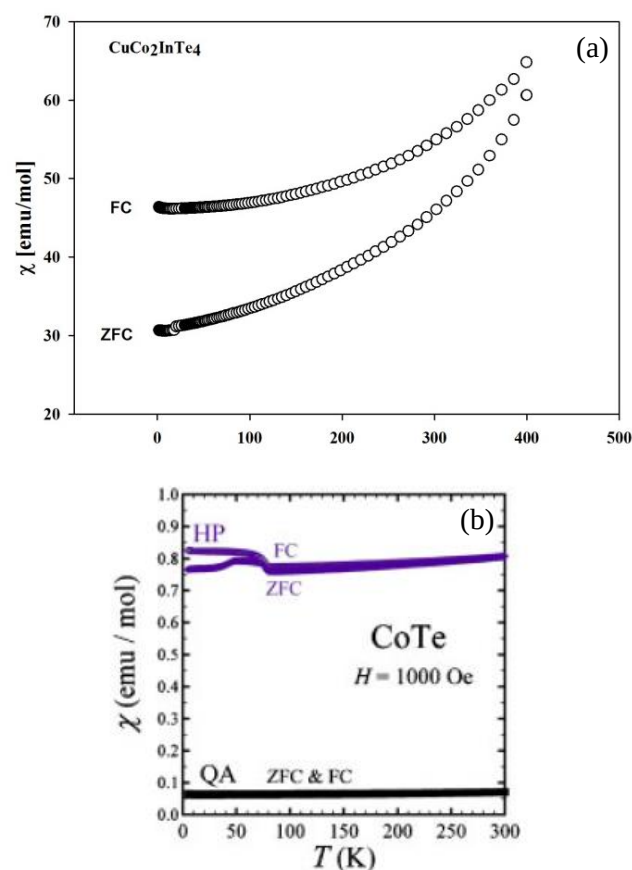


Figure 7. DC magnetic susceptibility of (a) $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and (b) CoTe [35].

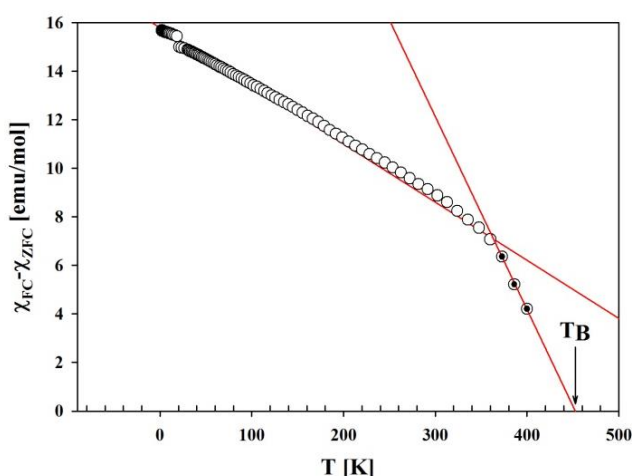


Figure 8. Difference between the susceptibilities FC and ZFC for $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$. The red lines are linear fits, one using all the experimental points and the other using only the three points at higher temperatures (white points with a littler black point).

The magnetization as a function of the applied field has been measured at 1.8, 50, 100, 250 and 300K in the range of $7 \times 10^4 < H < 7 \times 10^4$ Oe. In Figure 9, the results for 1.8 and 300K are shown.

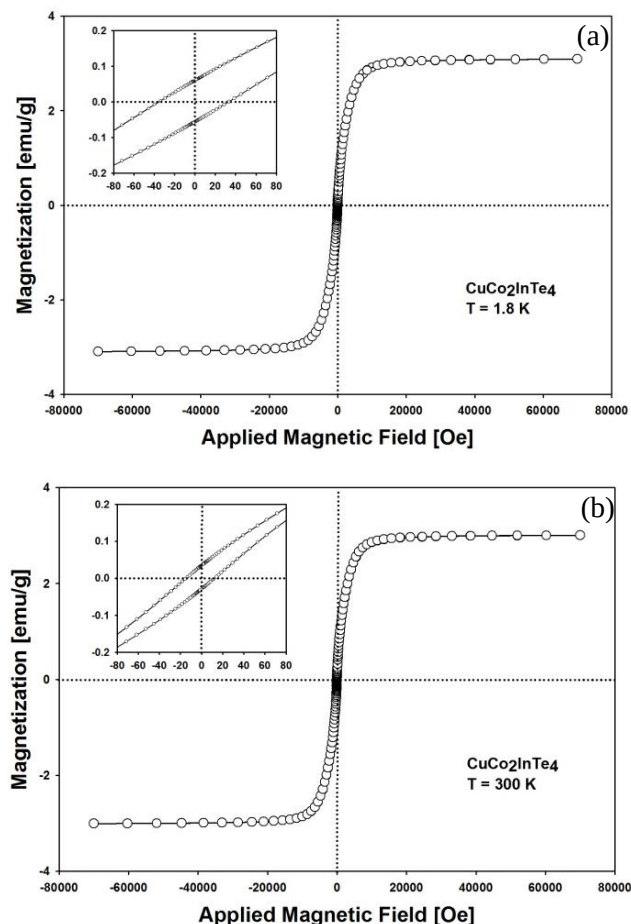


Figure 9. Magnetization as a function of the applied magnetic field, at (a) $T=1.8$ K and (b) 300K for CuCo₂InTe₄. The inserts are an amplification of the low magnetic field region in order to clearly observe the respective magnetic hysteresis.

The relation between magnetic saturation (M_s) and residual magnetization (M_r) are 0.019 and 0.012 for $T=1.8$ K and $T=300$ K, respectively, indicating that CuCo₂InTe₄ is a very soft magnet.

The variation of the coercive field (H_c) with temperature, it is given in figure 10. The experimental points have been fitted with the classical equation for a system of non-interacting and randomly oriented particles:

$$H_c = H_0 \left(1 - \frac{T}{T_B}\right)^n \quad (1)$$

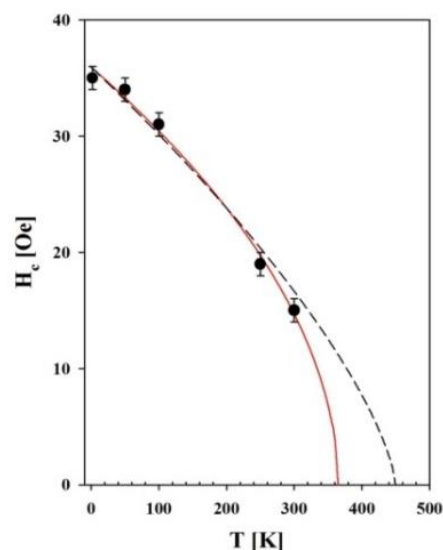


Figure 10. The coercive field (H_c) as a function of temperature for CuCo₂InTe₄. The red line is a free fit with equation (1). The dashed line is a fit with the same equation but with T_B fixed at 450K.

Where H_0 is the coercive field at $T_0 = 0$ K, T_B is the blocking temperature and n must be close to 0.5. The free fit is the red line in Figure 8, that gives $H_0 = 35.94$ Oe, $T_B = 365$ K and $n=0.52$. Although the fit reproduces well the experimental points it does not give a reliable value for T_B . Instead the dashed line is a fit where the T_B temperature was fixed with the value obtained from figure 4 and gives $H_0=35.94$ Oe and $n = 0.70$. This last fit seems to have more physical meaning since a higher value of n implies more strong interactions between particles as there are in a SSG system suggested for the behavior of the FC curve.

In Figure 11, the DC magnetic susceptibility for CuNi₂InTe₄ is given (a) together with the reported analogous curve for NiTe [35].

The behavior of the magnetic susceptibility of the secondary phase (NiTe-QA) is similar to those of CoTe phase in the sense that it has a nearly constant value ($\sim 0.5 \times 10^{-3}$ emu/mol) with temperature but shows a little hysteresis for $T < 180$ K. The presence of this secondary phase may explain the relative high value of the diamagnetic component observed in CuNi₂InTe₄ but it seems not enough for the sharply increase of the CuNi₂InTe₄ curve at low temperatures.

The CuNi₂InTe₄ can be interpreted with the overlap of two magnetic components, one diamagnetic and

the other ferromagnetic. This interpretation is clearer if we observe the M Vs H curves (Figure 12). At very low temperature (1.8K) the weak ferromagnetic and the diamagnetic components coexists. The first one dominates at low magnetic field values whereas the second one dominates at higher magnetic field values. At $T > 1.8K$ only the diamagnetic component is observed coherently with figure 11.

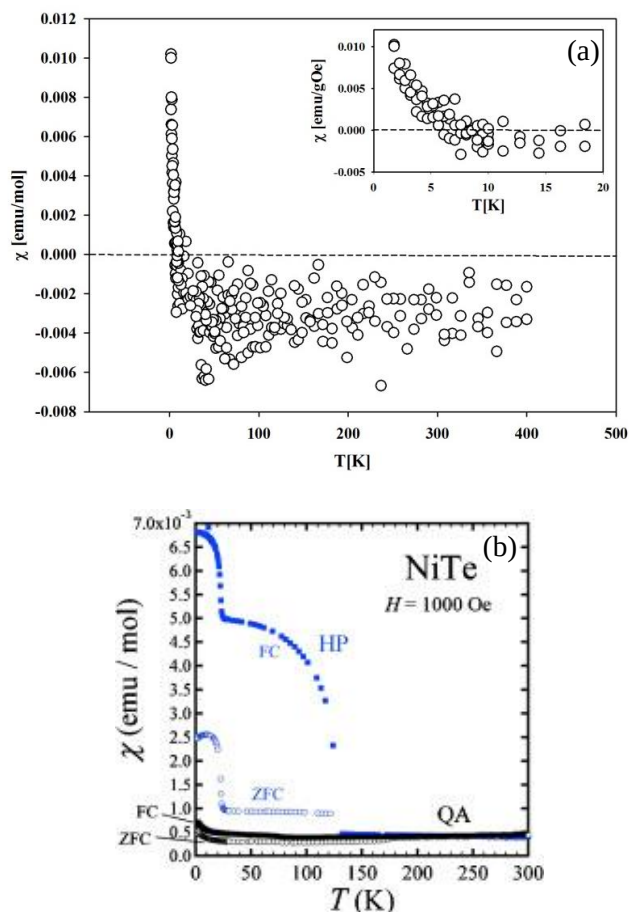


Figure 11. DC magnetic susceptibility of (a) $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$ and (b) NiTe [35].

4. CONCLUSIONS

The crystal structure and magnetic behavior of $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$ have been investigated by XRD and SQUID techniques. It was found that both materials crystallizes in a tetragonal $I\bar{4}2m$ ($N^\circ 121$) with important amounts of a secondary phase (CoTe and NiTe , respectively). The magnetic behavior of $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ is that of a superparamagnetic with a blocking temperature of $\sim 450K$ whereas for $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$ we observed the

presence of two superimposed magnetic components, one weak ferromagnetic and another diamagnetic.

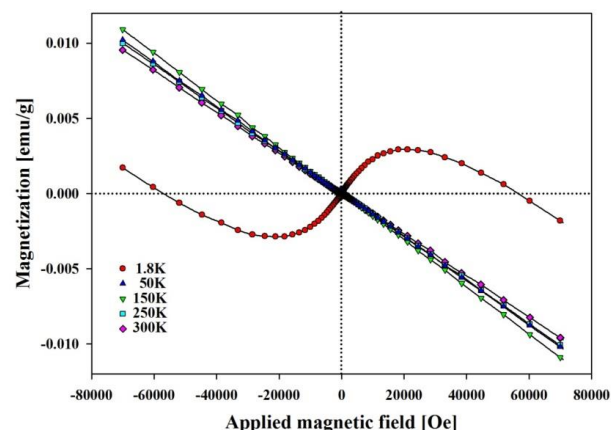


Figure 12. Magnetization Vs applied magnetic field curves for $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$ at 1.8, 50, 150, 250 and 300K.

5. ACKNOWLEDGEMENT

P.G-G wants to thank to CDCHTA-ULA grant code C-1885-14-05-B and Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) project number 2011001341 (Fabricación de celdas solares fotovoltaicas de bajo costo mediante las técnicas combinadas de deposición electroquímica y evaporación). I.Z-D acknowledges postdoctoral fellow from CONACyT Project number CB2014-235840 (Desarrollo de Materiales para Tecnologías de Hidrógeno).

6. REFERENCES

- [1]. Nikiforov K.G., Progr. Crystal Growth Charac. Mater. 1999; 39:1.
- [2]. Parthé E., in : J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Intermetallic compounds, principles and applications, Vol. 1, Jhon Wiley & Sons, Chichester, UK, Chap. 14. (1995).
- [3]. Delgado J.M., Inst. Phys. Conf. Series 1998; 152:147.
- [4]. Shay J.L. and Wernick J.H., "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", Pergamon Press, Oxford 1974.
- [5]. Chen S., Gong X.G., Walsh A., Wei S.H., Phys. Rev. 2009; B79: 165211.
- [6]. Chen S., Yin W.J., Yang J.H., Gong X.G., Wei S.H., Appl. Phys. Lett. 2009; 95: 052102.
- [7]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P., Muñoz M., Durán S. and Quintero M., Phys. B:

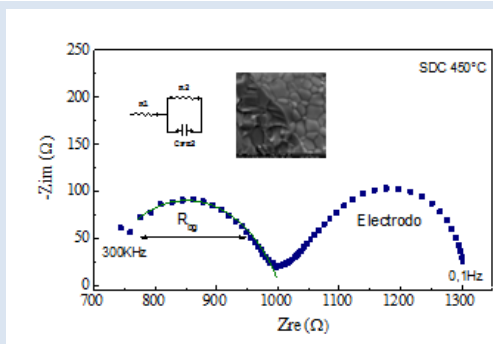
- Cond. Matter 2008; 403:3228.
- [8]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P., Muñoz M., Durán S. and Quintero M., Mater. Res. Bull. 2014; 38:1061.
 - [9]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P., Muñoz M., Durán S. and Quintero M., Physica B 2008; 403:3228.
 - [10]. Delgado G.E., Quintero E., Tovar R., Grima-Gallardo P. and Quintero M., J. Alloys Comp. 2014; 613:143.
 - [11]. Ghosh A., Palchoudhury S., Thangavel R., Zhou Z., Naghibolashrafi N., Ramasamy K. and Gupta A., Chem. Comm. 2015. Accepted.
 - [12]. Chykhrij S.I., Parasyuk O.V. and Halka O.V., J. Alloys Comp. 2000, 312:189.
 - [13]. Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Parasyuk O.V., Husak O. and Kadykalo E.M., J. Alloys Comp. 2002; 343:125.
 - [14]. Zmiy O.F., Mishchenko I.A. and Olekseyuk I.D., J. Alloys Comp. 2004; 367:49.
 - [15]. Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Husak O., Piskach L.V., Volkov S.V. and Pekhnyo V.I., J. Alloys Comp. 2005; 402:186.
 - [16]. Davydyuk G.Y., Sachanyuk V.P., Voronyuk S.V., Olekseyuk I.D., Romanyuk Y.E., and Parasyuk O.V., Phys. B: Cond. Matter. 2006; 373:355.
 - [17]. Uchitomi N., Asubar J.T., Oomae H., Endoh H. and Jinbo Y., J. Surf. Sci. Nanotech. 2011; 9: 95-102 and references there in.
 - [18]. Zhao Y-J. and Zunger A., Phys. Rev. B 2004; 69: 104422 and references there in.
 - [19]. Novotortsev V. M., Shabunina G.G., Koroleva L.I., Aminov T.G., Demin R.V. and Boichuk S.V. Inorganic Materials 2007; 43: 12-17.
 - [20]. Pérez J., Silva P.J., Durante-Rincón C.A., Primera Ferrer J. and Fermin J.R. J. Magnetism and Magnetic Materials 2008; 320: 2155-2158.
 - [21]. Grima-Gallardo P., Alvarado F., Muñoz M., Durán S., Quintero M., Nieves L., Quintero E., Tovar R., Morocoima M. and Ramos M.A. Phys. Stat. Sol. A 2012; 209:1141-1143.
 - [22]. Bedanta S. and Kleemann W. J. Phys. D: Appl. Phys. 2009; 42:013001.
 - [23]. Walsh A., Wei Su-H., Chen S. and Gong X.G. Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2009, Philadelphia, PA, USA.
 - [24]. Medina S., Bouhafs B. and Ruterana P. Computational Materials Science 2014; 85:159-163.
 - [25]. PDF-ICDD-Powder Diffraction File (Set 1-65), International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA, USA (2013).
 - [26]. Boultaf A. and Löuer D., J. Appl. Cryst. 2004; 37:724.
 - [27]. Hall S.R., Szymanski J.T. and Stewart J.M., Can. Mineral. 1978; 16:131.
 - [28]. Rietveld H. M. J. Appl. Cryst. 1969; 2:65.
 - [29]. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B. 1993; 192:55.
 - [30]. de Meester de Betzembroeck P., and Naud J. Bull. Soc. Chim. Belg. 1971; 80:107.
 - [31]. Rost E., and Vestersjoe E., Acta Chem. Scand. 1968 ; 22:2118.
 - [32]. Grima-Gallardo P., Torres S., Quintero M., Nieves L., Moreno E. and Delgado G.E. J. Alloys and Compounds 2015; 630: 146-150.
 - [33]. P. Grima-Gallardo, M. Quintero, L. Nieves, H. Cabrera, E. Perez-Cappe, I. Zumeta-Dubé, J.A. Aitken and J.A. Brant. Submitted to RLMM Agost 2016.
 - [34]. Grima-Gallardo P. Phys. Stat. Sol. (a) 1992; 134:119.
 - [35]. Umeyama N., Tokumoto M, Yagi S., Tomura M., Tokiwa K., Fujii T., Toda R., Miyakawa N. and Ikeda S.-I. Jap. J. Appl. Phys. 2012; 51:053001.

CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS YSZ-SDC OBTENIDOS A PARTIR DE POLVOS NANOMÉTRICOS SINTETIZADOS POR COMBUSTIÓN

Jackeline Quiñones^{1*}, Aurora Molina², Mersha Campos², Gema Gonzalez³

1: Laboratorio de Caracterización de Muestras Policristalinas, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas. 2: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Valle de Sartenejas. Caracas. 3: Centro de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Edo. Miranda.

* jquinones@fisica.ciens.ucv.ve



RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis y caracterización de zirconia dopada con 8% de itria (YSZ), ceria dopada con 20% samaria (SDC) y de su mezcla en 25 y 75 p/p respectivamente. El material en polvo fue obtenido por el método de combustión. Las muestras compactadas y sinterizadas a 1350 °C se caracterizaron mediante las técnicas difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se verificó una estructura cúbica del tipo fluorita para ambos óxidos con tamaños de partículas nanométricos. En la mezcla se evidencia la presencia de SDC y una solución sólida intermedia. Las imágenes de SEM revelan una microestructura con porosidad y granos entre 0,5 y 1,0 μm . La muestra con mejor densificación resultó ser SDC, mostrando la mayor conductividad iónica por debajo de 600 °C, con una energía de activación 1,06 eV. Por encima de 600 °C, hubo una disminución de la conductividad atribuida a una alta concentración de dopante que favorecería la asociación de defectos, limitando el movimiento de las vacancias de oxígeno. Este efecto fue disminuido por la mezcla con YSZ, observándose una menor energía de activación (0,84 eV), lo cual pudiera estar relacionado con el cambio de composición local debida a la formación de una solución sólida..

Palabras Claves: Electrolito sólido, YSZ -SDC, síntesis por combustión.

CHARACTERIZATION OF YSZ-SDC ELECTROLYTES OBTAIN WITH NANOMETRIC POWDERS PREPARED BY COMBUSTION

ABSTRACT

8% Yttria doped zirconia, 20% samaria doped ceria and a mixture YSZ-SDC (25-75%w/w) were prepared by combustion method. Powders were sintered in pellets at 1350 °C to obtain dense material. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for phases, microstructural and ionic conductivity measures. The samples exhibit a fluorite type structure with nanometric sized particles. XRD analysis indicate SDC and solid solution coexisting in the mixed sample. SEM micrograph shows microstructure with grain sizes in the range of 0,5 to 1,0 μm . SDC shows good densification, showing the higher ionic conductivity below 600 °C, with an activation energy of 1,06 eV. Above 600 °C, there was a decrease in the conductivity attributed to a high concentration of dopant that could promote the defect association, limiting the movement of oxygen vacancies. This effect was reduced by mixing with YSZ, showing a lower activation energy (0,84 eV), which may be related to local composition change due to the formation of a solid solution.

Keywords: Solid state electrolyte, YSZ-SDC, Combustion synthesis.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos en estado sólido en los cuales la conductividad eléctrica es dominada por el movimiento de iones a través de su estructura son conocidos como electrolitos sólidos. La propiedad de transporte iónico se atribuye a la existencia de defectos en la red o a la presencia de estructuras de canales que permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos. Las celdas de combustible de óxidos sólidos “SOFC” por sus siglas en inglés, emplean electrolitos de dióxido de zirconio estabilizado en fase cúbica con óxido de itrio (YSZ, ‘Yttria Stabilized Zirconia’), con una composición de 8 a 10 % molar de Y_2O_3 , ya que el mismo presenta una excelente estabilidad química y una alta conductividad iónica a temperaturas entre 800-1000 °C [1]. Sin embargo, las temperaturas requeridas son tan altas, que han surgido alternativas tales como el óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC) o samario (SDC), con desempeños por debajo de los 800 °C. Los óxidos YSZ y SDC con la estructura tipo fluorita, conducen iones O^{2-} a través de las vacancias de oxígeno generadas por el dopaje. Este fenómeno es activado por la temperatura, de manera que la conductividad puede estar determinada por la energía de migración para el transporte de oxígeno confinado en la red y por la fuerte interacción entre vacancia e iones, lo cual puede resultar en una energía de activación en el orden de 1,0 eV. Entre las mejoras que se pueden introducir en el estudio de estos sistemas, se encuentra el uso de óxidos bifásicos en donde la interfase posee propiedades dinámicas y físicas que podrían contribuir en mejoras apreciables de la propiedad de transporte iónico [2].

En líneas generales, el CeO_2 dopado con samario Sm^{3+} y con gadolinio Gd^{3+} tiene una conductividad iónica que es un orden de magnitud mayor que la del ZrO_2 dopado con 8% molar de Y_2O_3 . Este hecho se atribuye a que el Ce^{4+} tiene un radio mayor, produciendo una estructura más abierta, por lo tanto los iones O^{2-} migran más fácilmente. Sin embargo, el CeO_2 presenta una conductividad electrónica apreciable bajo condiciones de atmosfera reductora, la cual es una característica que se debe limitar en el uso como electrolito [2]. Para contrarrestar este efecto, se ha estudiado el uso de barreras entre el ánodo y el electrolito que incluyen BaO [3], YSZ [4] y más recientemente mezclas con carbonatos [5]. También se usa el co-dopaje con samario Sm,

gadolinio Gd, y neodimio Nd [6,7].

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los óxidos: zirconia dopada con 8% de itria (YSZ) y ceria dopada con 20% de samaria (SDC), preparados por el método de combustión. A través de esta vía se producen polvos con un tamaño de partícula nanométrico. Se presenta la conductividad eléctrica de los óxidos puros y de la mezcla de ambos en proporciones 25% y 75% en peso. En la unión de ceria con zirconia, la zirconia puede actuar como una barrera entre la ceria y una atmósfera reductora para evitar la reducción del cerio en el óxido, lo cual tiene un efecto desfavorable en la propiedad de conductividad iónica. Por otro lado, la ceria también puede actuar como barrera para evitar la reacción entre el YSZ y el cátodo usado en celdas de combustible de óxido sólido [8].

2. PARTE EXPERIMENTAL

El dopaje en zirconia con 8% de itria implica una formula teórica $Zr_{0,852}Y_{0,148}O_{1,926}$ y en ceria dopada con 20% de samaria correspondería $Ce_{0,667}Sm_{0,333}O_{1,835}$. En este trabajo dichas composiciones serán referidas como YSZ y SDC respectivamente. Para la obtención de los óxidos se usó la síntesis por combustión a partir de nitratos. En este procedimiento se establece una relación neta de las valencias de los nitratos a la de combustible igual a la unidad, lo cual conduce a la formación del óxido por reacción directa entre el agente reductor y el agente oxidante. Durante la reacción de combustión se forman principalmente N_2 , CO_2 y H_2O como productos gaseosos. De acuerdo al equilibrio establecido para cada sistema [9] se preparó YSZ, partiendo de las siguientes relaciones molares entre nitratos y glicina, $0,92 ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$: $0,16 Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: $1,29 C_2H_5NO_2$. Para el caso de SDC se utilizaron las siguientes relaciones molares entre nitratos y ácido cítrico, $0,8Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: $0,4Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: $0,95C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Los reactivos de grado analítico, marca Sigma-Aldrich, se mezclaron guardando una relación de 10 mL de agua desionizada por cada gramo de compuesto a preparar.

La combustión se llevó a cabo con una temperatura de inicio de 450 °C. El material obtenido luego de la combustión, fue calcinado con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 600 °C y se aplicó una meseta de 3 horas, hasta remover el

resto de material orgánico producto de la combustión. Las muestras de los óxidos en polvo se caracterizaron mediante un difractómetro de rayos X (XRD), marca Philips con radiación de cobre (Cu K_α). Para la mezcla se usó un equipo Xpert Pro, marca Philips, con radiación de cobalto (Co K_α). En ambos experimentos se operó a un voltaje de 40 KV y una corriente de 20 mA.

Se realizaron las pastillas del material en polvo a partir del prensado uniaxial en seco, entre 764 y 688 MPa, en una prensa marca Perkin-Elmer. Se obtuvieron pastillas cilíndricas de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Posteriormente se llevó a cabo la sinterización a 1350 °C por 5 horas.

Para estudiar la morfología y realizar el análisis elemental de las pastillas se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca HITACHI, modelo S-400. Las muestras fueron cubiertas con una película de carbón. Las imágenes se procesaron a través del programa *Image J* [10] para determinar la distribución de tamaño de granos.

La respuesta eléctrica fue estudiada utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se usó un potenciostato marca Gamry modelo PCI4-300 en una configuración de dos electrodos con una señal de amplitud 50 mV y un intervalo de frecuencias de 0,1 Hz a 300 KHz, con una densidad de 10 puntos por década. La celda de medida consistió en dos electrodos de platino adheridos a la muestra con pega de plata. El sistema fue llevado a la temperatura de ensayo, entre 400 y 800 °C, dentro de un horno tubular. Los datos obtenidos fueron ajustados mediante el programa “EIS analyser” [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización estructural y microestructural

Los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas en la síntesis por combustión son presentados en la figura 1. Se verifica la presencia de una estructura cúbica tipo fluorita para ambas muestras. En el difractograma de la figura 1a se incluyen los datos de la ficha JCPDS 30-1468 para $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93}$, usada como referencia para indexar la muestra YSZ. En la figura 1b, el difractograma para SDC se indexó con la ficha JCPDS 75-0160 del óxido de fórmula $\text{Ce}_{0,60}\text{Sm}_{0,40}\text{O}_{1,80}$. El ensanchamiento de los picos se asoció con la

presencia de tamaños de partículas nanométricas. La aplicación de la ecuación de Scherrer [12], tomando en cuenta la corrección instrumental, permitió evaluar un tamaño de cristalito de 6nm para la zirconia y 13nm para la ceria.

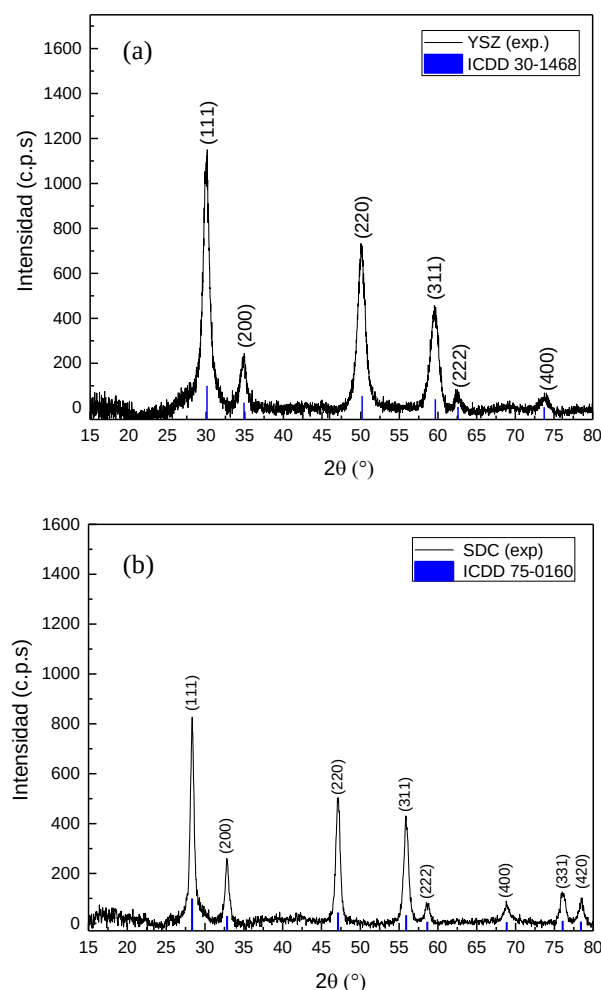


Figura 1: Difractogramas de las muestras en polvo calcinadas a 600 °C (a) YSZ (b) SDC.

En la figura 2 se presenta las micrografías de las pastillas de YSZ y SDC sinterizadas a 1350 °C. En la imagen de la figura 2a, correspondiente a YSZ, se observan zonas densas y otras con presencia de porosidad. Una imagen aumentada de esta misma muestra, presentada en la figura 2b, permite apreciar los granos en las zonas más densas. Para SDC, figura 2c, se evidencia una microestructura más compacta y con una porosidad distribuida uniformemente entre las uniones de granos. Un análisis superficial realizado sobre la figura 2d, correspondiente a SDC a un mayor aumento,

permitió estimar un porcentaje de 1% de poros con un tamaño promedio $0,02 \mu\text{m}$ de diámetro.

Los histogramas de la distribución granulométrica obtenidos del análisis de las micrografías obtenidas por SEM muestran un diámetro promedio de $0,56 \mu\text{m}$ para YSZ y $1,3 \mu\text{m}$ para SDC (figura 3). Los tamaños de grano obtenidos posteriores a la sinterización, guardan una relación similar a la

encontrada en los tamaños de cristalito de los polvos de partida estimados por DRX. Es decir, el tamaño partícula en YSZ fue menor que en SDC, y se observa un tamaño de grano menor en YSZ en comparación con SDC, para la misma temperatura de sinterización.

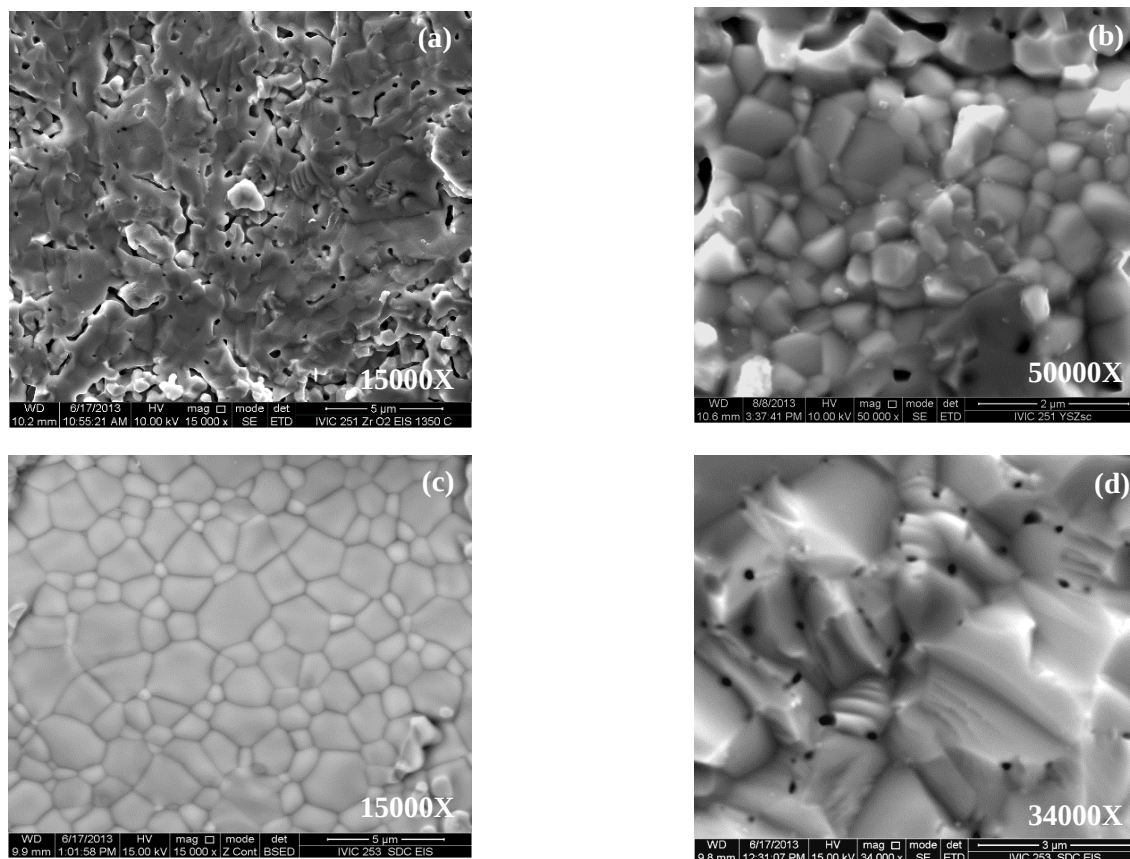


Figura 2: Imágenes SEM de las pastillas sinterizadas a $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) y (b) granos en YSZ, (c) y (d) granos en SDC.

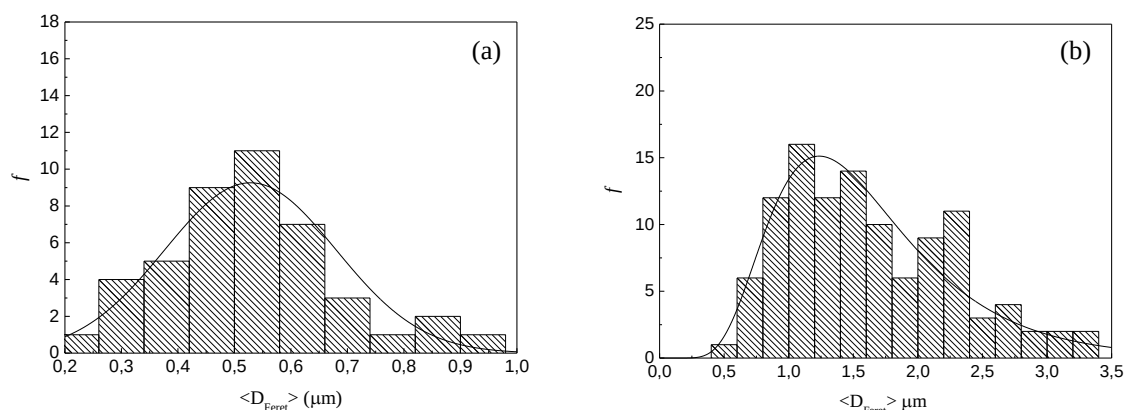
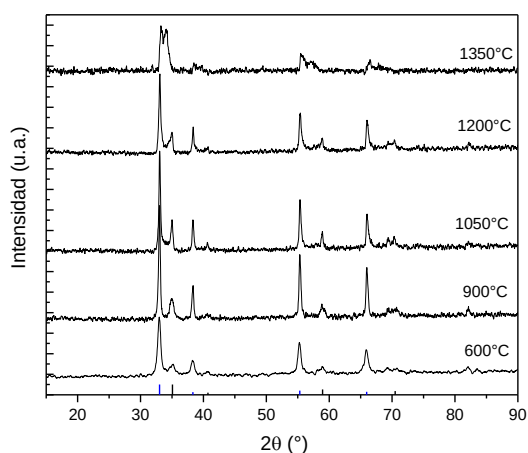
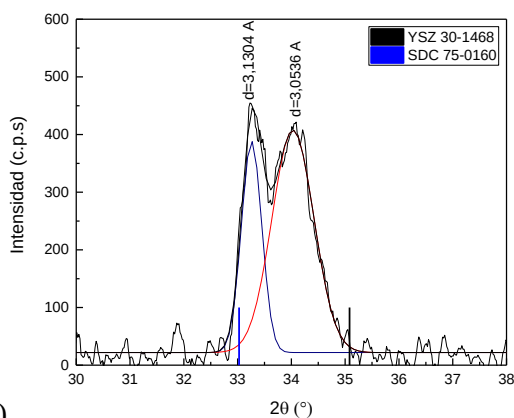


Figura 3: Histograma de tamaño de grano (a) YSZ y (b) SDC.

En la figura 4a se presenta los difractogramas para la pastilla obtenida de la mezcla 25YSZ-75SDC p/p y sometida a calentamientos sucesivos hasta 1350 °C. Entre 600 °C y 1200 °C existe una diferenciación de las reflexiones correspondientes a los dos óxidos de partida. Para la temperatura de sinterización 1350 °C, se evidencia la ocurrencia de otra fase con su reflexión máxima entre las dos reflexiones de máxima intensidad para SDC e YSZ (ver figura 4b).



(A)



(B)

Figura 4: (a) Difractogramas de las pastillas calcinadas por 5 h (CoK α). (b) Deconvolución de los máximos más intensos en 25YSZ-75SDC a 1350 °C.

El máximo más intenso correspondiente a SDC presenta un corrimiento hacia un ángulo mayor, ubicándose por encima del máximo principal de la referencia JCPDF 75-0160. Este hecho indica una disminución del parámetro de red del SDC de partida en la mezcla. La disminución del parámetro de red puede ocurrir por dos vías. La primera pudiera ser el intercambio de iones de zirconio con

un radio iónico menor Zr⁴⁺ (0,84 Å) en las posiciones de cerio Ce⁴⁺ (0,97 Å). La segunda podría ser la migración de samario desde el SDC hacia la estructura del YSZ, disminuyendo así la fracción molar del dopante en el SDC inicial, reduciendo en consecuencia el parámetro de red. El parámetro de red estimado a partir de esta reflexión resultó con un valor de 5,422 Å. El pico de mayor intensidad para la segunda fase se podría asociar con una solución sólida en la cual los elementos zirconio, cerio, samario e itrio se encuentran distribuidos aleatoriamente en la red. El parámetro de red calculado para dicha solución da como resultado 5,289 Å, un valor intermedio entre los correspondientes a YSZ (5,139 Å) y SDC (5,450 Å) usados como referencia, tal como se puede apreciar en la figura 4b.

La microestructura en 25YSZ-75SDC (figura 5a) se caracteriza por una estructura granular con algunos poros y una distribución de tamaños, mostrada en la figura 5b. En este caso el tamaño de grano promedio es de 0,6 μm . Se puede notar la presencia de poros relativamente grandes y comparables a granos pequeños presentes en la microestructura.

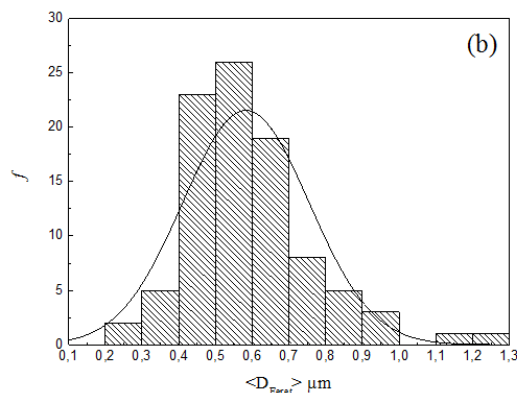
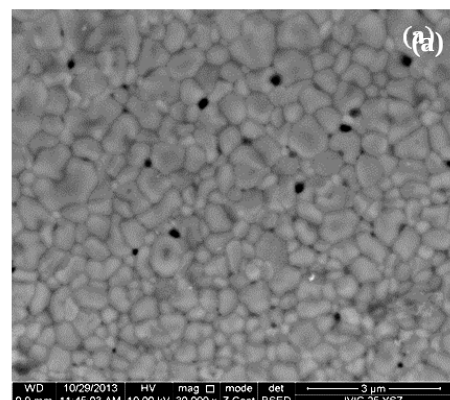


Figura 5: (a) Imagen SEM de la muestra 25YSZ-75SDC sinterizada a 1350 °C (b) Histograma.

3.2 Caracterización electroquímica

La espectroscopia de impedancia es una técnica que permite caracterizar las propiedades eléctricas de sistemas electroquímicos. A través del análisis de las componentes de la impedancia en un espectro de frecuencias, se determina un circuito eléctrico que describe el comportamiento del sólido. Bauerle [13] obtuvo el circuito equivalente que actualmente se usa para la mayoría de los electrolitos sólidos, una combinación de RC en paralelo conectados en serie. Experimentalmente se ha encontrado que los procesos de transporte a frecuencias altas ocurren en el núcleo o grano, con capacitancias en el orden de unos pocos picofaradios (10^{-12} F). Las capacidades asociadas con procesos de frecuencias más bajas ocurren en los bordes de granos y caen en el rango de los nanofaradios (10^{-9} F). Si en el espectro aparecen señales a frecuencias aún menores, con capacitancias del orden de los microfaradios (10^{-6} F), se deben a procesos que transcurren en los electrodos de medida [14,15]. En sistemas reales, se puede representar la capacitancia a través de un elemento de fase constante (CPE), cuya relación con un capacitor C_n y la resistencia R se describe por:

$$C_n = \frac{(R \text{ CPE})^{1/n}}{R} \quad (1)$$

En donde un valor de n igual a 1 representa un capacitor puro. En la figura 6 se representan los espectros de impedancia para SDC hasta 600 °C. Se muestra el circuito equivalente obtenido para 400 °C, indicando la contribución de grano (R_1 o R_g) y de borde de grano (R_2 o R_{bg}). Los valores derivados del ajuste se reportan en la tabla 1, en donde la discriminación de la conductividad de borde de grano y grano se deduce de los valores C_n presentados.

En la tabla 1 puede apreciarse una disminución de la contribución de la resistencia de borde de grano (R_{bg}) a la resistencia total ($R_g + R_{bg}$) a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, a 400 °C la resistencia R_{bg} representa un 36%, mientras que a 550 °C baja a 22%. Para temperaturas mayores no fue posible separar las contribuciones, ya que los semicírculos observados en la figura 6 tienden a desaparecer.

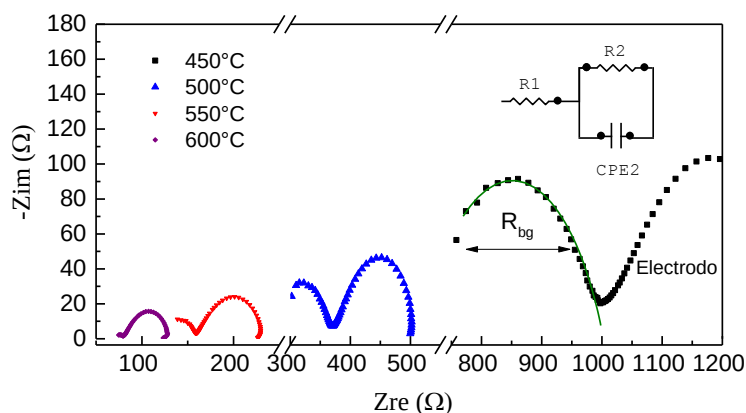


Figura 6: Diagramas de Nyquist para SDC a 50 mV. Se muestra el ajuste para 400 °C.

Tabla 1: R_g , R_{bg} y C_n obtenidos del ajuste para SDC.

T (°C)	R_g (Ω)	R_{bg} (Ω)	$CPE2$ (F)	n	C_n (F)
400	2476	1410	1,1E-6	0,5	1,71E-9
450	692	309	4,5E-7	0,7	1,00E-8
500	273	98	4,9E-7	0,7	6,91E-9
550	125	35	8,6E-7	0,7	9,92E-9

En la figura 7 se presentan los diagramas de Nyquist para YSZ y 25YSZ-75SDC a partir de 500°C. En estos casos el análisis de los espectros arrojó valores de CPE en el orden de los microfaradios, debido a lo cual se ha considerado la resistencia total como el corte a altas frecuencias dado por el ajuste. A partir

de dichos valores se determinó la conductividad a través de la aplicación del modelo de pared de ladrillo [13], considerando los parámetros geométricos del experimento. Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 2.

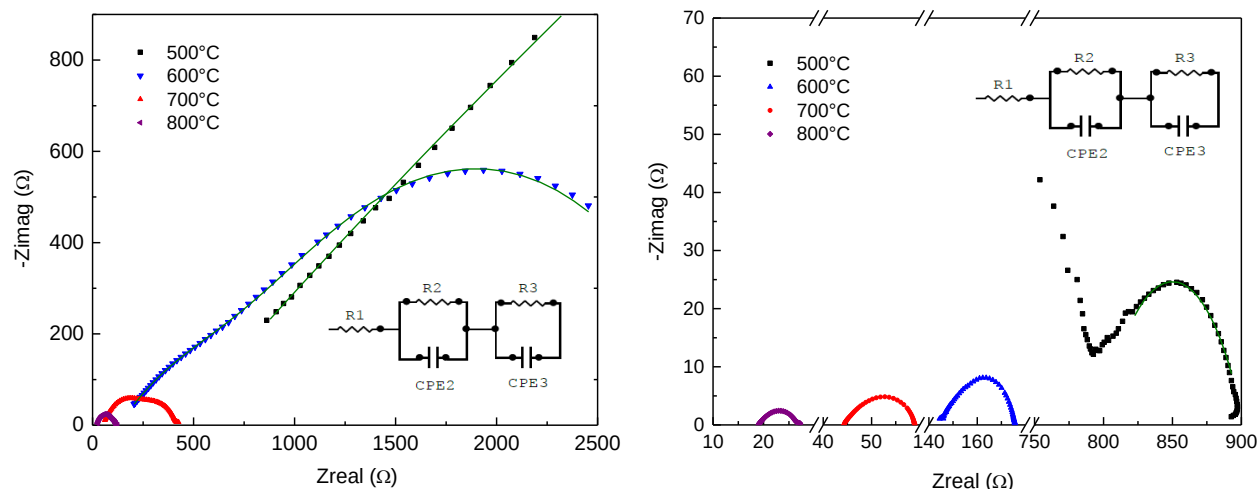
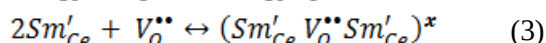
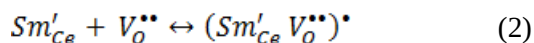


Figura 7: Diagramas de Nyquist a 50 mV para (a)YSZ (b) 25YSZ-75SDC.

A partir de los valores presentados en la tabla 2, en la figura 8 se representa la dependencia de la conductividad total con el inverso de la temperatura.

En la figura 8 se observa la ocurrencia de una discontinuidad alrededor de los 600 °C para la muestra SDC, con un valor máximo de la conductividad de $4,4\text{E-}3 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. Por encima de esta temperatura, la conductividad decae y posteriormente se produce un incremento. Existe la posibilidad de un exceso en la cantidad de dopante que a su vez genere un exceso de vacancias de oxígeno. La interacción de tipo electrostático entre el dopante y la vacancia de oxígeno puede dar lugar a la formación de “clusters” o asociaciones, creándose otro tipo de defecto que limita la movilidad de las vacancias [7]:



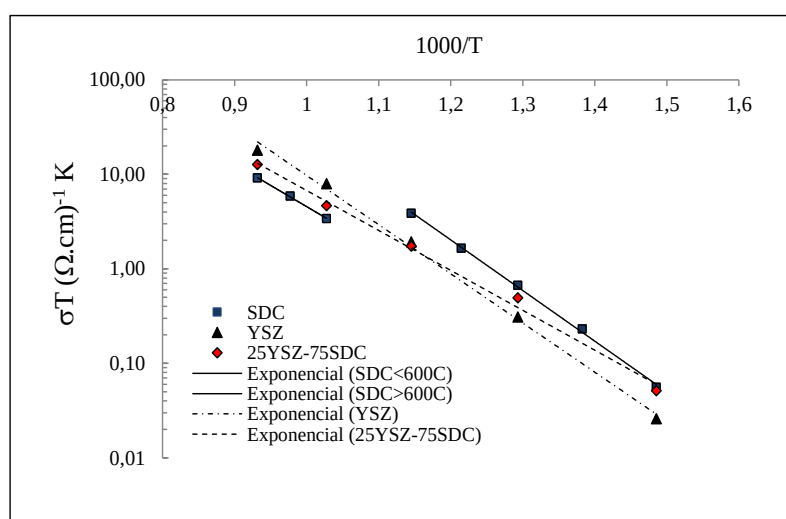
Los defectos descritos en la ecuaciones 2 y 3 tienden a ser importantes a bajas temperaturas. A medida que la temperatura se incrementa, se vence la barrera de energía para la disociación de los “clusters”, lo cual permite la movilidad de las vacancias. Es por esta razón que en la tabla 3 se ha reportado dos energías de activación para SDC. La energía de activación se determinó de la dependencia tipo Arrhenius de la conductividad con la temperatura:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\Delta E_a/KT} \quad (4)$$

Se observa que la conductividad de la mezcla 25YSZ-75SDC se encuentra entre los dos óxidos y la energía de activación para la conductividad en todo el rango de temperatura se ubica por debajo, sugiriendo una posible mejora por la unión de los óxidos.

Tabla 2: Resistencia total (R_g+R_b) y conductividad σ de las muestras.

$T (^{\circ}\text{C})$	YSZ		SDC		25YSZ-75SDC	
	$R (\Omega)$	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$	$R (\Omega)$	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$	$R (\Omega)$	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$
400	8300	3,8E-05	3886	8,2E-05	3485	7,5E-05
500	799	4,0E-04	371	8,6E-04	415	6,4E-04
600	145	2,2E-03	73	4,4E-03	133	2,0E-03
700	39	8,2E-03	92	3,5E-03	55	4,8E-03
800	19	1,7E-02	38	8,5E-03	22	1,2E-02

**Figura 8:** Conductividad en función del inverso de la temperatura.**Tabla 3:** Energías de activación para la conductividad total.

Muestra	Energía de activación (eV)
YSZ	1,03
SDC ($T < 600^{\circ}\text{C}$)	1,06
SDC ($T > 600^{\circ}\text{C}$)	0,89
25YSZ-75SDC	0,84

4. CONCLUSIONES

El método de síntesis por combustión permitió obtener los óxidos YSZ y SDC con estructura cúbica tipo fluorita y tamaños de partículas nanométricas. La sinterización a 1350°C dio como resultado microestructuras granulares con tamaños entre $0,56$ y $1,3\ \mu\text{m}$, con la presencia de porosidad intergranular. Bajo las mismas condiciones de sinterización, la mezcla de estos óxidos en

proporciones 25YSZ-75SDC conservó la estructura fluorita del SDC, acompañada de una solución sólida con parámetros estructurales intermedios entre los dos óxidos. YSZ mostró un incremento de la conductividad con la temperatura, para dar finalmente una conductividad similar a la reportada a 800°C para este óxido ($1,7\text{E}-2\ \text{Scm}^{-1}$). Por su lado SDC muestra mejor desempeño por debajo de 600°C , con una disminución apreciable a esta temperatura atribuida a la asociación de las especies

cargadas con las vacancias de oxígeno, que limitarían la movilidad de estas últimas. Un exceso en el dopaje podría ser la causa de este efecto. En la mezcla no se observó dicha discontinuidad posiblemente por un cambio en la concentración del samario en el SDC de partida. La conductividad de la mezcla se encontró entre ambos óxidos, para todo el intervalo de temperaturas, presentando la menor energía de activación del proceso de conducción.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero a través del proyecto CDCH N° 03-6194-2005.

6. REFERENCIAS

- [1]. X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, L.G. Yu. Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering A335* (2002) 246–252.
- [2]. B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600° C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 302–305.
- [3]. Daisuke Hirabayashi, Atsuko Tomita, Shinya Teranishi, Takashi Hibino, Mitsuru Sano. Improvement of a reduction-resistant $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte by optimizing a thin $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\alpha}$ layer for intermediate-temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, Volume 176, Issues 9–10, (2005) 881–887.
- [4]. K. Eguchi, N. Akasaka, H. Mitsuyasu, Y. Nonaka. Process of solid state reaction between doped ceria and zirconia. *Solid State Ionics* 135 (2000) 589–594. B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600 C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 302–305.
- [5]. B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600 C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 302–305.
- [6]. Massoud Kahlaoui, Abdelwaheb Inoubli, Sami Chefi, Abdessalem Kouki, Adel Madania, Chaabane Chefi. Electrochemical and structural study of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_{1.9}$ electrolyte materials for SOFC. *Ceramics International* 39(2013) 6175–6182.
- [7]. Salih Buyukkilic, Tatiana Shvareva, Alexandra Navrotsky. Enthalpies of formation and insights into defect association in ceria singly and doubly doped with neodymia and samaria. *Solid State Ionics* 227 (2012) 17–22.
- [8]. Ana Martínez-Amesti, Aitor Larrañaga, Lide M. Rodríguez-Martínez, Ma Luisa Nó, Jose L. Pizarro, Ander Laresgoiti, Ma Isabel Arriortua. Chemical compatibility between YSZ and SDC sintered at different atmospheres for SOFC applications. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 151–157.
- [9]. M. Campos, E. Colucci, A. Molina, J. Quiñones, J.P. Rodríguez y A. Rosales. Síntesis y Caracterización de Ceria dopada con Samaria (SDC) a ser utilizada como electrolito sólido de celdas de combustible. *Interamerican Congress of Electron Microscopy CIASEM* 2009.
- [10]. <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [11]. Alexander S. Bondarenko, Genady A. Ragoisha. EIS Spectrum Analyser Beta release. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>
- [12]. B.D Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Second Edition, 1978.
- [13]. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*. Second Edition, Wiley-Interscience. 2005.
- [14]. Alfonso Huanosta Tera. *Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y técnica de análisis*. *Revista Mexicana de Física* 38, N°4, 1992.
- [15]. D. Javier García Capdevila. *Síntesis de Cerámicos Tecnológicos mediante métodos de combustión de geles de acrilamida*. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, España, 2007.

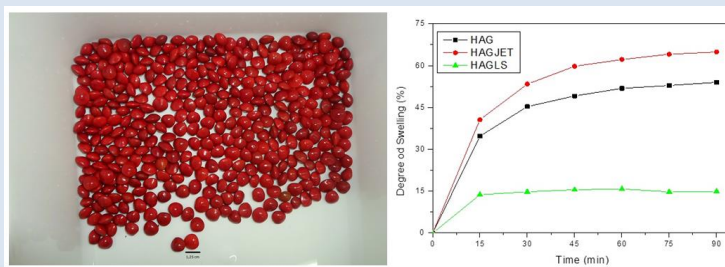
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CEMENT-BASED HYDROXYAPATITE AND GALACTOMANNAN EXTRACTED FROM ADENANTHERA PAVONINA L. SEEDS

L.R.C Aquino^{1**}, A.A.M. Macêdo^{1,2}, M.P.F. Graça³, M.A.Valente³, C.C. Silva^{1*}

1: Federal University of Maranhão – UFMA. Social Science, Health and Technology Center (CCSST) – Imperatriz – MA – Brazil. 2: Federal Institute of Education, Science and Technology of Maranhão – IFMA – Imperatriz – MA – Brazil. 3: Physic Department - Aveiro University – Campus Santiago – Aveiro – Portugal.

*e-mail: cleber.silva@pq.cnpq.br or ccsilva@fisica.ufc.br or cleber.silva@ufma.br. Telephone: + 55 99 3529-6061

**e-mail: rraquel-correia@hotmail.com



ABSTRACT

The aim of this study was to prepare and characterize a ceramic matrix cement of hydroxyapatite (HAp) and galactomannan (Gal) extracted from *Adenanthera pavonina* L. seed. Three composites were prepared: the solid phases used were 75 wt% HAp and 25 wt% Gal (HAG) both powder adding to composite 0.30 ml distilled water. The composite HAGJET consists of 0.10 mL catalyst commercial JET® (methyl methacrylate and dimethyl-p-toluidine) and 0.20 mL distilled water (see table 1). The HAGLS composite was composed of 60 wt% HAp powder, liquid phase of 40% Gal solution and 0.10 mL of catalyst commercial LS® (phosphoric acid, zinc oxide, aluminum hydroxide and water) (see table 1). The solid phase in each material was dissolved in the liquid corresponding to each composite formed. The phases of HAp and Gal were characterized by X-ray diffraction. The setting time, flow and solubility were tested according to ISO 6876/2001. Furthermore, the amount of water that each material absorbs was determined, as well as their microhardness and morphology. The data were analyzed using 1-way ANOVA with Student's t-test ($p < 0.05$). All of the materials exhibited good setting time and flow above that allowed by the ISO ($p < 0.05$). The HAGLS composite had solubility of less than 3% ($p < 0.05$), absorbed less water ($p < 0.05$) and had the highest hardness value. The HAG and HAGLS composites showed roughened surfaces, while the HAGJET exhibited a smooth surface. These results suggest that there is potential to develop a sealer using HAp and Gal.

Keywords: Ceramic-matrix cement; Cure behaviour; Hydroxyapatite; Galactomannan.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS A BASE DE HIDROXIAPATITA E GALACTOMANANA EXTRAÍDA DAS SEMENTES DE ADENANTHERA PAVONINA L.

RESUMO

Este estudo refere-se à caracterização de um compósito a base de hidroxiapatita (Hap) e galactomanana (GAL) extraída da semente de *Adenanthera pavonina* L. Três compósitos foram preparados: o primeiro compósito é formado por 75% em massa de Hap e 25 % de GAL em fases sólidas utilizando 0,30 mL de água destilada como fase líquida (HAG). O segundo compósito é formado pela mesma proporção de Hap e Gal adicionando 0,20 mL de água destilada e 0,10 mL de catalisador comercial JET® (HAGJET) (ver tabela 1). O terceiro compósito (HAGLS) é composto de 60% em massa de Hap em fase sólida e 40 % de GAL em fase líquida e 0,10 mL de catalisador comercial LS® (ver tabela 1). A fase sólida de cada material foi dissolvida no líquido de cada compósito formado. As fases de Hap e GAL foram caracterizadas por difração de raios-X. Os compósitos foram caracterizados por técnicas de tempo de secagem ou cura, fluxo e solubilidade de acordo com a ISO 6876/2001. Além disso, a quantidade de água absorvida em cada compósito foi observada pelas técnicas de microdureza e morfologia. Os dados foram analisados estatisticamente utilizando o teste t-student com $p < 0,05$. Todos os compósitos apresentaram bons tempode de cura e fluxo. O HAGLS solubilizou abaixo de 3% com baixa absorção de água e um alto valor de microdureza. HAG e HAGLS apresentaram superfícies rugosas, enquanto o HAGJET apresentou superfície lisa. Esses resultados sugerem que os compósitos de Hap e Gal são potencialmente favoráveis a selantes.

Palavras Chaves: Compósitos de matriz cerâmica, comportamento de cura, hidroxiapatita e galactomanana.

1. INTRODUCTION

Endodontics is the field of dentistry that deals with the morphology, physiology and pathogenesis of the pulp tissues and periradicular of human teeth. Endodontic treatment aims to recover the tooth when the pulp or periradicular tissue is damaged by caries, dental wear, accidental exposure during surgical procedures or some trauma [1].

Several materials are used in endodontic treatments, such as folders that take prey or not, gutta-percha associated with sealers and plasticized gutta-percha. Endodontic cement is a material in plastic state that is of fundamental importance to the success of endodontic therapy because it optimizes the sealing process and fills the spaces between the gutta-percha and the walls of the root canal.

Many types of sealers are available in the market and are classified according to their basic constituent. Among them stand out cements based on zinc oxide and eugenol (ZOE), calcium hydroxide, resin, glass ionomer and – the latest – mineral trioxide aggregate (MTA) [2-3].

Grossman (1982) established certain requirements for a sealer: good setting time, radiopaque and insoluble to oral fluids, presenting a good flow and easy to handle. Furthermore, they must present excellent hermetic sealing, be biocompatible and not induce the growth of microorganisms [4]. However, no commercial sealer has all these characteristics.

The endodontic market has intensified its search for new materials with satisfactory results and all of the requirements for a root canal sealer. Recently, reports have shown that the use of hydroxyapatite (HAp) in combination with other materials can improve the properties of sealers because of its excellent biocompatibility and bioactivity, which benefit developing bone and forming chemical bonds with the host tissue [5].

Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, is a synthetic bioceramic that has already been used in the medical field with high success rates, by virtue of its excellent biocompatibility and bioactivity, therefore benefiting bone development and the formation of chemical connections with the host tissue [6].

The high biocompatibility of HAp with the biological system occurs due to chemical similarity between HAp and the mineral phases of bone and teeth. The bioactivity of HAp promotes dentin

formation by depositing a surface layer of apatite in the presence of pulpal fluid. This deposition aids in maintaining the integrity of the pulp tissue and induces the formation of neodentina more quickly and efficiently [6].

Recently, a study was conducted on BisGMA/TEG, the combination of bisphenol A glycidyl methacrylate (BisGMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGMA) with hydroxyapatite for root canal treatment [7]. Other studies have been performed using HAp, including an evaluation of the physicochemical properties of the sealer MTA associated with hydroxyapatite and DCPD (calcium hydrogenphosphate dehydrate) for endodontic treatment [8], the effect of nano-hydroxyapatite in vivo on the remineralization of toothpaste enamel, dentin surface lesions [9] and the improvements in the mechanical properties of the adhesive layer and the bond strength of dentin by incorporating fibrous crystalline hydroxyapatite nanoparticles [10].

In this study, we used a natural biopolymer – galactomannan extracted from seeds of *Adenanthera pavonina* L. – to produce a cement in combination with HAp. This biopolymer was selected because it is easy to obtain and greatly abundant in nature, a biocompatible bonding agent and does not have any value in its acquisition, thus making it an economically viable material. Moreover, it presents biocompatibility and high stability, is non-toxic and non-carcinogenic, and acts as a binder, thus preventing the dispersion of the cement [11].

The aim of this study was to obtain and characterize cement-based hydroxyapatite (HAp) and galactomannan (Gal) extracted from *Adenanthera pavonina* L. seeds, in order to find satisfactory results and meet the requirements established for endodontic cement..

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Galactomannan extraction from *Adenanthera pavonina* L. seeds. Gal was extracted from *Adenanthera pavonina* L. seeds (1,25 cm of diameter in mean); see Fig. 1 (collected at the Federal University of Ceará – [UFC], Fortaleza, Ceará). The method consisted of heating the seeds in distilled water for 30 minutes to 100°C and subsequent swelling them for a period of 24 hours. Then, the seeds were washed and the endosperms

were separated manually from the embryo and integument. Afterwards, the endosperms were dehydrated and sprayed in order to prepare the cements [12-13] (Laboratory of Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil).



Figure 1. Seeds *Adenanthera pavonina* L.

Synthesis of Hydroxyapatite (HAp). Hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ was synthesized by mechanical milling with a high-energy planetary ball mill, a Fritsch Pulverisette 5. The components used were calcium hydroxide – $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ (Sigma/Aldrich, Brazil) and calcium monohydrogen phosphate $[\text{CaHPO}_4]$ (Sigma/Aldrich, Brazil) in stoichiometric amounts. The milling was carried out for 20 hours at 370 rpm rotation [4]. A 10-min break followed every 30 min of milling, in order to avoid excessively heating up the mill [14-16] (Laboratory of Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil).

Preparation of Cements. The cements were formulated from a solid phase and a liquid phase. The solid phase comprised hydroxyapatite and galactomannan extracted from *Adenanthera pavonina* L. seeds, while the liquid phase consisted of distilled water, liquid JET (methyl methacrylate and dimethyl-p-toluidine) and liquid LS (phosphoric acid, zinc oxide, aluminium hidroxide).

Three types of cements were developed, for which the amounts of liquid and solid varied. For the preparation of the first cement, called HAG, 75 wt% of HAp and 25 wt% of Gal were used for the solid phase, while the liquid phase comprised 0.30 mL of distilled water (see Table 1). The second cement, designated HAGJET, was produced using 75 wt% of HAp and 25% of Gal powder. For the liquid phase, 0.10 mL of catalyst commercial JET

(Clássico, Brazil) and 0.20 mL of distilled water were used (see Table 1).

Table 1. Composites Nomenclature

Material	Description
HAG	75 wt% of HAp and 25 wt% of Galactomannan (Gal) + 0.30 mL water
HAGJET	HAG + 0.10 mL of methyl methacrylate and dimethyl-p-toluidine (JET catalyst commercial) and 0.20 mL water
HAGLS	60 wt% of HAp + 40 wt% Galactonannan (Gal) solution + 0.10 mL of phosphoric acid, zinc oxide, aluminum hydroxide and water (LS catalyst commercial)

The solid phase of the third cement (HAGLS) comprised 60 wt% HAp; the liquid phase was formed with 40% Gal solution and 0.10 mL of commercial LS (Coltene, Brazil) as a catalyst. These amounts were determined using empirical methods. The samples were prepared according to the traditional method. The solid phase in each material was dissolving in the liquid corresponding to each biocement formed. The cements HAG, HAGJET, and HAGLS were developed at the Laboratory of Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil.

2.2 X-Ray Diffraction Analysis

X-ray diffractions were obtained using a Rigaku Miniflex X-ray II diffractometer, using Cu K α radiation at 40 mA and 30 kV. Intensity dates were collected using the step counting method (step 0.02° in 2 s) in the range 2 θ (10–60°) (Laboratory of X-ray Diffraction – UFMA, Imperatriz, Brazil). The Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database was used to identify the crystalline phases of HAp. The crystallite size (L_c) of the HAp was calculated by Scherrer's equation [17]:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Where k is the shape coefficient (value between 0.9 and 1.0), assuming coefficient $k = 1$; λ is the wavelength ($\lambda = 0.15418$ nm for radiation CuK α); β is the full width at the half maximum (FWHM) of each phase; and θ is the diffraction angle. We used the LaB $_6$ (SRM 660 – National Institute of Standard Technology) powder standard pattern to determine the instrumental width ($w_{\text{inst}} = 0.087^\circ$) [17]. The β

parameter has to be correct using the following equation, in which w_{exp} corresponds to the half width of each phase:

$$\beta = \sqrt{w_{exp}^2 - w_{ins}^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

2.3 Setting Time

The setting times of the HAG, HAGJET and HAGLS cements were recorded according the International Organization for Standardization's – ISO 6876/2011 [18]. The prepared biocement samples were then placed in a mold with 10 mm diameter and 3.5 mm height.

A Gilmore needle with a weight of 100 g and an active tip of 2.0 mm diameter was used to determine the setting time. The needle was lowered vertically onto the horizontal surface of the cements, and the setting time was identified as the point when the inserted needle failed to make an indentation. The materials were tested every 10 min until cured.

The setting time was determined as the time elapsed between the time of preparation for the cement until the moment when the needle did not mark the surface of the samples. Three determinations for each cement sample were taken (Laboratory of Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil).

2.4 Flow

The flows of the sealers were tested according to ISO 6876/2001 [18]; volumes of 0.05 ± 0.005 mL mixed sealers were placed on the center of a glass plate by using a graduated, disposable 1 mL syringe. Three min later, a second glass plate weighing 20 g and a 100 g weight were placed centrally on top of the cements. After 10 min from the start of homogenization, the load was removed and the minimum and maximum diameters of the sample disks were measured by a digital caliper with a resolution of 0.01 mm. If the disks were not uniformly circular (the maximum and minimum diameters were not within 1 mm), the test was repeated. Three tests were taken for each cement, and the mean, expressed in millimeters, was considered to be the flow of the material (Laboratory of Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil).

2.5 Solubility

The solubility of HAG, HAGJET, and HAGLS was determined in accordance with ISO standard

6876/2001 [18]. After the homogenization of the cements, they were placed in Teflon rings with 20 mm diameters and 1.5 mm thick, up until completely filled. The molds were placed in an incubator (37 °C, > 95% relative humidity) for a period of time that was 50% longer than the setting time. The cements were removed from the molds and weighed with an accuracy of 0.0001 g (SHIMADZU AVY 220 analytical balance, Brazil). The samples of each cement were put in a Petri dish, which was weighed before use and contained 50 mL distilled water. After 24 hours in the incubator (37 °C, > 95% relative humidity), the samples were rinsed with 2–3 mL distilled water, and the washings were allowed to drain back into the Petri dish. The samples were then discarded, and the Petri dishes were dried in an oven at 110 °C, cooled in the desiccator to room temperature and reweighed. The amounts of cement removed from each specimen were calculated as the difference between the initial mass and the final mass of the Petri dish. Three tests were taken for each cement (Laboratory de Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil).

2.6 Degree of Swelling

To determine the degree of swelling, the cements were first weighed with an accuracy of 0.0001 g (SHIMADZU AVY 220 analytical balance, Brazil). Afterwards, they were placed in a Petri dish with 50 ml of distilled water and kept for different periods of time at room temperature. After the pre-established time intervals, the samples were removed with the aid of metal tweezers, carefully blotted with filter paper sheets to remove the excess water and reweighed. The period corresponding to the immersion time was 90 min, with 15-min intervals. The degree of swelling was determined by the swollen mass (m') difference of the dry mass sample (m) divided by the dry weight. The result was expressed in percentage. Three determinations were carried out for cement. (Laboratory of Biomaterials – UFMA, Imperatriz, Brazil).

$$GI = \frac{m' - m}{m} \quad (\text{Eq. 3})$$

2.7 Vickers Microhardness

To analyze microhardness, a Shimatzu microdurometer was used with a Vickers diamond indenter, using a 50 gf load for 30 seconds. Three

determinations were carried out to sample each cement (Physics Department of Aveiro University – UA, Portugal).

2.8 Morphology

The cement samples were fixed in a metal holder on a carbon tape and carbon with a metallic layer. The analyses were carried out using a TESCAN VEGA3 scanning electron microscope at room temperature and 30 kV. (Physics Department of Aveiro University – UA, Portugal).

2.9 Statistical analysis

For each test, the data were statistically tabulated, described through graphs and percentage frequency tables and analyzed using analysis of variance (ANOVA) and Student's t-tests ($p < 0.05$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

In dentistry, it is important for the constituents of cement to have nanometric crystal sizes and adequate morphology, in order to facilitate their penetration into the dental tubules [19], as well as to control the interaction of the material with proteins (adsorption, configuration and bioactivity), modulate a perfect adhesion with osteoblasts and have long functionality [20]. Therefore, the crystallinity of HAp and the crystallite size were determined by X-ray diffraction.

Fig. 2 shows the characteristic peaks of the hexagonal crystalline lattice of HAp according to the data sheet for the JCPDS standard n°. 203027. The bioceramic showed an average crystallite size of $23.61 \text{ nm} \pm 0.70$, confirming that HAp is nanocrystalline as single phase formed. The amorphous nature of the polysaccharide has been confirmed by the presence of broad peaks that were not delimited and of low intensity (Fig. 3). Figure 2 shows that the XRD pattern of the HAp synthesis produces a material with a high crystalline content without the need for heat treatment. Fig. 3 shows the XRD pattern of Gal with broad, unconfined peaks and an amorphous structure.

Teeth are essentially formed by enamel, dentin, cementum and pulp. The enamel and dentin contain inorganic (hydroxyapatite) and organic (natural polymers and water) material, and presents dentin tubules designated as intercanalicular dentin, rich phase in the organic matrix and peritubular dentin [5]. The diffractogram of Gal (Fig. 3) confirms that

the material is a polymer; thus, teeth are also formed by natural polymers. Galactomannan is a natural polymer that subtends the use of this material and provides a better acceptance for the interaction of cement with dental walls.

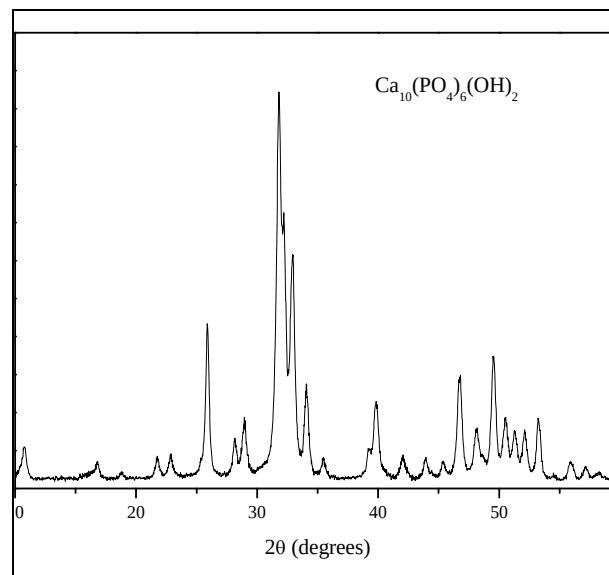


Figure 2. XRD pattern of hydroxyapatite.

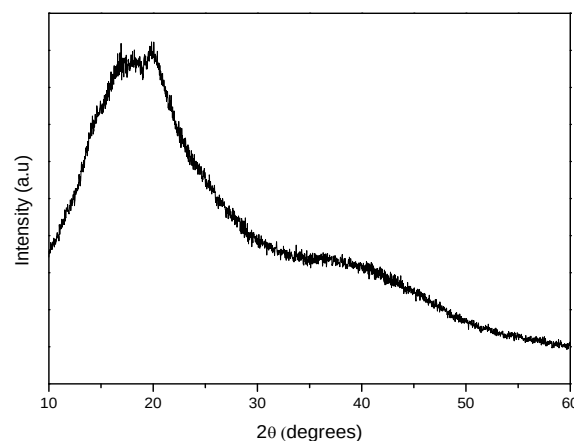


Figure 3. XRD pattern of galactomannan.

Amorphous apatites are also present in tooth formation, comprising about 20 to 30% of teeth. The remaining amorphous material is very important because it can be absorbed quickly when there is the need for additional calcium in physiological fluid [21]. This feature also helps in use the Gal, because the XRD pattern (Fig. 3) showed that Gal is amorphous, thus helping in the resorption of the material, if necessary [22].

A swelling test was performed to verify the amount of solvent that the cements absorbed. Fig. 4 shows that the HAGJET cement absorbed the largest amount of water, while the HAGLS cement absorbed the least amount of solvent. Statistically, there was no significant difference in water absorption between the HAG and HAGJET cements. Additionally, there were no differences in absorption between the HAG and HAGLS cements and the HAGJET and HAGLS cements.

The means and standard deviations of the setting time, flow and solubility for the HAG, HAGJET, and HAGLS cements are shown in Table 2. The setting time of each material showed significant differences ($p < 0.05$). Among the cements, HAG had the highest setting time due to the absence of an activator when preparing the material. The flow of cement was greater than 20 mm, which is consistent with the recommendation of ISO 6876/2001 [18], with no significant difference between the flow values ($p < 0.05$). Of the materials tested, only HAGLS presented solubility within the limits allowed by ISO (mass fraction less than 3%). Statistically significant differences were found between the HAG and HAGLS and HAGJET and HAGLS cements ($p < 0.05$), while the HAG and HAGJET had no significant difference.

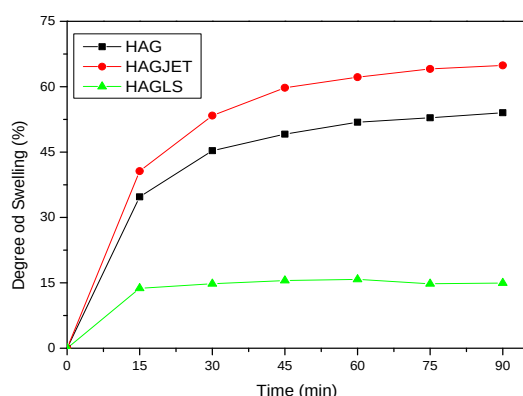


Figure 4. Swelling cement HAG, HAGJET and HAGLS in immersion time function in water.

The setting time of sealers is clinically important because it suggests the time available to carry out the treatment after the cement is prepared. This time can neither be too long nor too short, since an extended setting time can damage the clinical behavior and favor the deterioration of the cement, while a short setting time may not be sufficient for

the complete root canal treatment [22].

The activators reduced the setting time when added because they accelerated the setting reaction of the material. However, when comparing the setting times between the cements in which the chemical activators were used (HAGJET and HAGLS), HAG exhibited the highest setting time, due to the presence of the distilled water used to prepare the cement.

When comparing the setting times of the cements (Table 2) with some commercial sealers, such as Endosequence BC®: 162 min; MTA Fillapex®: 150 min; AH PLUS®: 690 min; ThermaSeal®: 1380 min; PCS®: and 1578 min, as analyzed by Zhou et al. (2013) [23], that the studied cements had shorter setting times.

The flow capacity of the root canal system sealers depends on the particle size, setting time, temperature, rate insertion and internal diameter of the channels [24]. Thus, the cement with the highest flow showed the greatest setting time (Table 2). Although there small statistically significant differences between the flux values, the HAGJET cement demonstrated the lowest flow due to the presence of JET liquid, which provides a contraction as the material cures.

The HAG and HAGJET cements exhibited higher solubility than that permitted by the ISO standard [18], which may be attributed to the volume of water used in cement preparation, because the higher the water content of the material, the greater its greater solubility. The HAGJET provided greater solubility than the other cements because it has a larger amount of polymers during preparation (the Gal and methyl methacrylate present in the liquid JET).

The presence of the polymer can also influence the mass loss, as they have the ability to generate processes of adsorption and dispersion in the water/cement system, favoring the exposure of the material to react with water [25]. Although the HAG and HAGJET cements have showed solubility above that permitted by the standard, some commercial sealers analyzed by Borges et al. (2012) [26] also exhibited high solubility rates: iRoot SP® (20.64%), MTA Fillapex® (14.89%) and Sealapex® (5.65%).

HAGJET has higher water absorption due to the properties of the its material constituents, as well as the presence of galactomannan, which displays

structure glycosidic units – usually three hydroxyl groups forming hydrogen bonds with water molecules trapping these molecules, thus benefiting the hydration of the polysaccharide. Other polymers are contained in the cement, such as methyl

methacrylate monomer, whose hydrophilic characteristics are attributed to the presence of polar units in its polymer chain [27], which helps to increase the material's water absorption.

Tabla 2: Setting time, Confidence intervals, flow, solubility and microhardness (mean and standard deviation, $n = 3$ for each material). Data with different superscript letters are statistically different ($p < 0.05$).

Material	Setting time (min)	Confidence Intervals (%)	Flow (mm)	Solubility (%)	Microhardness (MPa)
HAG	183.33 (5.77) ^a	3.14	26.00 (0.71) ^a	4.28 (0.96) ^a	325.6 (0.21) ^b
HAGJET	143.33 (5.77) ^b	4.03	24.13 (0.54) ^a	4.77 (0.50) ^a	203.8 (0.36) ^c
HAGLS	116.66 (5.77) ^c	4.94	25.35 (0.43) ^a	2.82 (0.015) ^b	470.7 (0.45) ^a

Water absorption can promote the expansion of the material, thus improving the sealing ability of the cements studied [28]. However, high water absorption may decrease the cement's mechanical properties, as can be seen in Fig. 4, which shows that HAGJET absorbed more water and demonstrated low hardness (Table 2). The presence of hydrophilic compounds decreases the mechanical properties of the cements. The HAGLS cement showed the highest hardness value, probably due to its low quantity in hydrophilic compounds.

The microhardness data of the cements (Table 2) show that the material hardness ($HAGJET < HAG < HAGLS$) decreased as the hydrophilic structures in the cements increase. Fig. 3 shows that a greater amount of water was absorbed by HAGJET, which consequently showed the lowest hardness value. By contrast, HAGLS exhibited the highest hardness value due to its low water absorption. The hardness value of each material showed significant differences ($p < 0.05$).

Figs. 5 (a, b and c) show the HAG, HAGJET and HAGLS samples, respectively, with a 20,000X (5a and 5b) and 10,000X (5c) amplification factor. Fig. 5a shows the micrograph of the HAG cement, which reveals a rough surface with faceted and needle aspects. The microphotograph of HAGJET showed a smoother surface with less surface roughness, suggesting a change in the average particle size (Fig. 5b). Fig. 5c shows that the HAGLS cement has a rough surface with plate-shaped particles, forming aggregate. The SEM images (Figs. 5a and 5c) showed that the HAG and HAGLS cements have

rough surfaces. The roughness may favor better adhesion of the material with the dental walls. However, an excessive increase may lead to greater surface area and can thus contribute to the retention of dyes and plaque buildup [29]. This surface roughness is characterized by micro-roughness on the surface of the cement due to the production process or by the difference in the sizes of the particles present in the sample.

4. CONCLUSIONS

On the basis of the results obtained, all of the cements were formed in viable way, which confirmed the possibility of cement use in endodontics as an innovative material. The main innovation is the presence of hydroxyapatite associated with a natural polymer: galactomannan extracted from *Adenanthera pavonina* L. seeds. This polymer had the function of acting as a binder and prevent the dispersion of the material in the presence of fluids.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil), FAPEMA (Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão, Brazil) and Physics Department of Aveiro University (Aveiro, Portugal).

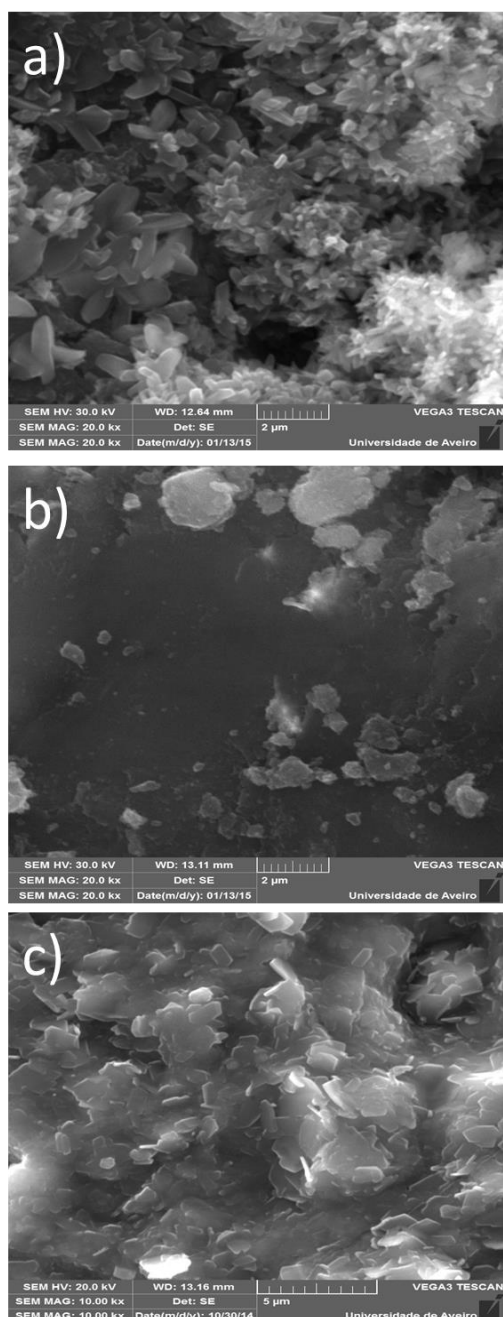


Figure 5. (a)-(b) Micrographs cement HAG and HAGJET with 20000X. (c) Micrograph cement HAGLS with 10000X.

6. REFERENCES

- [1]. R.V. Noort, Introduction to Dental Materials. Elsevier, Rio de Janeiro, Brasil (2010)
- [2]. M.A. Blanco, Incorporation of evaluation chitosan nanoparticles to cement endodontic AH PLUS™. Rio de Janeiro, Brasil (2011)
- [3]. R. Bernardes, A.A. Campelo, D.S.S. Junior, L.O. Pereira, M.A.H. Duarte, I.G. Moraes, C.M. Bramante, Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontics **109** (2010), 47-49.
- [4]. G.T.M. Candeiro, F.C. Correia, M.A.H. Duarte, S.D.C. Ribeiro, G. Gavini, J. Endod. **38**, (2012), 842-47.
- [5]. M.B. Mansur, I.M. Oliveira, V. Seshadri, Journal of Chemical Engineering **82** (2004). 956-967.
- [6]. C.S. Delfino, C. Ribeiro, G.F. Vieira, A.H.A. Bressian, M.L. Turbino, Ceramics **56** (2010), 381-388.
- [7]. L. Chen, Q. Yu, Y. Wang, H.A.O. Li, Dental Materials **27** (2011), 1187-1195.
- [8]. R.P. Vitti, C. Prati, M.A.C. Sinhoreti, C.H. Zach, M.G.S. Silva, F.A. Ogliari, E. Piva, M.G. Gandolfi, Dental Materials **29** (2013), 1287-1294.
- [9]. P. Tschoppe, D.L. Zandim, P. Martus, A.M. Kielbassa, Journal of Dentistry **39** (2011), 430-437.
- [10]. M.S. Shojai, M. Atai, A. Nodehi, L.N. Khanlar, Dental Materials **26** (2010), 471-482.
- [11]. S. Sumathi, A.R. Ray, Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences **5** (2002), 12-18.
- [12]. A.A.M. Macedo, A.S.B. Sombra, S.E. Mazzetto, C.C. Silva, Composites **44** (2013), 95-99.
- [13]. C.E.A. Soares. Structural Characterization and Potential of galactomannan *Adenanthera pavonina* L. as the raw material for production of bioactive edible films, 2009.
- [14]. C.C. Silva, A.G. Thomazine, A.G. Pinheiro, J.F.R. Lanciotti, J.M. Sasaki, J.C. Goes, A.S.B. Sombra, Journal of Physics and Chemistry of Solids **63** (2002) 1745-1757.
- [15]. C.C. Silva, A.G. Pinheiro, M.A. Miranda, J.C. Goes, A.S.B., Solid State Sciences **5** (2003), 553-558.
- [16]. C.C. Silva, M.P.F. Graça, A.S.B. Sombra, M.A. Valente, Physica B **404** (2009), 1503-1508.
- [17]. C.C. Silva, H.H.B. Rocha, F.B.A. Freire, M.R.P. Santos, K.D.A. Saboia, J.C. Goês, A.S.B. Sombra, Materials Chemistry and Physics **92**(2005), 260-268.
- [18]. International Organization for Standardization, ISO-6876. Dental root canal sealing materials. Geneva: ISO; 2001.
- [19]. E. Assmann, Bond strength to dentin of the evaluation of MTA-based cements and based on epoxy resin, through the micro push-out test. Porto Alegre: 2010.
- [20]. R.K. Scarparo, F.S. Grecca, E.F.V. Fachin, J.

Endod **35** (2009), 229-232.

- [21]. D.S. Gouveia, A.C.S. Coutinho, J.C., Key Engineering Materials **41** (2008), 2049-2056.
- [22]. N.A. Allan, R.E. Walton, M. Shaffer, J Endod. **27** (2001), 421-423 and Le Geros, R. Z., Calcium phosphate in oral biology and medicine. Monographs in oral Science **15** (1991) 1-20.
- [23]. H. Zhou, Y. Shen, W. Zheng, L.I. Li, Y. Zheng, M. Haapasalo, JOE **39** (2013), 1281-1286.
- [24]. D. Ørstavik, Endod Topics **12** (2005), 25-38.
- [25]. W. Zhang, Z. Li, B. Peng, Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod **107** (2009), 79-82.
- [26]. R.P. Borges, M.D. Sousa-Neto, M.A. Versiani, Int Endod J **45** (2012), 419-428.
- [27]. I. Küçük, A. Kuyulu, O. Okay, Polymer Bulletin **4** (1995), 511-516.
- [28]. R.P. Vitti, C. Prati, M.A.C. Sinhoreti, C.H. Zanchi, M.G.S. Silva, F.A. Ogliari, E. Piva, M.G. Gandolfi, Dental Materials **29** (2013), 1287-1294.
- [29]. P. Mourouzis, E.A. Koulaouzidou, L. Vassiliadis, M. Helvatjoglu-Antoniades, J Or Sci **51** (2009), 607-14.

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.

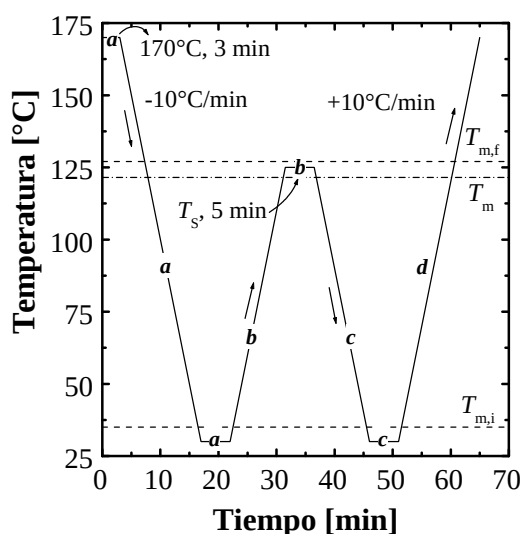


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 ptos), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 ptos). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajuste finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

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 apellidos 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).

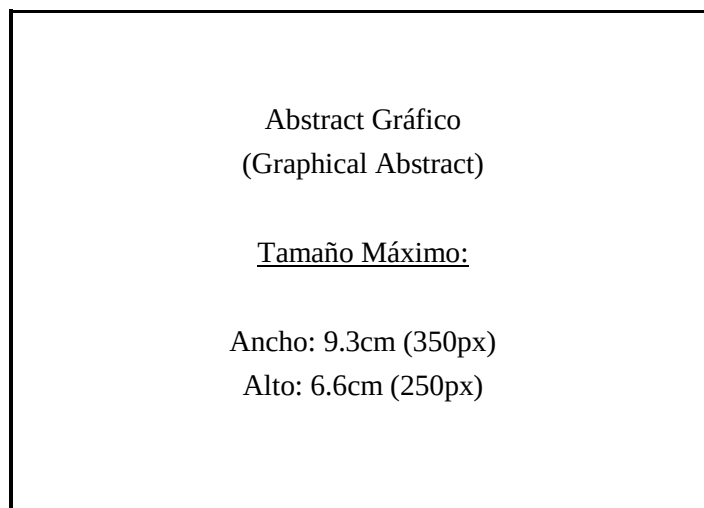
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el 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 Fracturas 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; si 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.