



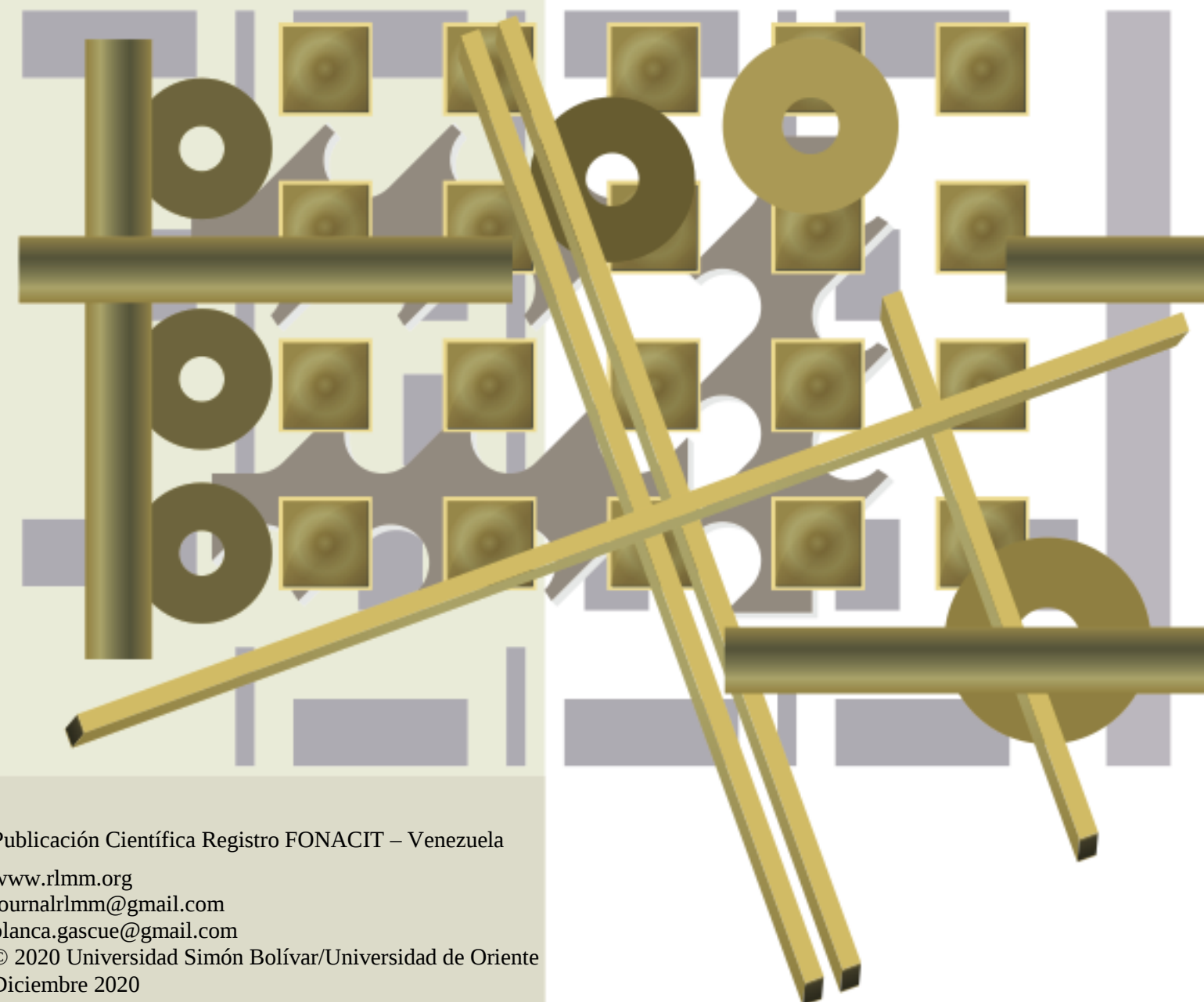
Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Vol. 40 No. 2 (p.77-162)

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales



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

journalrlmm@gmail.com

blanca.gascue@gmail.com

© 2020 Universidad Simón Bolívar/Universidad de Oriente
Diciembre 2020

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editores Jefe | Chief Editors

Dra. Blanca Rojas de Gascue
Dr. Benjamin Hidalgo-Prada
IIBCAUDO
Universidad de Oriente
Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales (Materials Characterization)	<i>Dr. Emilio Rayon Encinas</i> Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de Valencia, España
Cerámicas (Ceramics)	<i>Dr. Mario Alberto Macías</i> Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia. <i>Dr. Afonso R. G. de Azevedo</i> Universidade Federal Fluminense, Niteroi, Brazil.
Metales (Metals)	<i>Dr. José Gregorio La Barbera</i> Université Polytechnique Hauts-de-France, UPHF, LAMIH UMR CNRS 8201, F-59313, Valenciennes, France
Nuevos Materiales y Procesos (New Materials and Processes)	<i>Dr. Pedro Delvasto</i> Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
Polímeros y Biomateriales (Polymers and Biomaterials)	<i>Dra. Rose Mary Michell</i> Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay, Urcuquí, Ecuador.

Editores de Diagramación | Layout and Proofreading Editors

Dr. Ricardo Pérez, Venezuela
TSU Rafael G. Gascue C., Venezuela

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

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

Consejo Editorial | Editorial Board

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)

Ramírez, Arnaldo (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Suarez, Maribel (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
UNIVERSIDAD DE ORIENTE (UDO) - Sucre, Venezuela

La **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)** es 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; REDIB: Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico; 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 40, No. 2 (2020)

CONTENTS: Volume 40 Nr. 2 (2020)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 77-78

ARTÍCULOS REGULARES

CONDUCTIVE COATINGS FOR STATIC CHARGE DISSIPATION IN AN ELECTRICAL INSULATING POLYMER
(RECUBRIMIENTOS CONDUCTORES PARA LA DISIPACIÓN DE CARGA ESTÁTICA EN UN POLÍMERO DE AISLAMIENTO ELÉCTRICO)

Alexandros Aravanis, Álvaro Meneguzzi, Rodrigo Sanchotene Silva

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 79-88

MÉTODO DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA POR ECAP: UNA REVISIÓN
(SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHOD BY ECAP: A REVIEW)

Solange Paredes, Benjamín Hidalgo-Prada

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 89-106

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Al-10, 30, 50 Y 70% PESO Si OBTENIDAS POR ALEACIÓN MECÁNICA
(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS Al-10, 30, 50 AND 70% WEIGHT Si OBTAINED BY MECHANICAL ALLOY)

Luis A. Velásquez M., Ney J. Luiggi A.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 107-130

SYNTHESIS, X-RAY DIFFRACTION AND MAGNETIC MEASUREMENTS OF $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{InS}_4$ ALLOYS: SUPERCONDUCTOR BEHAVIOR OF $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$
(SÍNTESIS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MEDIDAS MAGNÉTICAS DE ALEACIONES DE $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{InS}_4$: COMPORTAMIENTO SUPERCONDUCTOR DE $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$)

Pedro Grima-Gallardo, Gerzon Ernesto Delgado, Eduardo Pérez-Cappé, Jennifer Ann Aitken and Dybia Prakash Rai.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 131-141

IMPERMEABILIZANTE PARA CONSTRUÇÃO CIVIL COM REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE VIDRO E ARGILA

(WATERPROOFING FOR CIVIL CONSTRUCTION WITH REUSE OF GLASS AND CLAY WASTE)

José Eduardo Macedo, Rayza Stefanny Bispo Tavares, Ray Augusto Santos, Vanessa Gentil de Oliveira Almeida, Fernanda Martins Cavalcante Melo, Rosane M. P. B. Oliveira, Cochiran Pereira dos Santos, Herbet Alves de Oliveira

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 142-153

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 154-159

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(2)**: 160-162

EDITORIAL

Nos complace presentar el **número 2** (correspondiente al segundo semestre del **año 2020**) del **volumen 40** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican **5 artículos regulares** de autores iberoamericanos provenientes de Brasil, Venezuela y Cuba, evidenciando las colaboraciones internacionales con coautores de otras latitudes (USA e India).

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 en el **Scielo 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.

La RLMM ya presenta más de 1.5 millones de artículos descargados, desde la creación de la página web con toda la colección en 2009.

En nuestra sección de “Artículos más visitados” se pueden consultar los artículos con mayor número de descargas, algunos de los cuales han sido descargados más de 20000 veces.

El prestigio y la labor de la RLMM depende de la labor de sus excelentes Editores de Área, ubicados en diferentes latitudes (Brasil, Colombia, Francia, España y Ecuador), quienes se esfuerzan para mantener, a pesar de la situación de pandemia del 2020, la calidad que la ha caracterizado en estos últimos 15 años.

En este segundo semestre le damos la bienvenida al Dr. Afonso Azevedo, ubicado en Brasil, nuevo editor del área de Cerámicas que acompañará al Dr. Macías (ubicado en Colombia), debido a la alta incidencia de artículos recibidos de esta área en idioma portugués:

Editor de Área: Caracterización de Materiales

+ Dr. Emilio Rayon Encinas, España

Editor de Área: Cerámicas

+ Prof. Mario Alberto Macías, Colombia

+ Prof. Afonso R. G. de Azevedo, Brasil

Editor de Área: Metales

+ Dr. José Gregorio La Barbera-Sosa, Francia

Editor de Área: Metalurgia y Nanomateriales

+ Pedro Delvasto, Colombia

Editor de Área: Polímeros y Biomateriales

+ Prof. Rose Mary Michell, Ecuador

La labor altruista desarrollada por el Comité Editorial, cuidando que los trabajos publicados sean rigurosamente arbitrados convierte a la RLMM en una de las pocas y más antiguas revistas científicas especializadas en Metalurgia y Materiales en Iberoamérica, que publica artículos en idioma castellano.

Agradecemos especialmente a los autores y evaluadores que participaron en la presente edición y, adicionalmente, extendemos nuestra invitación a los autores, pares y lectores, para que sigan participando y colaborando con nuestra revista. Esperando contar con su apoyo extendemos nuestros mejores deseos de que la RLMM progrese y perdure por muchos años más.

Atentamente

Profa. Blanca Rojas de Gascue

Editora de la RLMM

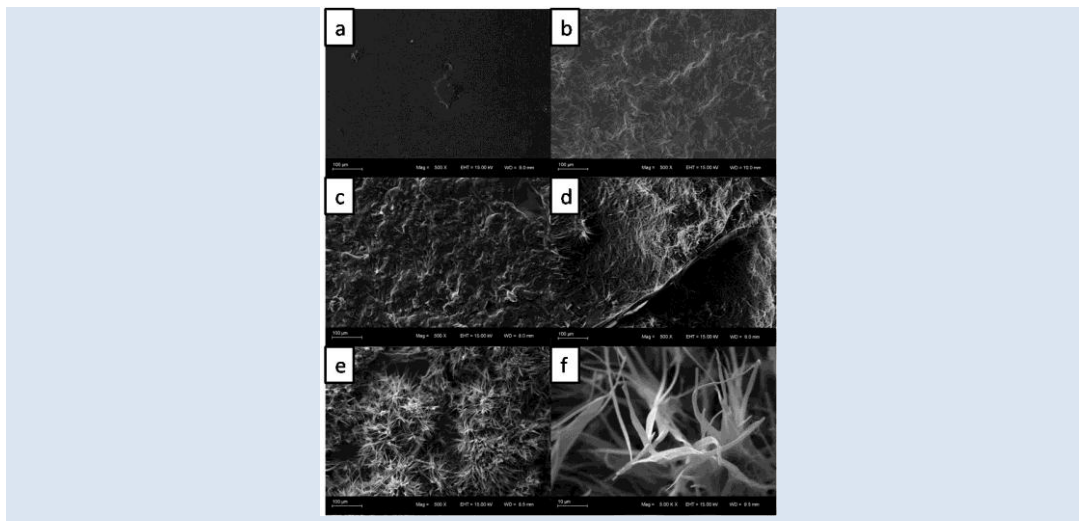
CONDUCTIVE COATINGS FOR STATIC CHARGE DISSIPATION IN AN ELECTRICAL INSULATING POLYMER

Alexandros Aravanis¹, Álvaro Meneguzzi¹, Rodrigo Sanchotene Silva^{2*}

1: Laboratory of Corrosion, Protection and Recycling of Materials - LACOR, Department of Materials - DEMAT, School of Engineering - EE, Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

2: Laboratory of Materials Recovery and Treatment - State University of Rio Grande Sul - UERGS, 90010-191, Porto Alegre, RS, Brazil

* e-mail: rodrigo-sanchotene@uergs.edu.br



ABSTRACT

This study aims to evaluate the efficiency of conductive coatings on an insulating substrate, such as Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS), for shielding and dissipation of the static charge. This way the coatings were characterized by the chemical composition of the mixture between Polyaniline (PAni/DBSA) and acrylic resin, to analyze if there were reactions that resulted in new chemical bonds. The distribution of polyaniline fibers and the roughness of the coatings were evaluated to verify if these characteristics influence the conductivity. Conductivity measurements were carried out at four points and the influence of the degradation on the conductance of these coatings was evaluated. With the results obtained it is possible to indicate that conductive coatings, as PAni/DBSA for shielding and dissipation of the static charge of non-conductive materials.

Keywords: Polyaniline, Coatings, Conductivity, Antistatic.

RECUBRIMIENTOS CONDUCTORES PARA LA DISIPACIÓN DE CARGA ESTÁTICA EN UN POLÍMERO DE AISLAMIENTO ELÉCTRICO

RESUMEN

El objetivo de este estudio es evaluar la eficiencia de los recubrimientos conductores sobre un sustrato aislante, como el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), para proteger y disipar la carga estática. De esta manera, los recubrimientos se caracterizaron por la composición química de la mezcla entre polianilina (PAni/DBSA) y resina acrílica, para analizar si hubo reacciones que dieron como resultado nuevos enlaces químicos. La distribución de las fibras PAni/DBSA y la rugosidad de los recubrimientos se evaluaron para verificar si estas características influyen en la conductividad. Las mediciones de conductividad se llevaron a cabo en cuatro puntos y se evaluó la influencia de la degradación en la conductancia de estos recubrimientos. Con los resultados obtenidos es posible indicar que los recubrimientos conductores, como PAni/DBSA, para el blindaje y la disipación de la carga estática de materiales no conductores.

Palabras Claves: Polianilina, Recubrimiento, Conductividad, Antiestático.

1. INTRODUCTION

Conductive materials that have antistatic properties that arouse interest in the technological applications, enabling the electrostatic shielding in the of the external materials that make up of electronic equipment, through the dissipation of the static charge, and substituted in the use of flammable chemical products, which are used to prevent the formation sparking in the event of electrostatics discharges, which may result in explosion or damage to electronic equipment [1][2].

Polyaniline (PAni) is one of the most studied intrinsically conductive polymers (ICPs) due to several characteristics: high stability to the environment, relatively high electrical conductivity, ease of synthesis, good reversibility in redox reactions and low cost monomer. The only disadvantage of the use of ICPs is in processability due to degradation occur below the melting temperature [3].

The conductivity of ICPs, unlike metals that occurs due to the free electrons present in the crystalline structure, is explained through the electrical conduction capacity is attributed to the presence of conjugated double (or alternating double) bonds along its chain, which when exposed to the action of a doping agent, occurs the resonance with delocalization of electrons present in the bonds π to along the polymeric chain. This will provide the mobility necessary for weakly bonded electrons (π bonds) to move along the polymer chain, causing the polymer's electrical conduction capacity to increase [4].

The aniline monomer, which gives rise to the polyaniline polymer, can be processed by a chemical synthesis using a functionalized protonic acid (DBSA) in a one step emulsion process; the result of the reaction is the formation of polyaniline fibers protonated with DBSA (PAni/DBSA) [5].

The mixtures of conductive charges in polymeric matrices have required several studies in the academic field [6]. Thus, these blends offer materials with the characteristics of the desired polymeric matrices and at the same time static electricity dissipation and electromagnetic shielding [7]. In most of the works proposed, this mixture is given in the processing of the insulation matrix with the addition of conductive charges. Therefore, it leads to an obstacle in the use of PAni/DBSA as a

conductive additive, since it is a polymer that degrades at low melt temperatures, which is necessary in the processing of the matrices [8].

The proposal of this work is may be the application of a conductive coating on the insulating substrate without the need for adding conductive charge during the matrix processing step. As the mixing PAni/DBSA in polymeric resins produces a conductive paints that when applied on the insulation matrices, produced the static electricity dissipation and electromagnetic shielding. Moreover, the PAni/DBSA coating formed structure and insulating polymer substrate has the advantage of not suffering the interference of high temperature degradation in the processing of insulating polymeric substrate, enriched in its polymeric matrix with ICPs, which makes it impossible to dissipation properties of static electricity and electromagnetic shielding.

The indicators of satisfactory conductivity values for the antistatic materials used for dissipation and electrostatic shielding are above 10^{-5} S/cm [9][10][11].

Therefore, materials with antistatic properties, coupled with the desired characteristics such as the mechanical properties and lightness of the polymers, can be achieved with a coating of conductive paint on the surface of an insulating substrate.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

In this work we used aniline from the brand Nuclear, with 99% of purity, dodecyl benzene sulphonic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) -DBSA - from Kintran Chemical Industry Co., limited with 96% of purity, Toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) from brand Synth with 99.5% purity, Ammonium Persulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) - APS - 98% purity, Suvinil Acrylic resin and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) processed at Metalsinos company with the proportion of acrylonitrile: 30%; butadiene: 15%; styrene: 55%.

ABS was chosen because it is a material that creates roughness when attacked the nodules of butadiene by the solvent toluene, increasing the adhesion of the resin on the substrate [12].

2.2 Polymerization of PANi by Emulsion

Polymerization of PANi/DBSA was carried out in a step where 0.06 mol of aniline was added in an emulsion previously prepared of 200 ml of distilled water, 0.1 mol of DBSA and 50 ml of toluene, cooled to 0°C. After one hour stirring the mixture under these conditions, 0.04 mol of the APS initiator, previously solubilized in 50 ml of water, was slowly dripped into the solution, for one hour. The reaction was then maintained for a further 5 hours.

After, 200 ml of toluene was added to the solution aniline+DBSA+APS to terminate the polymerization process. This mixture was allowed to stand for one day and after forming a homogeneous solution the separation occurred in two phases: water and solvent+PANi/DBSA. The polyaniline obtained, doped with DBSA, remained solubilized in the solvent phase and the unreacted DBSA and APS remained in the water phase.

The PANi/DBSA was separated from the water in a separatory funnel and transferred to a wide-mouth erlenmeyer flask.

2.3 Paint Preparation

A 10 ml PANi/DBSA sample was collected on watch glass and exposed to room temperature for solvent evaporation, subsequent was analysis only of the existing amount of PANi/DBSA. In this process was obtained 1.2469 g of PANi/DBSA, in 10 ml solution of PANi/DBSA.

The acrylic resin was also exposed to atmospheric action and room temperature for the evaporation of the solvent, which resulted in 2.61g of acrylic resin for 10ml in solvent solution.

From these data, base acrylic paints pigmented with PANi/DBSA in solution with toluene solvent were produced. Table 1 shows the composition of the different paints produced with acrylic resin that will be part of the study and analysis of the necessary properties.

Table 1. Composition of paint of acrylic resin with PANi/DBSA.

Acrylic Resin (mL)	PANi/DBSA/Toluene (mL)	%Percentage of PANi/DBSA
10	2.070	9
10	4.2871	17
10	8.9705	30
10	13.954	40
10	20.937	50

Blends were performed with PANi/DBSA in a toluene solution. The PANi/DBSA obtained in the process diluted in toluene is easier to homogenize in the resin, because it has a lower viscosity. Since the acrylic resin has a viscosity of 500 mPas, this means that as the amount of PANi/DBSA diluted in solvent is increased in the blends, the viscosity of the paints will be reduced due to the additional toluene solvent.

2.4 Paint Application

PANi/DBSA paint was applied on ABS samples by dip coating method. Immersion of the polymer substrate in the paints was at a constant rate of 0.5m/s. Immersion lasted 1 minute to avoid the toluene solvent present in the PANi/DBSA attacking the ABS, which could promote the dissolution of the polymer. Exposure of ABS to the solution containing toluene is intended to increase substrate roughness via chemical treatment in order to

increase the adhesion of the paint to it.

2.5 Physical-chemical characterization

The 9% PANi/DBSA paint produced according to Table 1 was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), on a Thermo Nicolet Nexus Tm spectrometer equipment to analyze if the polymeric blend, resin and PANi/DBSA in a toluene solution did not result in possible new chemical bonds.

Were evaluated the dispersion of the PANi/DBSA pigmented coating along the substrate by the technique of Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray dispersive spectroscopy (XR-DS) in a ZEISS MEV EVO MA 10 electron microscope. The thickness of the coating was evaluated by optical microscopy Axio LAB ZEISS. Rugosity was performed by an RP-200 digital measuring rugosimeter from the brand Instrutherm.

2.6 Conductivity Analysis and degradation effects on an accelerated test in the UV Ultraviolet Fluorescence Chamber

Was performed the measurements of the films widths and lengths on the substrate ABS, also the distances between the tips of the conductivity measuring equipment of four-point, with the use of caliper. The average thickness values of the films for each composition of Table 1 were measured by optical microscopy, except for the substrate without resin, for which the thickness of the polymeric substrate itself was used, shown in Table 2.

With the equation 1, it is possible to calculate the resistivity of the samples and after the average of these values. Thus, the resistivity being the inverse of the conductivity, conductivity values were

calculated as a function of the percentage of PANi/DBSA in the acrylic resin.

$$V = (\rho \cdot l \cdot \left(\frac{\ln 2}{w}\right) \cdot \frac{1}{\pi}) \cdot Cpo \quad (1)$$

In equation “V” is the potential, “ ρ ” is the resistivity, “w” is the average film thickness for each composition and the correction factor is represented by the acronym Cpo, shown in Table 2. The correction factor is calculated by crossing the data of the length and width of the ABS substrates with the distances between the tips of the meter [13].

Through the four-point analysis, were measured currents (A) and potential (V) on the surface of substrates ABS coated with paints produced, whose compositions were presented in Table 1.

Table 2. Substrate measurements.

0% de PANi/DBSA					9% de PANi/DBSA				
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
a (mm)	27	27	19	32	a (mm)	25	25	21	32
d (mm)	11	11	13	10.2	d (mm)	17	17.19	12	22
w (mm)	2	2	2	2	w (mm)	1.31E-02	1.31E-02	1.31E-02	1.31E-02
s (mm)	12	12	12	12	s (mm)	12	12	12	12
Cpo	0.9429	0.9429	0.9692	0.9815	Cpo	0.9692	0.9692	0.9429	0.8584
17% de PANi/DBSA					30% de PANi/DBSA				
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
a (mm)	31	22	29	19	a (mm)	32	27	23	21
d (mm)	19	12	12	12	d (mm)	17	12	21	12
w (mm)	9.15E-03	9.15E-03	9.15E-03	9.15E-03	w (mm)	1.50E-02	1.50E-02	1.50E-02	1.50E-02
s (mm)	12	12	12	12	s (mm)	12	12	12	12
Cpo	0.9287	0.9429	0.9287	0.9815	Cpo	0.9692	0.9287	0.9429	0.9287
40% de PANi/DBSA					50% de PANi/DBSA				
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
a (mm)	21	25	18	19	a (mm)	20	28	25	25
d (mm)	13	11	11	13	d (mm)	18	11	11	11
w (mm)	7.71E-03	7.71E-03	7.71E-03	7.71E-03	w (mm)	1.35E-02	1.35E-02	1.35E-02	1.35E-02
s (mm)	12	12	12	12	s (mm)	12	12	12	12
Cpo	0.9558	0.9429	0.9815	0.9692	Cpo	0.9692	0.9429	0.9424	0.9429

With these measurements it is possible to determine the correction factor value for each analyzed sample. The correction factor is calculated by

crossing the data with the Table 3 [13].

Table 3. Correction Factors [13]

$\frac{d}{s}$	$a/d = 1$			$a/d = 1.25$			$a/d = 2$			$a/d = 4$		
	C_H	C_{p0}	C_{pB}	C_H	C_{p0}	C_{pB}	C_H	C_{p0}	C_{pB}	C_H	C_{p0}	C_{pB}
$\sqrt{2}$				0.85665	0.9815	-0.0185	0.7500	0.9429	-0.0571	0.7391	0.9376	-0.0624
1.5	0.9047	0.9960	0.0040	0.7715	0.9692	0.0019	0.6746	0.9287	-0.0185	0.6647	0.9235	-0.0216
1.75	0.6863	0.9558	0.0442	0.5808	0.9161	0.0686	0.5065	0.8749	0.0771	0.4990	0.8700	0.0775
2	0.5341	0.9012	0.0988	0.4501	0.8584	0.1327	0.3921	0.8201	0.1519	0.3863	0.8158	0.1536
2.5	0.3467	0.8011	0.1989	0.2912	0.7626	0.2338	0.2534	0.7322	0.2564	0.2496	0.7289	0.2586
3	0.2420	0.7276	0.2724	0.2030	0.6960	0.3022	0.1766	0.6724	0.3221	0.1740	0.6700	0.3240
4	0.1366	0.6392	0.3608	0.1145	0.6184	0.3810	0.0995	0.6036	0.3946	0.0981	0.6021	0.3959
5	0.0875	0.5926	0.4074	0.0733	0.5783	0.4214	0.0637	0.5684	0.4309	0.0628	0.5674	0.4318
6	0.0608	0.5657	0.4343	0.0509	0.5554	0.4445	0.0443	0.5483	0.4514	0.0436	0.5476	0.4520
7	0.0447	0.5489	0.4511	0.0374	0.5411	0.4588	0.0325	0.5359	0.4640	0.0321	0.5353	0.4645
8	0.0342	0.5377	0.4623	0.0286	0.5317	0.4682	0.0249	0.5276	0.4723	0.0245	0.5272	0.4727
10	0.0219	0.5244	0.4756	0.0183	0.5205	0.4795	0.0159	0.5178	0.4821	0.0157	0.5176	0.4824
20	0.0055	0.5062	0.4938	0.0046	0.5052	0.4948	0.0040	0.5045	0.4955	0.0039	0.5044	0.4956
∞	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000

Conductivity measurements were carried out at four point in at least 5 ABS samples immersed in each ink of Table 1 and the influence of the degradation effects on an accelerated test in the UV Ultraviolet Fluorescence Chamber. After each degradation acceleration test on the materials a new conductivity measurement is carried out to verify the effect of degradation on the conductivity.

Analysis of the mechanical adhesion properties and impact coatings will be explained in the following topics concerning the results.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 FT-IR of Acrylic Base Paint with composition of 9% PANi/DBSA

Infrared analyses were used to characterize the existence of chemical bonds between the acrylic resin and PANi/DBSA mixtures. The spectra are of the acrylic resin, PANi/DBSA and the acrylic base paint with composition of 9% PANi/DBSA, shown in Figure 1.

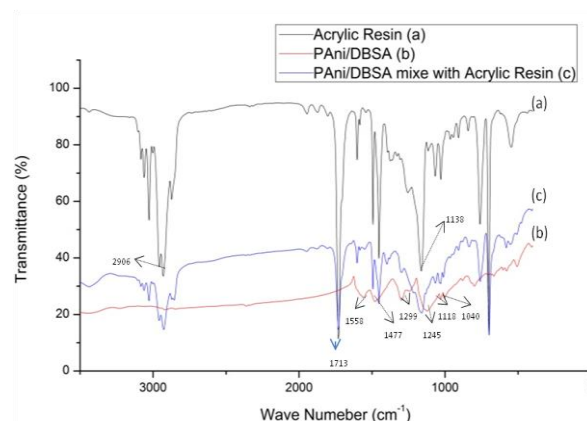


Figure 1. (a) Acrylic Resin; (b) PANi/DBSA; (c) Mixture of PANi/DBSA and Acrylic Resin.

In the spectrum of the acrylic resin, the bands of 3000 to 2800 cm^{-1} correspond to the stretching of the CH_3 bonds of the polymethacrylate structure. The 1713 cm^{-1} band corresponds to the stretching of the $\text{C}=\text{O}$ bond characteristic of the methyl polymethacrylates. The peak present at the 1138 cm^{-1} wave number corresponds to the absorption of the $\text{C}-\text{O}$ bonds. Peaks below 1000 cm^{-1} may be related to the stretching vibrations of $\text{C}-\text{O}$ bonds [14].

The spectra of oxidation level of PANi/DBSA can be qualitatively estimated by the ratio of the intensities

of the absorption bands, $\sim 1558\text{ cm}^{-1}$ (stretching of the kinetic ring) and $\sim 1477\text{ cm}^{-1}$ (stretching of the benzenoid ring). Refer when these two peaks have a ratio approximately equal to 1 if the corresponding emeraldine form, wherein the PANi is 50% oxidized and 50% reduced [5][15][16]. The ratio of PANi/DBSA synthesized in this work was 1.054, that is it, the highest concentration of kinoid groups and near the ideal emeraldine salt form, 50% oxidized with a ratio of 1.

The same spectra of PANi/DBSA show a peak 1299 cm^{-1} that is attributed to C-N stretch and C-C angular strain. The 1245 cm^{-1} band is attributed to C-N stretch and C-C stretch. The peak around 1118 cm^{-1} may be associated with high electrical conductivity and a high degree of electron delocalization, since it is attributed to a plane that doubles the vibration of the CH bond, which is formed during protonation[15][16]. The peak present at the 1040 cm^{-1} wave number is attributed to S=O, which is the sulfur characteristic of the protonation produced by DBSA [5].

The spectra obtained for Acrylic resin pigmented with PANi/DBSA showed a result which is very close to the virgin resin spectrum. It was not possible to verify the appearance of new bands in the PANi/DBSA spectrum mixed with acrylic resin, indicating a possible occurrence of new chemical bonds. And there was also a superimposition several bands of the Acrylic resin and the PANi/DBSA conducting additives are superimposed.

3.2 Roughness

The measurement is performed according to the variation in micrometers of the peaks in the substrate surface relief. Therefore, the larger the peak variation, the greater the roughness [17]. Figure 2 shows a graph of the roughness of the samples according to the PANi/DBSA composition in the paints.

There is an increase in roughness according to the amount of PANi/DBSA added in the resin. That is an expected result, as the amounts of fibers of the conductive additive in the substrate increased. The increase becomes more significant from the 20% composition and stabilizes after 30%. This may be due to an overlaps of fibers occurring from the paints with higher PANi/DBSA composition on the substrate.

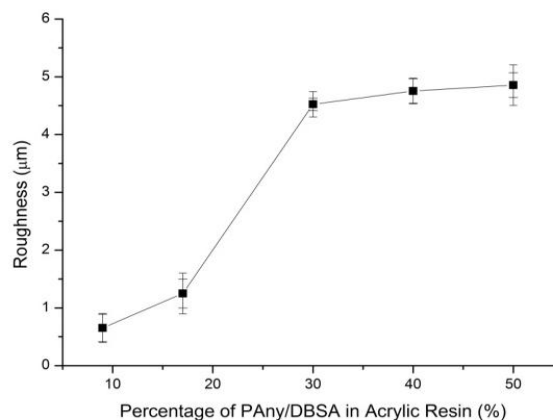


Figure 2. Analysis of the roughness according to the PANi/DBSA percentage in the acrylic resin.

3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Figure 3 presents images (a), (b), (c), (d) and (e) of the SEM with a magnification of 500 times for the samples surface immersed in acrylic resin mixed with PANi/DBSA in toluene solvent. The image (f) corresponds to a magnification of 1000 times of the paint with a 50% PANi/DBSA composition in the blend.

The emulsion process resulted in the production of a fibrillar conductive polymer, as shown in Figure 3. The surface morphology of polyaniline may present two structures depending on the dopant used: granular or fibrillar. In the one-step emulsion process with functionalized protonic acid, PANi/DBSA polymerizes in a fibrillar morphology [18].

The images show an increase in the amount and distribution of the fibers as the composition of PANi/DBSA in the resins increases. In this semi-qualitative analysis it was possible to evaluate the homogeneous distribution of fibers on the substrate surface.

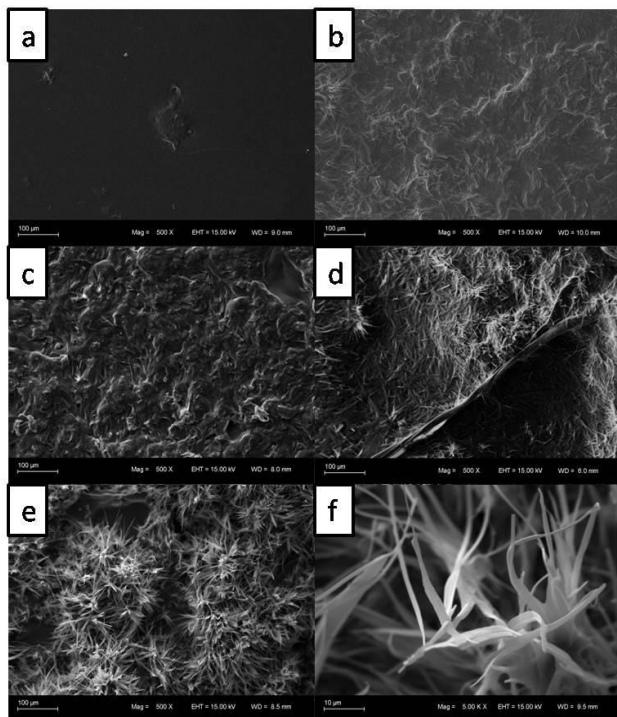


Figure 3. ABS immersed in acrylic based paint with (a) 9% PANi/DBSA; (b) 17% PANi/DBSA; (c) 30% PANi/DBSA; (d) 40% PANi/DBSA; (e) 50% PANi/DBSA; (f) Image magnified 1000 times for ABS immersed in acrylic based paint with 50% PANi/DBSA.

3.4 X-ray dispersive spectroscopy (XR-DS)

Through XR-DS it is possible to perform a semi-quantitative analysis of the sulfur element present in the DBSA (doping agent) in the polyaniline structure. Figure 4 represents the semi-quantitative analysis of the percentage in sulfur weight relative to the amount of PANi/DBSA in the acrylic resin.

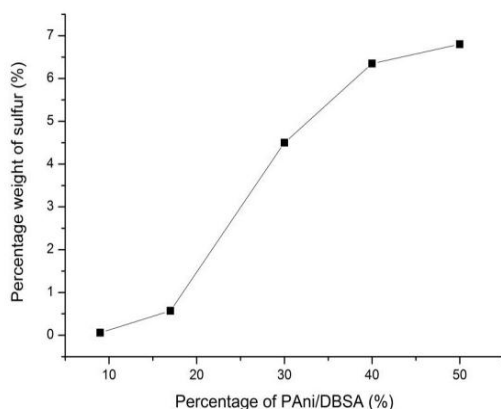


Figure 4. Percentage of PANi/DBSA in the paint compositions of table 1 relative to weight percentage of sulfur.

Figure 4, based on the analysis of the samples with a 500 times increase in magnitude and the scale of 100 μm , shows an increase in percentage of sulfur element as the amount of PANi/DBSA in the acrylic resin increases. That is an expected result, since DBSA is a functionalized protonic acid dopant, and is present in the structure of PANi as reported in FTIR, through the characteristic band of 1040cm^{-1} of the bond $\text{S} = \text{O}$. The sulfur element, which is present in the DBSA structure, appears in larger amounts as the conductive additive is added.

Figure 4 shows a more effective increase in the amount of sulfur between 20 to 40% of PANi/DBSA. The disparities found in the fact that the increase in PANi/DBSA in the mixture is not proportional to the increase in the amount of sulfur is due to the fact that these are semi-quantitative analyses, which depend on the point where the electron microscope analyzed the sample. In the compositions with 40% PANi/DBSA there is a possibility of overlapping PANi/DBSA polymer chains, which may difficulty to analyze the percentage of sulfur weight. However, this result is further evidence of the PANi/DBSA presence on the surface of the substrates which were immersed in the formulated paints, according to Table 1.

The mapping of sulfur by EDS along the surface of the substrate provides an interesting indication of the amount of PANi on the polymer substrate and the homogeneity of its distribution. Figure 5 shows this indication.

The result shows an increase in the distribution and homogeneity of the PANi fibers as the amount of PANi/DBSA is increased in the resins composition. The white dots represent the bond $\text{S}=\text{O}$, which is the sulfur characteristic of the protonation produced by DBSA.

This result is an indication that with a higher distribution of PANi/DBSA along the substrate, the samples tend to be more conductive; which will be treated in the four-point conductivity analysis, since there will be a greater number of contacts between PANi/DBSA fibers on the surface of the substrate.

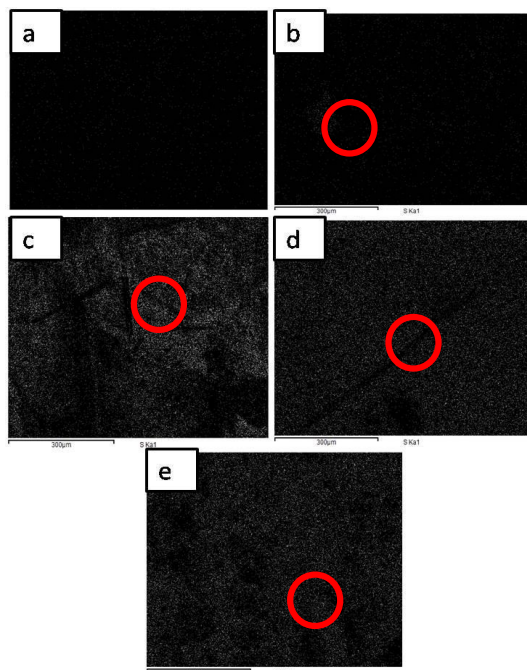


Figure 5. Mapping of sulfur in ABS substrate immersed in acrylic resin paints with (a) 9% PANi/DBSA; (b) 17% PANi/DBSA; (c) 30% PANi/DBSA; (d) 40% PANi/DBSA; (e) 50% PANi/DBSA

3.5 Optical microscopy

The thickness of the coatings, formulated according to the paints of table 1, on the surface of the ABS substrate, were measured by an Optical microscope.

Figure 6 shows the average of the thicknesses according to the percentage of PANi/DBSA in the composition of acrylic resin paints.

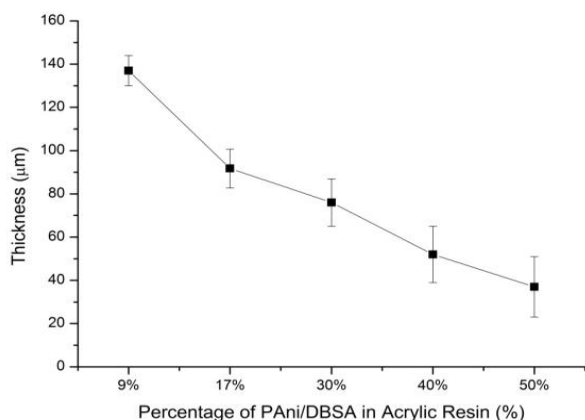


Figure 6. Thickness of Coating on the substrate surface according to PANi/DBSA percentage in the resin.

There is a constant reduction in the coating thickness on the polymeric substrate as the percentage of PANi/DBSA in the acrylic resins is increased. This is due to the reduction of viscosity according to the increase in the amount of toluene solvent in the paints.

3.6 Coating Conductivity Analysis

Conductivity measurements performed on each ABS sample immersed in the paints produced according to table 1 are shown in the graph of figure 7.

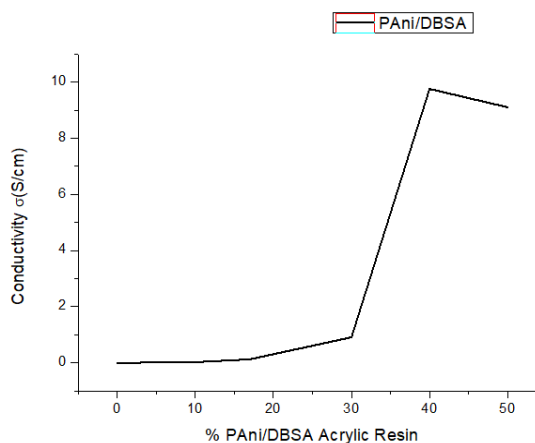


Figure 7. Conductivity according to the percentage of PANi/DBSA in the Acrylic resin.

Figure 7 shows an increase in conductivity as the PANi/DBSA composition in the acrylic resin is increased. This is because it increases the number of contacts of the polyaniline fibers in the coating, consequently increasing conductivity. The graph also shows that the thickness values of the coatings as well as the roughness were not as efficient as the influence of the higher PANi/DBSA composition in the resin.

The increase in conductivity is more efficient from the composition with 30% PANi/DBSA on, this occurs because the number of contacts of the fibers is more effective from this composition, due to greater homogenization and distribution presented in the SEM, indicating the percolative threshold of the resin.

After the conductivity test the samples were sent to a humid chamber, where they were exposed to UV radiation in three time intervals of 250, 500 and 1000 hours, that is, according to ASTM G154-12a. At each interval the samples were removed from the Chamber and a new conductivity measurement was performed.

Figure 8, shown below, presents the log of conductivity analysis performed in samples which were not tested in the UV Fluorescence Chamber and in the samples tested at intervals of 250, 500 and 1000 hours.

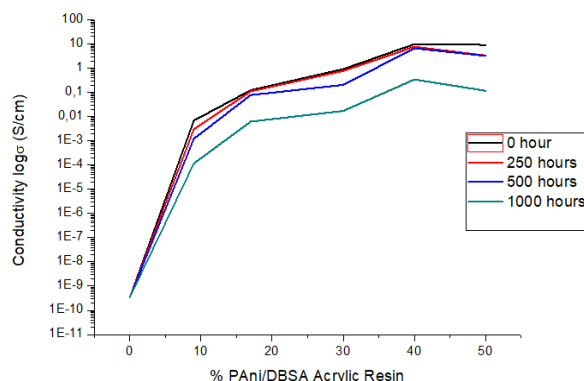


Figure 8. Conductivity of the samples for different PANi/DBSA compositions.

The degradation effect reduced the conductivity of the coatings at all time intervals analyzed; Mainly in the samples after a 1000 hour test. This is due to the fact that there is a reduction of PANi/DBSA charge carriers as long polymeric chains break.

It is also possible to notice a reduction of the most pronounced conductivity in the 50% PANi/DBSA paints, in shorter intervals of degradative tests, which may be related to the fact that there is a lower proportion of resin quantity in this mixture and thus a greater degradation in the PANi/DBSA which is less protected by this resin.

Mitzakoff and De Paoli obtained satisfactory results in his research with direct polyaniline filled polymeric matrix, but they used different matrix polymeric. The values of conductivity in his work, in the range of 10^{-7} S/cm for blends containing only 5% of polyaniline (v/v). Materials with conductivity in this range are used for the production of plastic parts which are able to dissipate electrostatic electricity [7].

Another work, with polypyrrole-coated amorphous silica short fibers (PPy-ASF) hit a conductive layer on the ASF surface which was responsible for electrical conductivity of 0.32 S/cm, similar to that found for pure PPy [10].

Carbon Black when used as polymer matrix loading showed proximal conductivities of 10^{-3} S/cm [19]. The results of the proposed work with coating were

very promising. A conductivity of 10^{-3} S/cm for 9% and 9 S/cm for inks with 50% PANi/DBSA was achieved.

3.7 Evaluation of mechanical adhesion properties

A pull-off adhesion test was performed with different samples immersed in the paints with the compositions of table 1.

As the amount PANi/DBSA was increased in the resins there was a reduction in the cohesion of the paint. The adhesion values were satisfactory, especially in the PANi/DBSA with compositions between 9% and 30%, reaching adhesion values similar to the ones found in metallic substrates. This is also due to the attack of toluene in the ABS substrate, creating micropores that increase adhesion by anchoring.

3.8 Evaluation of Mechanical Impact Properties

For all the impact tests there was a rupture of the ABS insulating polymer sample due to the drop of the indenter, which consequently caused the rupture of the coating. The films with acrylic resin had an adequate impact resistance, greater than the ABS substrate.

4. CONCLUSIONS

It was not possible to determine whether there was chemical bonding between the PANi/DBSA and the resin due to the energy bands overlap in the FTIR analysis.

As the amount of PANi/DBSA increased, the amount of fiber in the PANi/DBSA increased on the substrate. Consequently it reduced the thickness of the paints and increased roughness. The results showed that the conductivity is mainly related to the amount of PANi/DBSA in the polymeric blend of the conductive additive and not with the thickness and roughness of the film on the substrate. The degradation effect was higher in conductivity with a 50% PANi/DBSA composition at shorter time intervals in the Fluorescence Ultraviolet camera due to the lower amount of resin, which protects the conductive fibers from the degradation effects. In the 1000 hour test there was a significant reduction in conductivity in all compositions due to the lower number of charge carriers in the PANi/DBSA mixed with resin and as a result of degradation.

The adhesion tests of the paints exhibited a more cohesive break as the amount of PANi/DBSA in the blend was increased. On impact, all the paints presented good results, and the paint was damaged only when the polymeric substrate was ruptured.

The results were satisfactory in relation to the conductivity and mechanical properties of the films on the substrate, showing conductivities greater than the expected indicators in the range of 10^{-1} to 10^{-7} S.cm⁻¹ [7][10][19]. The surface conductivities with the coatings applied on the polymer substrate are also above the conductivities of other work in which the polymer matrix received conductive charge in the processing step.

This may be the way to solve problems related to the applicability of the polymers to enabling electrostatic shielding in the packaging of electronic products, and at the same time allowing the dissipation of the static charge in processes where the operation requires the use of flammable chemical products.

5. ACKNOWLEDGMENTS

National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES).

6. REFERENCES

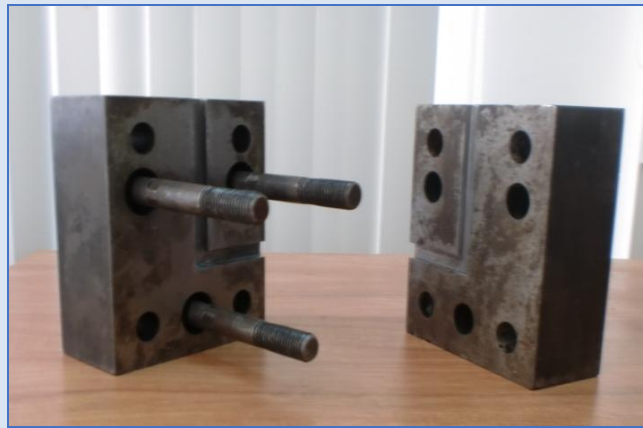
- [1]. Kuester S, Demarquette NR, Ferreira J C, Soares B G, Barra, GMO. *Europ. Pol. Jour.* 2017; 88: 328-339.
- [2]. Ramôa SDAS, Barra GMO, Oliveira RBV, Oliveira MG, Cossa M, Soares BG. *Pol. Intern.* 2018; 62 (10): 1477-1484.
- [3]. Roth S, Graupner W. *Synth. Met.* 1993; 57 (01): 3623-3631.
- [4]. Silva RS. Tinta inteligente na proteção anódica de aço carbono, Tesis Ph.D. Porto Alegre (Brazil): Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [5]. Kim J, Kwon S, Ihm D. *Curr. Appl. Phys.* 2018; 7 (1): 205-210.
- [6]. Barick AK, Tripathy DK. *Mater. Scien. and Eng.: B.* 2011; 173 (18): 1445-1447.
- [7]. Mitzakoff S, De Paoli MA. *Europ. Pol. Jor.* 1999; 35 (10): 1791-1798.
- [8]. Martins CR.; De Paoli MA. *Europ. Pol. Jour.* 2005; 41 (12): 2867-2873.
- [9]. Al-saleh MH, Sundararaj U. *Carb.* 2009; 47 (01): 2-22.
- [10]. Merlini C, Rosa BS, Müller D, Ecco LG, Ramôa S.D.A.S, Barra GM.O. *Pol. Test.* 2018; 31 (08): 971-977.
- [11]. Oliveira LB, Graeff CZ, Faria PV, Backes EH, Cristovan FH, Passador FR. *AIP Conf. Proc.* 2016; 1779 (01): 1-10.
- [12]. Shuyng Y, Castilleja JF, Barrera EV, Lozano K. *Polym. Degrad. and Stab.* 2004; 88 (03): 383-388.
- [13]. Green MA, Gunn MW. *Solid-Stat. Eletr.* 1972; 15 (05): 577-584.
- [14]. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New Jersey: John-Wiley & Sons, 2006.
- [15]. Armelin E, Meneguzzi A, Ferreira CA, Alemán C. *Surface and Coatings Technology* 2009, 203(24), 3763-3769.
- [16]. Baldissera AF, Ferreira CA. *Prog. in Org. Coat.* 2012; 75 (03): 241-247.
- [17]. Manual de Instruções Rugosímetro de superfície digital modelo RP-200. Instrutherm, 2016.
- [18]. Zhang Q, Jin H, Wang X, Jing X. *Synth. Met.* 2001; 123 (3): 481-485.
- [19]. Rebeque PV, Cena CR, Nagashima HN, Malmonge JA, Kanda DHF. *Pol. Comp.* 2019; 40 (01): 7-15.

MÉTODO DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA POR ECAP: UNA REVISIÓN

Solange Paredes, Benjamín Hidalgo-Prada*

Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO “Dra. Susan Tai”, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Cumaná-Sucre, Venezuela.

* e-mail: padu99@yahoo.com

**RESUMEN**

El objetivo de este artículo es dar una visión global de los principios fundamentales del proceso de extrusión por presión en canal angular de sección constante, ECAP, como técnica para la producción de metales y aleaciones de granos ultrafinos, UFG. Una estructura de UFG ofrece a los metales características mecánicas especiales, haciéndolos tener un desempeño sobresaliente en aplicaciones de ingeniería. El artículo está compuesto de definiciones de los conceptos más importantes, así como de la descripción y los factores determinantes del proceso. Se aborda la evolución microestructural y se incluyen resultados experimentales de diferentes autores que ilustran la importancia de esta técnica dentro de la familia de los procesos de deformación plástica severa, SPD. También se incluyen ejemplos de aplicaciones actuales de materiales procesados por esta técnica.

Palabras Claves: ECAP, Refinamiento de grano, Deformación Plástica Severa, Microestructura.

SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHOD BY ECAP: A REVIEW**ABSTRACT**

The objective of this article is to give an overview of the fundamental principles of equal channel angular pressing extrusion process, ECAP, as a technique for the production of metals and alloys of ultrafine grains, UFG. A UFG structure offers metals special mechanical characteristics, making them have outstanding performance in engineering applications. The article is composed of definitions of the most important concepts, as well as the description and the determining factors of the process. The microstructural evolution is approached and experimental results of different authors are included that illustrate the importance of this technique within the family of severe plastic deformation processes, SPD. Examples of current applications of materials processed by this technique are also included.

Keywords: ECAP, Grain refinement, Severe Plastic Deformation, Microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la técnica de extrusión por presión en canal angular de sección constante, ECAP, ha despertado gran atención como método de deformación plástica severa, SPD, debido a su alta capacidad de desarrollar estructuras de grano ultrafino cuyo tamaño puede alcanzar el orden de los submicrones e incluso la escala nanométrica [1,2]. La técnica también proporciona un compromiso razonable entre alta resistencia y buena ductilidad, de interés para aplicaciones industriales. Además, ofrece la posibilidad de presentar comportamiento superplástico a temperaturas relativamente bajas y altas velocidades de deformación como resultado del refinamiento del grano [3,4]. Una variedad de metales y aleaciones, incluyendo el Al y sus aleaciones, Cu, Ni, Ti y sus aleaciones, y aceros han sido procesados con éxito por la técnica ECAP. El aluminio puro, el aluminio de pureza comercial y las aleaciones Al-Mg y Al-Li, Al-Cu, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Si para forja y Al-Mg-Si del tipo A356 y A357 son las que más se han estudiado, debido a su amplio uso en la industria [5-19]. Por lo antes expuesto, este trabajo tiene como objetivo realizar una revisión bibliográfica, sobre el proceso de extrusión ECAP y aspectos relacionados con la microestructura y propiedades mecánicas de aleaciones procesadas por esta técnica.

2. DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA

Durante la última década del siglo XX el término Deformación Plástica Severa, SPD, entró en uso para designar a la tecnología capaz de promover cambios profundos en la microestructura y propiedades de metales y aleaciones. Siendo el efecto más trascendental de la SPD la acentuada reducción del tamaño de grano (menor de $1\mu\text{m}$) que se produce en el material; característica de gran interés tecnológico para el desarrollo de materiales metálicos de alta eficiencia estructural.

Formalmente, la SPD se refiere a los distintos métodos de conformado de metales capaces de convertir metales y aleaciones de grano grueso en materiales de granos ultrafinos, UFG, mediante la imposición de altas tasas de deformación sobre el material sin cambios apreciables en las dimensiones de la pieza, lo cual se consigue con el empleo de herramientas con geometrías especiales que impiden el libre flujo del material durante el proceso de conformado [20]. La retención del área de la sección

transversal de la muestra es lo que distingue a la SPD de los procesos convencionales de conformado como laminación y extrusión.

Los materiales de granos ultrafinos incluyen los materiales de granos submicrométricos con diámetros entre de 1 y $0,1\mu\text{m}$ y los materiales de granos nanométricos con tamaño de grano menor de $0,1\mu\text{m}$ ó 100 nm [21,22].

Tradicionalmente, el tamaño de grano en las aleaciones comerciales se reduce a través de la implementación de adecuados procesos termomecánicos que involucran regímenes seleccionados de calentamiento y deformación. Sin embargo, estos métodos presentan ciertas desventajas, una de ellas es que se debe desarrollar para cada aleación una ruta de procesamiento específica, la cual debe ajustarse cada vez que ocurre un cambio apreciable en la composición de aleación. Otra desventaja es que el tamaño de grano más pequeño que se logra obtener con estos métodos se encuentra en el intervalo entre $1\text{-}10\mu\text{m}$ [23].

Varios métodos dentro de la tecnología de SPD se han desarrollado con el fin de producir una microestructura de granos ultrafinos en aleaciones metálicas. Entre esos métodos se destacan el método de torsión a alta presión, HPT, Forja multidireccional, MDF y el método de extrusión en canal angular de sección constante, ECAE [24].

Sin embargo, la mayor atención se ha dirigido al proceso ECAE por ser un método innovador de conformado de metales desarrollado con el fin de inducir grandes cantidades de deformación plástica en un material a través de una deformación por cizallamiento simple sin reducir el área de la sección transversal de la pieza, desarrollando así una microestructura de grano ultra fino [25]. De manera que el objetivo básico del proceso ECAE es convertir la deformación por cizalladura simple en una usual y efectiva operación de conformado, capaz de producir deformación plástica uniforme en una gran variedad de metales y aleaciones [25].

Los métodos de SPD deben cumplir con ciertos requisitos: Primero, es importante obtener estructuras de UFG con predominio de límites de granos de ángulo alto, ya que sólo en este caso se puede producir cambios apreciables en las propiedades de los materiales. Segundo, es necesaria la formación de nanoestructuras uniforme en todo el

volumen de la muestra de manera de producir propiedades estables en los materiales procesados. Tercero, aunque las muestras están expuestas a grandes deformaciones plásticas, no deben presentar daños mecánicos ni grietas [24,26].

3. PROCESO ECAP

El método ECAE fue ideado y desarrollado por Vladimir Segal en 1972 en la antigua Unión Soviética. Presentado en una patente americana en 1996 [25] y el análisis más completo del proceso aparece en sus artículos publicados en 1995 y 1999 [1,27] siendo estos los más citados en la bibliografía científica internacional. El proceso ECAE también es conocido como extrusión por presión en canal angular de sección constante, ECAP (equal channel angular pressing) y forjado en canal angular de igual sección transversal, ECAF (equal channel angular forging). En 1999 en el "International workshop: Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation" celebrado en Moscú se recomendó el uso del acrónimo ECAP para denotar este procedimiento, y este será utilizado en este trabajo.

El proceso de extrusión ECAP ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a que introduce cambios apreciables en las propiedades fundamentales del material, incluidas propiedades que generalmente se consideran insensibles a la estructura, como el módulo de elasticidad y las temperaturas de Debye y Curie [24]. Además, se consigue obtener materiales de UFG 100% densos, libres de contaminación como para ser utilizados en aplicaciones reales, y puede ser aplicado a materiales con diferentes estructuras cristalinas y a una variedad de materiales que va desde aleaciones endurecidas por precipitación a intermetálicos y materiales compuestos de matriz metálica [2].

Como se ilustra en la Figura 1 el método ECAP utiliza una matriz que contiene en su interior dos canales de la misma sección transversal interceptados un ángulo abrupto, 2Φ , típicamente desde tan bajo como 90° hasta tan alto como 150° . El ángulo Ψ es el ángulo del arco de curvatura del punto exterior de la intercepción de los dos canales [1].

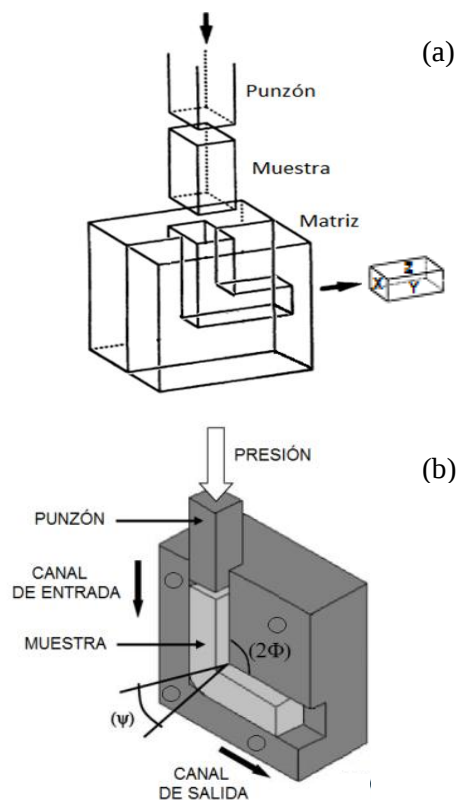


Figura 1. (a) Representación esquemática de la matriz ECAP ensamblada, (b) características geométricas del canal de la matriz [28].

El principio de extrusión es relativamente sencillo y consiste básicamente en mecanizar una muestra a las dimensiones del canal, luego colocarla bien lubricada en el canal superior y presionarla con un punzón hasta el canal de salida mediante la aplicación de una carga que dependerá de las características mecánicas del material [25].

Durante el procesamiento el material experimenta deformación por cizalladura simple cuando cambia de dirección al pasar por el plano de intercepción entre los dos canales en presencia de una elevada presión hidrostática, debida a la restricción que impone la propia matriz, que evita su rotura y permite que el material pueda deformarse hasta valores de deformación muy superiores a los que es posible obtener con procesos termomecánicos convencionales [14].

En la Figura 1 también se indican los tres planos ortogonales dentro de la muestra a la salida del extrusor. Plano X, es el plano transversal perpendicular a la dirección del flujo. El plano Y es el plano del flujo paralelo al lado de la cara en el

punto de salida de la matriz y el plano Z es el plano del flujo paralelo a la cara superior en el punto de salida de la matriz, respectivamente.

4. APLICACIONES DEL MÉTODO ECAP

Algunos ejemplos destacables en la comercialización del proceso ECAP son la fabricación de blancos de hasta 300 nm de diámetro para sputtering. Se han producido blancos de Al y Cu a partir de placas de granos ultrafinos procesadas por ECAP. Los blancos de granos ultrafinos proporcionan mayor uniformidad de la película depositada, baja cantidad de partículas y mayor tiempo de vida útil [29].

Otra aplicación importante de metales de granos ultrafinos procesado por ECAP se encuentra en la industria de implantes médicos. El titanio ha sido el material más utilizado en la fabricación de implantes médicos por tener las mejores características de biocompatibilidad y resistencia al desgaste. Sin embargo el titanio puro y sus aleaciones no satisfacen completamente el mercado, ya que propiedades como resistencia a la tracción y ductilidad no presentan el valor exigido [29,30].

Hoy en día se han logrado fabricar implantes de cadera, rodilla, así como tornillos, placas y mallas utilizadas en aplicaciones ortopédicas, en titanio nanoestructurado procesado por ECAP con todas las características de diseño y propiedades necesarias que requieren los implantes [29,31]. La técnica ECAP también se ha utilizado para la fabricación de pernos de aleaciones de titanio y micropernos de acero al carbono, los cuales se usan ampliamente en las industrias del automóvil y la aviación [32].

La limitada utilización de los materiales nanoestructurados en la industria ha sido debido a la poca conciencia industrial del potencial de estos materiales y a las dificultades de obtener piezas continuas de gran tamaño de microestructura uniforme y libres de defectos. La viabilidad comercial de estos materiales también depende de la demanda del mercado potencial y el costo de producción [30,32].

5. PARAMETROS DEL PROCESO ECAP

5.1 Deformación por cizalladura simple, γ

La magnitud de la deformación por cizalladura simple que se produce en el material durante una pasada en el ECAP puede ser estimada a partir del

diagrama que se presenta en la Figura 2. Si se considera que un pequeño elemento cuadrado dentro del material ubicado en el canal de entrada del extrusor, etiquetado abcd, pasa a través del plano de corte OO', éste se deformará por cizalladura simple en forma de paralelepípedo (a'b'c'd') como se aprecia en el esquema [33].

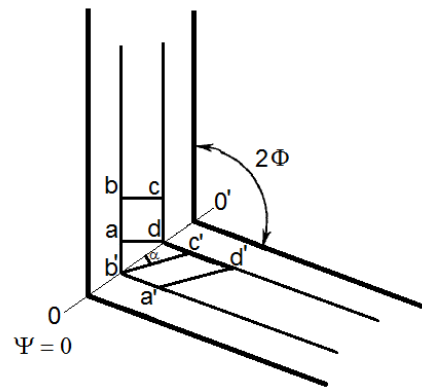


Figura 2. Representación esquemática de la distorsión de un elemento cuadrado por cizalladura simple [33].

En condiciones ideales de superficies sin fricción, material plástico perfectamente rígido y ángulos del canal $2\Phi = 90^\circ$ y $\Psi = 0^\circ$, la deformación de corte o cizalladura simple, γ , queda expresada mediante la relación [1,34]:

$$\gamma = \frac{dc'}{b'd} = \tan \alpha \quad (1)$$

Donde dc' es la deflexión del elemento y $b'd$ es la distancia ortogonal sobre el cual ocurre la deflexión, α es el ángulo de inclinación del elemento distorsionado respecto al elemento sin deformar.

De la configuración:

$$\alpha = \left(\frac{\pi}{2} - \Phi \right) \quad (2)$$

Φ es el semi-ángulo entre los dos canales. Sustituyendo esta expresión en la ecuación (1) tenemos que la deformación por cizalladura depende exclusivamente del ángulo de intercepción de los dos canales 2Φ .

$$\gamma = 2 \cot \Phi \quad (3)$$

Como la deformación por cizalladura se produce capa a capa en el plano de corte, todo el material estará sujeto a una deformación uniforme salvo en pequeñas regiones de los extremos de la probeta [1]. Esto permite evaluar, en cualquier punto de la muestra, los cambios que se produzcan en los elementos estructurales tales como granos, fases y separaciones por efecto de la deformación [1].

5.2 Deformación efectiva, ε

De acuerdo con Von Mises la energía gastada durante el proceso es suministrada por la deformación resultante, ε , y el esfuerzo efectivo, σ . La deformación efectiva, ε , impuesta sobre la muestra en un pase por el extrusor, puede ser calculada a partir del criterio de flujo plástico de Von Mises mediante la relación [35]:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma \quad (4)$$

Sustituyendo la expresión obtenida para el esfuerzo de corte, γ (ec. 3) en la ecuación anterior tenemos que en el caso óptimo de fricción nula o baja fricción y ángulo de herramienta $2\Phi = 90^\circ$ la deformación resultante o efectiva, ε , queda teóricamente determinada por la geometría del canal, siendo el ángulo de intercepción entre los canales, Φ , el factor determinante [1]:

$$\varepsilon = \frac{2 \cot \Phi}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Esta expresión muestra que cuanto más agudo es el ángulo de intercepción 2Φ , mayor será la deformación, ya que la función cotangente es decreciente con el ángulo. Esto nos lleva a que la deformación tiene un valor máximo de $\varepsilon = 1,15$ cuando el ángulo de intercepción $2\Phi = 90^\circ$, y un valor mínimo de $\varepsilon = 0,31$ ocurre cuando el ángulo $2\Phi = 150^\circ$ [1].

Como el proceso de extrusión es discontinuo se

pueden alcanzar altas deformaciones y efectos estructurales específicos en una misma muestra repitiendo el proceso varias veces sin cambio en la sección transversal de la muestra. En este caso la deformación total equivalente, se obtiene simplemente multiplicando la ecuación (5) por el número de pases, N , en el extrusor:

$$\varepsilon = N \frac{2 \cot \Phi}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Una expresión más refinada propuesta por Iwahashi [33] para la deformación total efectiva, ε , incluye el ángulo de curvatura Ψ de la esquina exterior del canal (Figura 2), el cual por razones geométricas debe tener valores comprendidos entre $\psi = 0^\circ$ y $\psi = \pi - \Phi$. Para N pases la expresión viene dada por:

$$\varepsilon = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{2\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{2\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (7)$$

De esta relación se deduce que para un ángulo de herramienta 2Φ específico, a medida que Ψ aumenta, la deformación acumulada por pase disminuye. Por lo que se debe aumentar la cantidad de pases para obtener la misma deformación que se logra con $\Psi = 0^\circ$.

5.3 Esfuerzo efectivo, σ

De acuerdo con el modelo de Segal y bajo condiciones ideales de extrusión uniforme sin fricción, el esfuerzo efectivo, σ , puede ser determinado a partir del criterio de Von Mises para el inicio de fluencia para materiales dúctiles mediante la siguiente expresión [35]:

$$\sigma = \sqrt{3} K \quad (8)$$

Donde, K es el esfuerzo de fluencia del material a procesar.

5.4 Presión, P

Igualmente, según el modelo de Segal el análisis mecánico demuestra que la presión, P , requerida para forzar el material a través del canal y la

deformación (ε) son función del ángulo 2Φ y del esfuerzo de fluencia (K) del material mediante la relación [1]:

$$\frac{P}{K} = \varepsilon = \frac{2 \cot \Phi}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

De manera, que se requieren presiones del orden del esfuerzo de fluencia del material cada vez que la muestra pasa por el canal, por lo que no será

necesario aplicar cargas tan altas para realizar varias extrusiones en la misma muestra.

En la Tabla 1 se resumen los valores de la relación p/K y la deformación efectiva, ε , para ocho pases en el extrusor ($N = 8$) y ángulos de herramienta de $2\Phi = 150^\circ$, 120° y 90° y $\psi = 0^\circ$. Como puede verse en la Tabla 1 con ángulos más abiertos de 90° es necesario aumentar el número de pasadas para acumular las mismas deformaciones que se obtienen con $2\Phi = 90^\circ$.

Tabla 1. Parámetros del proceso ECAP en múltiples extrusiones en matrices y ángulos de herramienta $2\Phi = 150^\circ$, 120° y 90° y $\psi = 0^\circ$ [1].

Número de pases	Relación P/K	Deformación efectiva, ε	Relación P/K	Deformación efectiva, ε	Relación P/K	Deformación efectiva, ε
	$2\Phi = 150^\circ$	$2\Phi = 150^\circ$	$2\Phi = 120^\circ$	$2\Phi = 120^\circ$	$2\Phi = 90^\circ$	$2\Phi = 90^\circ$
1	0,31	0,31	0,66	0,66	1,15	1,15
2	0,31	0,62	0,66	1,33	1,15	2,31
3	0,31	0,92	0,66	2,00	1,15	3,46
4	0,31	1,24	0,66	2,66	1,15	4,62
5	0,31	1,55	0,66	3,33	1,15	5,77
6	0,31	1,86	0,66	4,00	1,15	6,93
7	0,31	2,17	0,66	4,66	1,15	8,08
8	0,31	2,48	0,66	5,33	1,15	9,24

6. PARÁMETROS DE CONTROL DEL PROCESO ECAP

En la práctica la deformación por ECAP es algo más complicado de lo que indica el análisis anterior debido a que hay varios factores que pueden afectar el flujo del material y el mecanismo de deformación durante el proceso y en consecuencia pueden influir en la nanoestructuración del material. Estos parámetros incluyen, entre otros:

6.1 Fricción de contacto

Uno de los principales problemas que confronta la extrusión por ECAP es la fricción que se produce entre el lingote y el canal de deformación, a pesar del uso de buenos lubricantes, debido a que las condiciones de fricción no son las mismas en ambos canales haciéndose difícil impartir poca fricción a lo largo de la pared inferior del segundo canal como consecuencia de la alta presión normal y de la remoción del lubricante durante el pase de la muestra por el primer canal [36]. Al igual que otros

procesos de conformado de metales la fricción influye en el desgaste de la herramienta y en la carga necesaria para la deformación plástica.

Una de las pioneras simulaciones por elementos finitos del proceso ECAE presentada por Prangnell [37] muestra la tendencia del material a separarse de la esquina interna inferior (zona muerta) donde se interceptan los dos canales durante la extrusión. En ausencia de fricción la separación del metal con la esquina interna es bastante significativa y deformaciones no uniformes pueden extenderse hasta en un 15% de la sección transversal de la muestra mientras que baja fricción genera una separación menor y la distribución de la deformación es más uniforme en la sección transversal. Investigaciones más recientes soportan estos resultados [38,39].

Por otra parte, condiciones de alta fricción en uno de los canales puede desarrollar zonas metálicas rígidas en la esquina de intercepción del canal, provocando que el material se pegue a la matriz, se eleve la

presión del punzón, que se obtenga un pobre acabado de la superficie y una redistribución de la deformación de corte entre tres direcciones de deslizamiento. Por lo tanto, el control de la fricción mediante la selección de lubricantes, revestimientos de la matriz y el diseño del canal es crítico para el procesamiento ECAP [27].

6.2 Geometría del canal

La geometría del canal es quizás el factor experimental que afecta en mayor grado el refinamiento del grano debido a que la deformación efectiva impuesta sobre la muestra en cada pase es dependiente del ángulo de apertura del canal 2Φ y del ángulo de curvatura exterior Ψ . Como se mencionó anteriormente mientras más agudo es el ángulo 2Φ mayor es el grado de deformación conseguida. Con ángulos de curvatura exterior Ψ mayores de 0° la deformación por pase disminuye. Además, disminuye la fuerza de la presión de la carga que se ejerce sobre la muestra, pero afecta el nivel y la homogeneidad de la deformación. Canales con ángulos de $\Psi = 20^\circ$ y 32° parecen introducir poca inhomogeneidad en el material procesado. Por lo que se debe encontrar un compromiso entre la geometría del canal y la homogeneidad de la deformación de manera de obtener un arreglo de granos equiaxiales ultrafinos separados por límites de granos de ángulo alto [40-42].

También se ha sugerido [23] utilizar canales rectangulares de esquina redondas debido a que se mejora la lubricación de la pared inferior del segundo canal y se reduce ligeramente la presión del punzón. Sin embargo, el modelado de elementos finitos [43] revela que los canales de esquinas redondas resultan en bajas deformaciones, no uniformidad y redistribución de la deformación por cizalladura en las tres direcciones del proceso, reduciéndose la eficiencia del mismo [36]. Los canales cilíndricos son más fáciles de fabricar que los canales rectangulares pero presentan problemas en la orientación de la muestra entre pases sucesivos por el canal [33].

6.3 Temperatura del proceso

El proceso ECAP puede realizarse a diferentes temperaturas, sin embargo, debido a la dificultad experimental que plantea, pocos estudios se han llevado a cabo para estudiar el efecto de la temperatura a la que se realiza la deformación sobre

la microestructura del material y actualmente sigue siendo un tema de interés. Para experimentos a altas temperaturas la matriz es provista de un sistema de calefacción y termopares para monitorear la temperatura del material durante el ensayo y el requisito para la deformación es mantener la temperatura lejos de la temperatura de revenido del acero para herramienta utilizado en la fabricación de la matriz.

Los resultados obtenidos por Yamashita et al. [44], por ejemplo, mostraron dos efectos importantes. Primero, el tamaño de grano del material procesado tiende a aumentar con el incremento de la temperatura a la cual se realizó la extrusión. Segundo, se lograron arreglos de límites de ángulo alto a todas las temperaturas de prensado en la aleación Al-3% Mg-0,2% Sc, excepto en la aleación Al-3% Mg a la temperatura de prensado de 573 K y a temperaturas inferiores a 473 K en Al puro, lo cual se atribuyó a las altas tasas de recuperación en esos dos materiales a esas temperaturas de prensado.

6.4 Velocidad de extrusión

Generalmente, el proceso de deformación ECAP se realiza utilizando prensas hidráulicas de alta capacidad que operan con relativamente altas rampas de velocidades con poco o ningún control sobre la velocidad de prensado, por lo que no ha habido una evaluación profunda de la influencia de la velocidad de prensado en el proceso ECAP.

Experimentos realizados en muestras de aluminio puro y muestras de una aleación Al-Mg deformadas con máquinas de ensayo universal a velocidades entre $\sim 10^{-2}$ a 10 mm s⁻¹ mostraron que la velocidad de prensado utilizada no influye significativamente en el tamaño de grano de equilibrio obtenido. Sin embargo, tiene efecto en la naturaleza de la microestructura debido a que a bajas velocidades de deformación hay más tiempo disponible para recuperar la estructura, resultando en una microestructura más equilibrada [45].

6.5 Rutas de procesamiento por ECAP

Otro de los parámetros importantes en el control del proceso ECAP es la ruta de procesamiento debido a que se pueden desarrollar microestructuras y texturas complejas simplemente cambiando la orientación de la muestra entre pases sucesivos. Cuatro tipos de rotaciones o rutas de procesamiento se han definido, las cuales se ilustran

esquemáticamente en la Figura 3[1,46]:

Ruta A: la muestra se reintroduce al canal en el mismo sentido con que sale del extrusor, es decir conserva la orientación, rotación 0° .

Ruta B se divide en dos rutas:

Si la muestra se rota 90° en el mismo sentido entre cada pase individual, se denomina Ruta B_C.

Si la muestra se rota 90° alternativamente entre cada pase individual se denomina Ruta B_A.

Ruta C: la muestra se rota 180° entre cada pase individual.

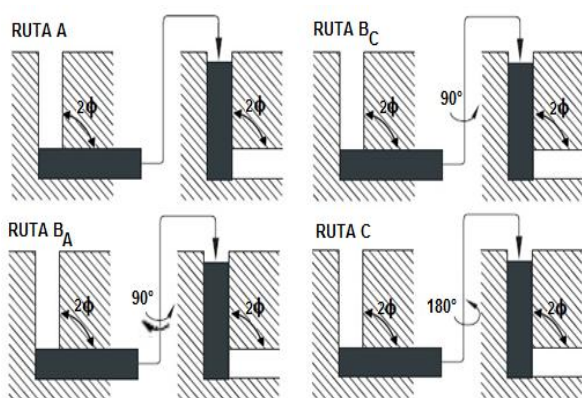


Figura 3. Rutas de procesamiento ECAP [46].

7. MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES DE GRANOS ULTRAFINOS PROCESADOS POR ECAP

Los materiales de granos ultrafinos (UFG) producidos por técnicas de deformación plástica severa con tamaño de grano en rango submicrométrico (100 a 1000 nm) o nanométrico (menor de 100 nm) se caracterizan por poseer una alta población de límites de grano en comparación con los materiales de grano grueso [47]. Estos límites de grano varían apreciablemente dependiendo de los regímenes y rutas de procesamiento y pueden pertenecer a límites de: ángulo bajo (desorientaciones menores de 15°), límites de ángulo alto (desorientaciones mayores a 15°), en equilibrio y no equilibrio, así como contener segregaciones o precipitados [47]. Las propiedades de los materiales de granos ultrafinos dependen de la estructura, del comportamiento de los límites de granos y de la densidad de las dislocaciones presentes dentro de los granos y en los

límites de los granos.

El estudio de los materiales de UFG producidos por técnicas de deformación plástica severa muestran una microestructura bastante compleja constituida principalmente de límites de grano de ángulo alto en estado de no equilibrio debido a la presencia de numerosos defectos atómicos en su estructura. Estos límites de grano se caracterizan por presentar un exceso de energía y tensiones elásticas de largo alcance causadas por la alta densidad de dislocaciones dentro de los granos y en los límites de los granos [24,47].

La característica principal de la estructura de UFG en estado de no equilibrio es que la mayoría de los límites son diferentes y no están bien definidos. Como regla general aparecen curvos u ondulados en lugar de rectos, asociado con la alta distorsión de la red cristalina. Estos límites de grano pueden ser controlados mediante subsecuentes recocidos y/o tratamientos termomecánicos especiales [24].

Un ejemplo típico de una estructura de UFG se muestra en la Figura 4 donde se presentan micrografías por MET de la aleación Al-4%Cu-0,5%Zr con un tamaño de grano de 200 nm después de siete pases por el ECAP (Fig. 4 (a)) y después de recocida a una temperatura de 160°C por una hora (Fig. 4 (b)) [48]. En ambos casos se observa una estructura de tipo granular con límites de grano de ángulo alto con desorientaciones aleatorias. Los límites de grano en la Fig. 4 (a) se distinguen claramente de los límites de grano de la Fig. 4 (b) por la fuerte difusión del espesor de los contornos de extinción dentro de los granos, lo cual es distintivo de los límites de grano en estado de no equilibrio y que se ha vinculado con tensiones elásticas y distorsiones de la red cristalina cerca de los límites de grano [49].

Esta fuerte difusión del espesor de los contornos de extinción ha sido observada en diferentes materiales de UFG [48]. Luego del recocido, la estructura presenta casi el mismo tamaño de grano, pero sin tensiones internas y con un típico contraste de bandas en los límites de grano (Figura 4 (b)), que a menudo se asocia con cierto crecimiento de grano [49].

En resumen, los límites de grano en materiales nanoestructurados procesados por métodos de deformación plástica severa se caracterizan por distorsiones significativas de la red cristalina cerca

de los límites de grano, dislocaciones y defectos en los límites de grano, así como una configuración ondulada de los mismos que certifican su estado de no equilibrio.

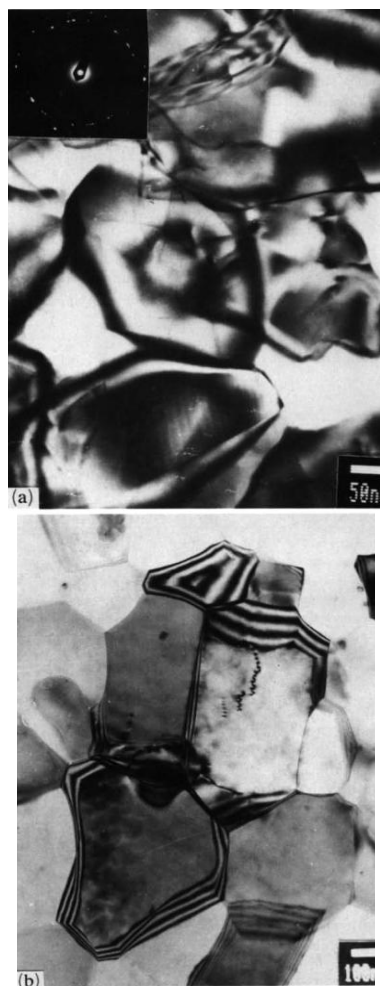


Figura 4. Micrográficas por MET de la aleación Al-4% Cu-0,5% Zr: (a) después de deformada por ECAP ($\epsilon = 7$) y (b) después del recocido a 106 °C durante 1 h [49].

8. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DURANTE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA

Pocas investigaciones se han desarrollado relacionadas con los cambios estructurales que ocurren durante la deformación plástica severa. Como resultado hasta la fecha, el mecanismo de formación de una microestructura con tamaño de grano a nivel nanométrico y submicrométrico aún permanece sin elucidar. En los procesos convencionales como forja, estampado y extrusión la deformación plástica está relacionada con la

disminución de la sección transversal de las muestras a diferencia de la deformación plástica severa por ECAP que no ocurre variación en la sección transversal. Sin embargo, los resultados experimentales de la caracterización microestructural de metales y aleaciones deformados por diferentes procesos termomecánicos han sido utilizados para el análisis del mecanismo de formación de estructuras ultrafinas, aunque no asegure una solución efectiva al problema [50-54].

Comúnmente, la deformación plástica convencional está asociada con el movimiento y el atrapamiento posterior de dislocaciones dentro del metal. Este atrapamiento induce cambios en la resistencia del material y depende del número y movilidad de las dislocaciones. A elevadas deformaciones en los materiales de alta energía de falla de apilamiento, como las aleaciones de aluminio, la mayoría de las dislocaciones son asimiladas por recuperación dinámica en los límites del grano de ángulo bajo, los cuales forman un retículo tridimensional de subgranos dentro de los granos, con relativamente pocas dislocaciones en el interior de los subgranos [54]. Por lo tanto, en una primera aproximación la microestructura de un metal altamente deformado se puede describir en términos de la distribución de subgranos y los límites del subgrano.

Resultados experimentales muestran que la formación de nanoestructuras por deformación plástica severa tiene un carácter multietapa [55-57]. En la etapa temprana de la deformación la alta densidad de dislocaciones que se introducen se organizan en estructuras de dislocaciones de baja energía, ya que durante la deformación plástica ellas minimizan su energía libre por unidad de longitud de la línea de dislocaciones que unen todas las configuraciones posibles que forman las dislocaciones [58]. Estas estructuras tipo mosaico de baja energía que se forman dentro de los granos iniciales consisten de bloques o celdas separados por paredes gruesas de dislocaciones de bajos ángulos de desorientación en respuesta a su propio esfuerzo y al esfuerzo aplicado [59].

En las etapas subsiguientes iniciales, a medida que aumenta la deformación, parte de las dislocaciones que se producen son bloqueadas por obstáculos como otras dislocaciones o partículas de segunda fase mientras que las dislocaciones en exceso forman nuevas paredes celulares dentro de los bloques de celdas preexistentes o se mueven a las

paredes celulares donde se almacenan o aniquilan [56]. Estas paredes celulares probablemente no sean tan regulares como los límites de grano habituales ya que el pequeño volumen de las paredes celulares retiene una alta densidad de las dislocaciones en exceso que se producen durante la deformación causando el crecimiento de tensiones internas [55].

Cuanto más severa es la deformación más estrechos se vuelven los bloques de celda, el espesor de las paredes de las celdas disminuye e incrementa su desorientación transformándose gradualmente en límites de granos de ángulo alto. La creciente desorientación resultante puede conducir al deslizamiento de los granos a lo largo de los límites de grano y es quizás la responsable de la estructura de transición (con signos de estructuras celulares y granos ultrafinos) observada en la etapa intermedia de deformación [55]. Finalmente, esta estructura se transforma en una estructura de granos ultrafinos limitados por bordes de grano de ángulo alto en estado de no equilibrio como resultado de la evolución gradual de la estructura de dislocaciones [24,56,60].

En todo caso, este proceso va acompañado de la relajación continua de las tensiones elásticas internas acumuladas en las etapas iniciales del flujo de plástico, que es quizás la principal razón del fenómeno observado y representa la fuerza motriz para la transformación de la estructura del material durante la deformación plástica severa aplicada [57].

9. INFLUENCIA DE LA RUTA DE PROCESAMIENTO POR ECAP EN EL DESARROLLO DE LA MICROESTRUCTURA

En la mayoría de los procesos de deformación plástica severa, la deformación se aplica con cambios repetitivos en la ruta de deformación. En el caso de la deformación por ECAP se han propuesto y definido cuatro rutas de procesamiento (A, B_A, B_C y C) como se indicó anteriormente. Cuando se realizan pases sucesivos con cualquiera de estas rutas las características de deformación dentro de la muestra cambian durante el procesamiento. Esto debido a que cada ruta tiene un sistema de planos de corte específico y direcciones que proporcionan diferentes efectos en la microestructura, textura y propiedades del material [36].

Una manera de visualizar los cambios microestructurales que ocurren en el volumen del material cuando la muestra es procesada con cada una de estas rutas ha sido mediante la deformación que experimenta un elemento cúbico en el interior del material cuando pasa por el canal de deformación ECAP. En la Figura 5 se esquematizan, para las diferentes trayectorias o rutas de procesamiento, las distorsiones producidas en el elemento cúbico después de 1, 2, 3 y 4 pases en un matriz con ángulos internos del canal de $2\Phi = 90^\circ$ y $\Psi = 0^\circ$ [36,61]. El análisis de esta Figura implica un modelo geométrico de refinamiento de grano con respecto a los tres planos ortogonales de la muestra en el punto de salida del extrusor [36,61].

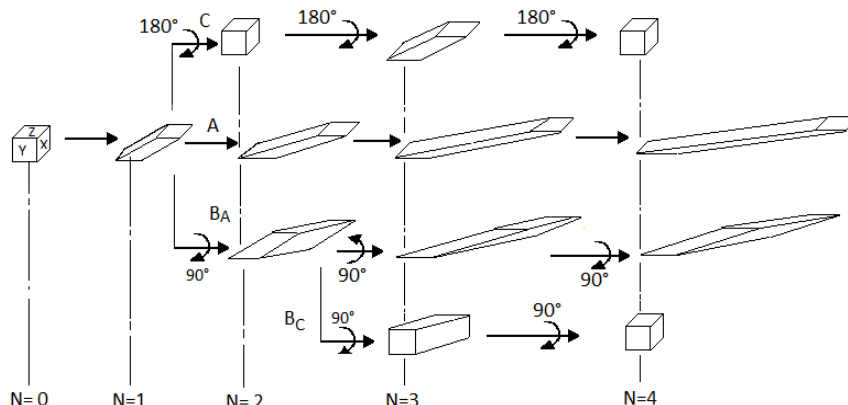


Figura 5. Distorsión que experimenta un elemento cúbico después de cuatro pases en el ECAP mediante las rutas A, B_A, B_C y C [36].

En el primer pase, igual para todas las rutas de procesamiento, cuando el cubo pasa a través del plano de corte teórico se cizalla en una forma romboédrica elongada pronunciada en los planos X, Y, sugiriendo que los granos iniciales se dividirán en un arreglo de subgranos elongados. En el segundo pase la ruta A incrementa la distorsión del romboedro en los planos X, Y con deformación más pronunciada en el plano Y, y poca deformación en el plano Z, en este caso los granos exhibirán elongación adicional en el plano Y a medida que aumenta el número de pases. La ruta B incrementa la distorsión del romboedro en los tres ejes ortogonales conduciendo a granos elongados en cada uno de estos planos. A diferencia de la ruta C que restaura la forma cubo inicial, en este caso la apariencia de los granos será muy similar a la de los granos originales a pesar de la deformación efectiva acumulada [36,61].

En el tercer y cuarto pase las características de deformación de las rutas A y B_A son similares y conducen a incrementar marcadamente las distorsiones del elemento cubico. Por lo que fuertes estructuras de granos elongados se producirán con estas rutas de procesamiento. Las rutas B_C y C también presentan características similares con una restauración del elemento cúbico sugiriendo una configuración de granos equiaxiales después del cuarto pase a través de la matriz [62].

Estas predicciones son consistentes con las observaciones experimentales realizadas por Segal [1], Langdon [46], Iwahashi [62-63] y Ohishi [64] en muestras de aluminio puro procesadas por ECAP después de cuatro pases mediante las rutas A, B_A, B_C y C. En la Figura 6 se presentan micrografías electrónicas de transmisión tomadas en plano X perpendicular al eje longitudinal de las muestras de aluminio puro [46]. Las micrografías revelan que la ruta B_C conduce más rápidamente a una microestructura de granos ultrafinos razonablemente equiaxiales con relativamente pocas dislocaciones en su interior y sin rastros de formación temprana de bandas de subgranos alargados, mientras que granos alargados y alta densidad de dislocaciones aún están presentes después del cuarto pase cuando se deforma utilizando las rutas A, B_A y C. Otros resultados experimentales evidencian un arreglo de granos equiaxiales en cada uno de los tres planos ortogonales cuando se procesa aluminio puro con la ruta B_C [63-64].

En resumen, se crean estructuras de grano fuertemente deformadas pero uniformes, estructuras de granos equiaxiales y texturas especiales en todo el volumen de la muestra con estas cuatro rutas de deformación [36,61].

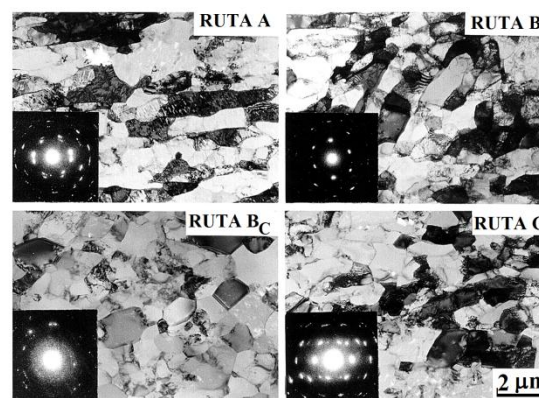


Figura 6. Micrografías por MET de muestras de aluminio puro procesadas mediante las rutas A, B_A, B_C y C después de cuatro pases en la matriz ECAP [46].

Los patrones de difracción de área selecta (SAED) incluidos en cada figura también revelan importantes diferencias entre las cuatro rutas de procesamiento. En las rutas A, B_A y C los haces difractados forman patrones de puntos indicando que la microestructura consiste esencialmente de subgranos separados por límites que tienen bajos ángulos de desorientación. Para la ruta B_C los haces difractados forman anillos concéntricos con puntos de difracción difusos situados aleatoriamente, indicando un incremento de la desorientación de los ángulos. Estos y otros resultados confirman que la ruta B_C representa la mejor trayectoria de procesamiento para producir rápidamente una estructura homogénea de granos ultrafinos. La ruta C es intermedia y las rutas A y B_A son las menos efectivas cuando se utiliza una matriz con ángulos del canal de $2\Phi = 90^\circ$ y $\Psi = 0^\circ$ [46,64,65].

Para diferentes ángulos de intercepción del canal 2Φ (120° y 150°) hay nuevas oportunidades de desarrollar diferentes estructuras y texturas en el mismo material debido a la modificación del plano de corte y a la ruta de deformación escogida para el procesamiento [1,36].

10. PRINCIPIO DE REFINAMIENTO DE GRANO A TRAVÉS DEL PROCESAMIENTO POR ECAP

Los principios generales del refinamiento de grano durante la deformación por ECAP aún no han sido establecidos con certeza, sin embargo, el mecanismo de formación de la microestructura durante la deformación plástica severa descrito anteriormente (sección 8) cuando se aplica al procesamiento por ECAP permite dar una explicación del aumento del ángulo promedio de desorientación de los límites de grano a medida que aumenta el número de pases en la matriz [66-68].

Sin embargo, el refinamiento gradual de la microestructura con el incremento de la deformación que predice el mecanismo es inconsistente con las observaciones experimentales reportadas para el Al puro cuando se deforma por ECAP usando la ruta Bc con una matriz de ángulo interno $2\Phi = 90^\circ$, donde el ancho promedio del arreglo de los subgranos formados en el primer pase en el ECAP es semejante al tamaño promedio final de los granos equiaxiados en equilibrio, manteniéndose este valor prácticamente constante inclusive luego de doce pases en el ECAP [69].

Además, el mecanismo no incorpora ningún tipo de relación entre la formación de subgranos y el deslizamiento de los granos. Estas limitaciones han sido consideradas en un modelo propuesto recientemente basado en las microestructuras observadas para el Al puro procesado con la ruta Bc [69-71]. En la Figura 7 se presenta un esquema del modelo donde cada ilustración representa la apariencia de la microestructura en el plano Y (plano del flujo paralelo al lado de la cara en el punto de salida de la matriz). Las filas corresponden a las condiciones después de 1er, 2do y 4to pase, respectivamente. Las columnas representan la apariencia de la microestructura cuando se deforma usando las rutas A, Bc y C, d representa el promedio del ancho de celdas o subgranos y las líneas segmentadas representan los sistemas de deslizamiento que operan en el 1er, 2do, 3er y 4to pase para cada ruta de procesamiento. También se incluye debajo de cada ilustración el rango angular total, η , de los distintos sistemas de deslizamiento que están operando en el plano Y en cada pase, y que se distribuyen en incrementos angulares como se aprecia en la Tabla 2 [2].

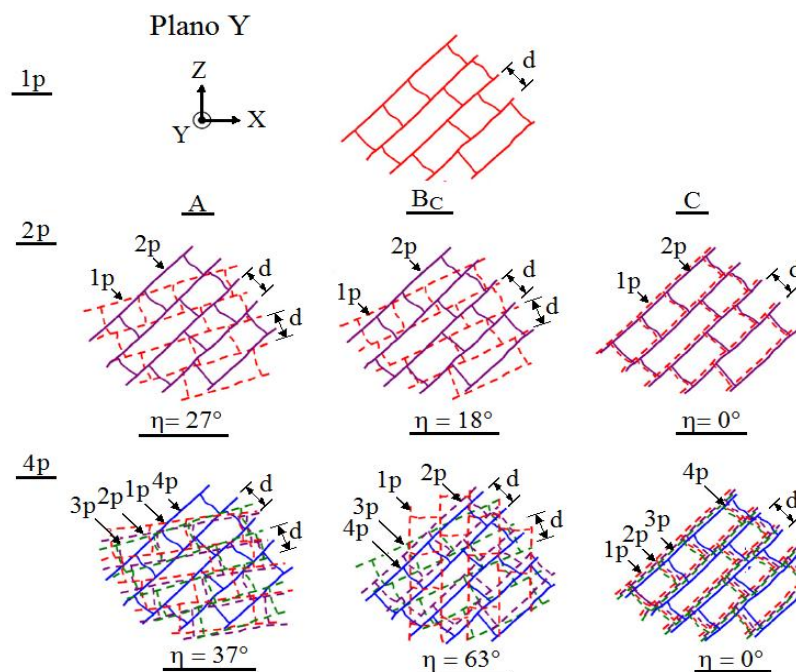


Figura 7. Esquema del modelo de refinamiento de grano en el ECAP donde cada ilustración representa la apariencia de la microestructura en el plano Y (plano del flujo) para el 1er (rojo), 2do (morado) y 4to (verde) pase usando las rutas A, Bc y C [70].

Tabla 2. Rangos angulares de los distintos sistemas de deslizamiento que están operando en los planos X, Y, Z para un conjunto de pases usando diferentes rutas de procesamiento [2].

Ruta de procesamiento	Número de pases	Rango Angular Total, η		
		X	Y	Z
A	2p	0°	27°	0°
	3p	0°	34°	0°
	4p	0°	37°	0°
B _A	2p	27°	18°	45°
	3p	33°	27°	63°
	4p	37°	31°	72°
B _C	2p	27°	18°	45°
	3p	63°	18°	63°
	4p	90°	63°	63°
C	2p	0°	0°	0°
	3p	0°	0°	0°
	4p	0°	0°	0°

Como puede verse en la Figura 7 y en la Tabla 2 la ruta Bc presenta en el cuarto pase el mayor rango angular total atribuido al entrecruzamiento de los sistemas de deslizamiento que operan en los tres planos ortogonales, lo que conduce a un razonable arreglo equilibrado de granos ultrafinos equiaxiales como se aprecia en la Figura 8 para el plano Y. Este equilibrio ocurre debido a que los entrecruzamientos de los sistemas de deslizamientos se reorganizan en una configuración de baja energía y a la aniquilación de una alta densidad de dislocaciones en los límites de los subgranos.

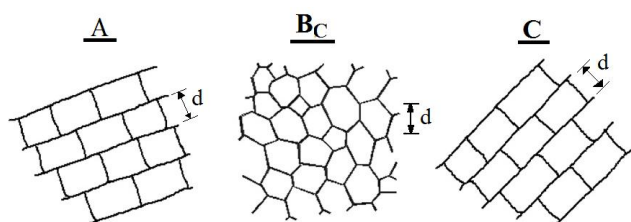


Figura 8. Apariencia de las microestructuras en el plano Y (plano del flujo) después de cuatro pases en el ECAP usando las rutas A, B_C y C, respectivamente [70].

También se aprecia en la Tabla 2 que la ruta Bc presenta en el cuarto pase un rango angular alto en los planos X, Z, sugiriendo un arreglo equiaxial para estos dos planos, lo cual es consistente con las

observaciones experimentales reportadas para el Al puro que presenta en los tres planos ortogonales una microestructura equiaxial después del 4to pase en el ECAP [2].

Con las rutas A y C el desarrollo de un arreglo equiaxial procederá más lentamente debido a los bajos valores del rango angular que presentan esas dos rutas. En este caso, los subgranos permanecerán alargados como se esquematiza en la Figura 8. La apariencia de una microestructura de bandas elongadas concuerda con las microestructuras reportadas para estas rutas de procesamiento [72]. De allí que, la ruta Bc representa la ruta óptima para obtener una microestructura equiaxial en los tres planos ortogonales, al menos para el Al puro.

La semejanza entre las observaciones experimentalmente y los esquemas de las Figuras 7 y 8 proporcionan un fuerte soporte para la validación de este mecanismo de refinamiento de grano sugerido para el procesamiento por ECAP.

11. PROPIEDADES MECÁNICAS

11.1 Resistencia y ductilidad

Es bien conocido que la deformación plástica inducida por métodos de conformado convencionales como laminación, estirado y extrusión puede aumentar significativamente la resistencia de los metales y aleaciones. Sin embargo, este aumento generalmente va acompañado de una pérdida de ductilidad. La resistencia y la ductilidad son las propiedades mecánicas principales de cualquier material, pero generalmente son características opuestas. Los materiales pueden ser fuertes o dúctiles, pero raramente ambos a la vez.

A pesar de esta limitación, resultados experimentales han demostrado que el procesamiento por deformación plástica severa es capaz de producir materiales que combinan alta resistencia y alta ductilidad. Este comportamiento inusual se ha atribuido específicamente al desarrollo de nanoestructuras únicas con alta densidad de límites de granos de ángulo alto en desequilibrio durante el proceso de deformación plástica severa [24,60]. La excepcional combinación de alta resistencia y alta ductilidad se observó primero en muestras de Cu y Ti, ambas de alta pureza procesadas por ECAP y HPT- torsión por alta presión, respectivamente, como se ilustra en la Figura 9 [73].

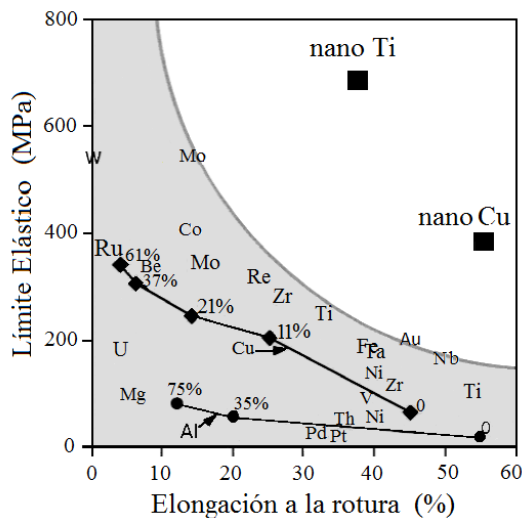


Figura 9. Comparación de la resistencia y ductilidad de metales nanoestructurados y de grano grueso [73].

Las curvas esfuerzo-deformación ingenieril del Cu y Ti nanoestructurados se presentan en la Figura 10. En el caso del Cu una reducción de espesor del 60% por laminación en frío incrementa apreciablemente la resistencia [curva 2 en la Figura 10 (a)] pero disminuye dramáticamente la elongación a la fractura. Esta tendencia también se observa en muestras sujetas a dos pases en el ECAP [curva 3 en la Figura 10 (a)]. Sin embargo, a altas deformaciones (16 pases en el ECAP) aumentan drásticamente la ductilidad y al mismo tiempo aumenta aún más la resistencia [curva 4 en la Figura 10 (a)]. En las muestras de Ti sujetas a HPT luego de 5 revoluciones incrementa notoriamente la ductilidad con incremento leve de la resistencia [curva 3 en la Figura 10 (b)], lo cual es contrario al comportamiento mecánico clásico de los metales que son deformados plásticamente [73].

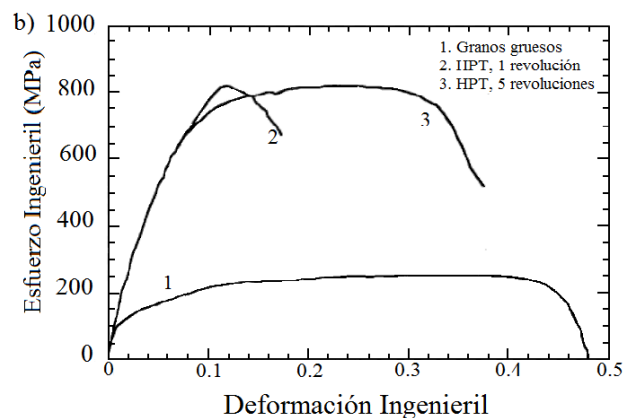
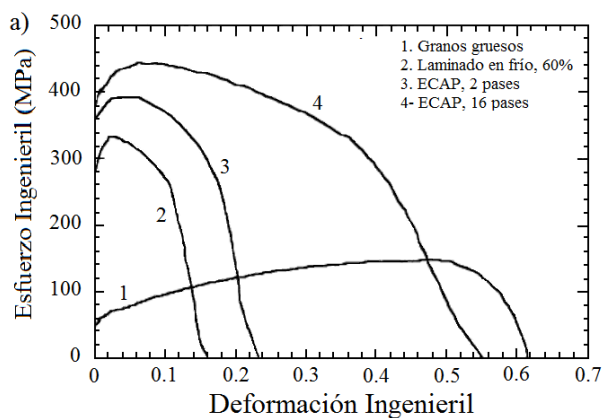


Figura 10. Curvas esfuerzo-deformación ingenieril de: a) Cu nanoestructurado procesado por ECAP y b) Ti nanoestructurado procesado por HPT [73].

De acuerdo con Valiev et al. [73] para que un metal exhiba una combinación de extraordinaria alta resistencia y alta ductilidad tiene que ser severamente deformado más allá de cierto nivel de deformación. Con la deformación el tamaño del grano disminuye hasta un tamaño mínimo que parece depender de la naturaleza del material y de las condiciones de procesamiento de la deformación plástica severa. Al seguir deformando el tamaño de grano se satura, sin embargo, la fracción de los límites de grano de ángulo alto continúa aumentando, y la microestructura se vuelve más homogénea.

Los límites de granos de ángulo alto impiden el movimiento de las dislocaciones, y en consecuencia, aumenta la resistencia. Además, los límites de grano generados por deformación plástica severa generalmente están en un estado de no equilibrio, con una alta densidad de dislocaciones que no contribuyen a la desorientación de los dos granos adyacentes. Estas dislocaciones, así como las dislocaciones acumuladas cerca de los límites de grano, podrían moverse y facilitar el deslizamiento del límite de grano y la rotación del grano y por lo tanto incrementar la ductilidad [73].

No todos los metales procesados por deformación

plástica severa exhiben alta ductilidad, sin embargo, esta se presenta mayor que la obtenida con las técnicas de procesamiento de deformación plástica convencionales, como se evidencia en la Figura 11 donde se compara el límite elástico y la ductilidad para una aleación de aluminio 3004 procesada por laminación en frío y por ECAP [2]. Se observa cómo el límite elástico aumenta con el incremento de la deformación impartida tanto por laminación en frío como por ECAP. Después de un pase en el ECAP, la elongación a la fractura o la ductilidad de la aleación disminuye de 32% a 14%, luego se

mantiene aproximadamente constante con el aumento de la deformación (número de pases en el ECAP).

Por el contrario, el laminado en frío disminuye inicialmente la ductilidad en una magnitud similar a la deformación por ECAP, pero a partir de entonces la ductilidad continúa disminuyendo con el incremento de la laminación, aunque a un ritmo más lento. Es aparente que la deformación por ECAP conduce a una mayor retención de la ductilidad a deformaciones mayores que el laminado en frío convencional [2,74].

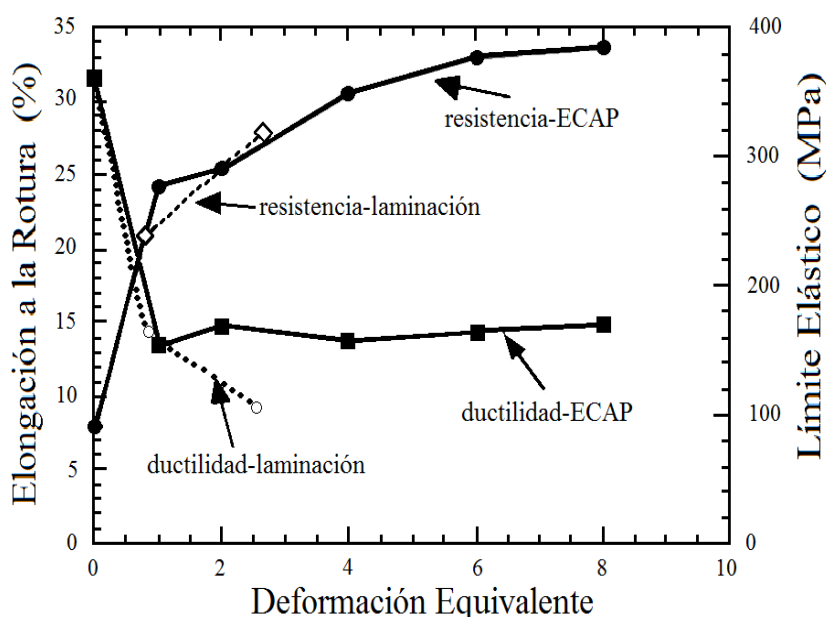


Figura 11. Comparación del límite elástico y la ductilidad para una aleación Al-3004 procesada por laminación en frío y por ECAP [74].

Ensayos de tracción realizados en una serie de aleaciones comerciales de aluminio (1100, 2024, 3004, 5083, 6061, 7075) sometidas a deformación plástica severa por ECAP utilizando la ruta Bc y una matriz con un ángulo de canal de $2\Phi = 90^\circ$ también muestran esta tendencia de alta resistencia y retención de la ductilidad luego del primer pase en

el ECAP como se aprecia en la Figura 12. La deformación equivalente corresponde al número de pases a través de la matriz y los puntos registrados a lo largo del eje Y representan la muestra en la condición de recocido sin procesamiento por ECAP [75].

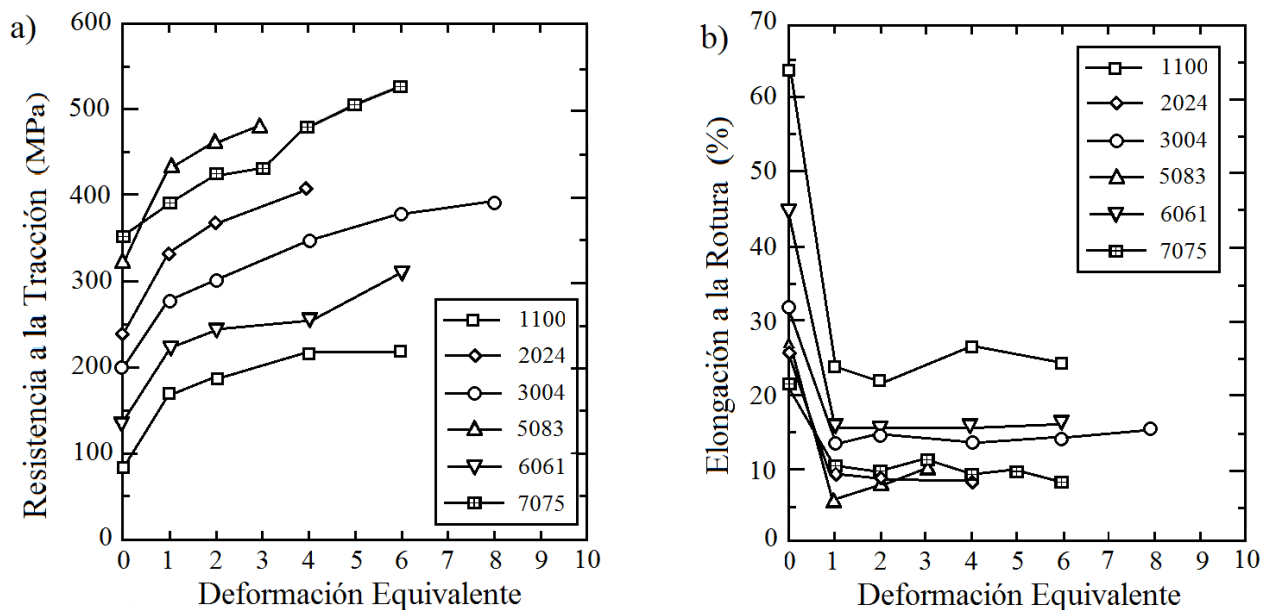


Figura 12. Resistencia a la tracción (a) y elongación a la fractura (b) de aleaciones comerciales de aluminio procesadas por ECAP [75].

12. CONCLUSIONES

La técnica de extrusión ECAP es una técnica de procesamiento basada en el principio de deformación plástica severa, que produce un efecto apreciable en la microestructura y en el refinamiento de grano de metales y aleaciones mediante el control de parámetros tales como la deformación impuesta entre pasadas a través de la matriz, la ruta de procesamiento, la fricción entre la muestra y el canal, la geometría del canal, la velocidad de extrusión, entre otros.

El acentuado refinamiento de grano obtenido ha demostrado que el procesamiento por ECAP es capaz de producir materiales que combinan alta resistencia y retención de la ductilidad, comportamiento inusual de los materiales conformados por métodos tradicionales de laminación y extrusión.

Durante el proceso ECAP la muestra es primeramente comprimida bajo presión hidrostática y luego deformada por cizalladura simple. Como se retiene la sección transversal de la muestra es posible repetir el proceso alcanzándose tasas de deformaciones elevadas.

Se pueden obtener materiales con diferentes

estructuras, texturas y propiedades cambiando la ruta de deformación, esto debido a que cada ruta tiene un sistema de planos de corte específico y direcciones que proporcionan diferentes efectos en el material. Para ángulos de intercepción del canal 2Φ de 120° y 150° también hay oportunidad de desarrollar nuevas estructuras.

Los principios generales del refinamiento de grano durante la deformación por ECAP aún no han sido establecidos con certeza, sin embargo, se han propuesto mecanismos que permiten dar una explicación del aumento del ángulo promedio de desorientación de los límites de grano a medida que aumenta el número de pases en la matriz.

13. REFERENCIAS

- [1]. Segal VM. *Mater. Sci. Eng.A.* 1995; 197 (2): 157-164.
- [2]. Valiev RZ, Langdon TG. *Prog. Mater. Sci.* 2006; 51 (7): 881-981.
- [3]. Xu C, Furukawa M, Horita Z, Langdon TG. *Acta Mater.* 2003; 51 (20): 6139-6149.
- [4]. Xu Ch, Furukawa M, Horita Z, Langdon TG. *Mater. Sci. Forum.* 2004; (447-448): 403-410.
- [5]. Nashith A, Sanjid P, Shamsudheen M, Rasheeque R, Ramis MK, Shebeer AR. *Int. J. Mater. Eng.* 2014; 4(3): 119-122.

- [6]. Tański T, Snopiński P, Prusik K, Sroka M. *Mater. Charact.* 2017; 133:185-195.
- [7]. Fang DR, Zhang ZF, Wu SD, Huang CX, Zhang H, Zhao NQ, Li JJ. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006; 426 (1-2): 305-313.
- [8]. Zhao YH, Liao XZ, Jin Z, Valiev RZ, Zhu YT. *Acta Mater.* 2004; 52 (15): 4589-4599.
- [9]. Adamczyk-Cieślak B, Mizera J, Kurzydłowski KJ. *Mater. Charact.* 2011; 62 (3): 327-332.
- [10]. Kim KJ, Yang DY, Yoon JW. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010; 527 (20-30): 7927-7930.
- [11]. Valiev RZ, Ivanisenko YV, Rauch EF, Baudalet B. *Acta Mater.* 1996; 44 (12): 4705-4712.
- [12]. Kim WJ, Wang JY. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007; 464 (1-2): 23-27.
- [13]. Vaseghi M, Kim HS. *Mater. Des.* 2012; 36: 735-740.
- [14]. Pérez I, Luis-Pérez C, Luri R, León J, Puertas I. *Rev. Metal. Madrid.* 2011; 47 (1): 76-89.
- [15]. Hockauf M, Meyer LW, Zillmann B, Hietschold M, Schulze S, Krüger L. *Mater. Sci. Eng. A.* 2009; 503 (1-2): 167-171.
- [16]. Chang JY, Shan A. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003; 347 (1-2): 165-170.
- [17]. Chaudhury PK, Cherukuri B, Srinivasan R. *Mater. Sci. Eng. A.* 2005; (410-411): 316-318.
- [18]. Apps PJ, Bowen JR, Prangnell PB. *Acta Mater.* 2003; 51 (3): 2811-2822.
- [19]. Gutierrez-Urrutia I, Muñoz-Morris MA, Morris DG. *Mater. Sci. Eng. A.* 2005; 394 (1-2): 399-410.
- [20]. Valiev RZ, Estrin Y, Langdon TG, Zehetbauer M J, Zhu YT. *JOM.* 2006; 58 (4): 33-39.
- [21]. Gleiter H. *Prog. Mater. Sci.* 1989; 33 (4): 223-315.
- [22]. Suryanarayana C. *Int. Mater. Rev.* 1995; 40 (2): 41-64.
- [23]. Langdon TG. *J. Mater. Sci.* 2007; 42 (10): 3388-3397.
- [24]. Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV. *Prog. Mater. Sci.* 2000; 45 (2): 103-189.
- [25]. Segal VM. Patent United States 5513512 A. 1996.
- [26]. Gleite R H. *Acta Mater.* 2000; 48 (1): 1-29.
- [27]. Segal VM. *Mater. Sci. Eng. A.* 1999; 271 (1-2): 322-333.
- [28]. Gazder AA, Dalla Torre F, Gu CF, Davies CHJ, Pereloma EV. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006; 415 (1-2): 126-139.
- [29]. Azushima A, Kopp R, Korhonen A, Yang DY, Micari F, Lahoti GD, Groche P, Yanagimoto J, Tsuji N, Rosochowski A, Yanagida A. *CIRP Annals - Manufacturing Technology.* 2008; 57: 716-735.
- [30]. López-López E, Moreno LE, Rodríguez R. *Scientia et Technica Año XVII.* 2011; 47: 219-223.
- [31]. Zhu YT, Lowe TC, Langdon TG. *Scripta Mater.* 2004; 51 (8): 825-830.
- [32]. Yanagida A, Joko K, Azushima A. *J. Mater. Process. Technol.* 2008; 201 (1-3): 390-394.
- [33]. Iwahashi Y, Wang J, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Scripta Mater.* 1996; 35 (2): 143-146.
- [34]. William S., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de materiales*, Cuarta Edición México D.F. McGraw-Hill., 2006.
- [35]. Dieter G. *Mechanical Metallurgy*, Second Edition. USA. Mc-Graw-Hill. 1976.
- [36]. Segal VM. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004; 386 (1-2): 269-276.
- [37]. Prangnell' PB, Harris'p C, Roberts SM. *Scripta Mater.* 1997; 37 (7): 983-989.
- [38]. Novara I, Severino M, Fernández Bugna J, Turner P, Signorelli J. *Mecánica Computacional.* XXIV. 2005; 3205-3215.
- [39]. Flórez LC, Mesa CA, Higuera OF, González HA. "Efecto de la fricción y la geometría de la matriz sobre la distribución de la deformación durante el proceso de presión en canal angular de sección constante". En: *Proceedings Conference: IX Congreso Internacional de Materiales (CIM) 2017.* Medellín (Colombia). 2017, p. 1-8.
- [40]. Segal VM. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003; 345 (1-2): 36-46.
- [41]. Vedani M, Bassani P, Tuissi A, Angella G. *Metallurgical Science and Technology.* 2004; 33 (2): 21-30.
- [42]. Mendes A, Prados E F, Valio GT, Rubert JB, Sordi VL, Ferrante M. *Mater. Res.* 2011; 14 (3): 335-339.
- [43]. Srinivasan R. *Scripta Mater.* 2001; 44 (1): 91-96.
- [44]. Yamashita A, Yamaguchi D, Horita Z, Langdon TG. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000; 287 (1): 100-106.
- [45]. Berbon PB, Furukawa M, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Metall. Mater. Trans. A.* 1999; 30 (8): 1989-1997.
- [46]. Langdon TG, Furukawa M, Nemoto M, Horita Z. *JOM.* 2000; 52 (4): 30-33.
- [47]. Valiev RZ, Murashkin MY, Semenova IP. *Metall. Mater. Trans. A.* 2010; 41 (4): 816-822.
- [48]. Valiev RZ, Krasniinikov NA, Tsenev NK. *Mater. Sci. Eng. A.* 1991; 137: 35-40.

- [49]. Valiev RZ, Korznikov AV, Mulyukov RR. *Mater. Sci. Eng. A*. 1993; 168 (2): 141-148.
- [50]. Hansen N, Huang X, Ueji R, Tsuji N. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004 (387-389): 191-194.
- [51]. Hughes DA, Hansen N. *Acta Metall.* 1997; 45 (9): 3871-3886.
- [52]. Bay B, Hansen N, Kuhlmann-Wilsdorf D. *Mater. Sci. Eng. A*. 1989; 113: 385-397.
- [53]. Bay B, Hansen N, Hughes DA, Kuhlmann-Wilsdorf D. *Acta Metall. Mater.* 1992; 40 (2): 205-219.
- [54]. Humphreys FJ, Prangnell PB, Bowen JR, Gholinia A, Harris C. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. 1999; 357: 1663-1681.
- [55]. Valiev RZ, Ivanisenko YV, Rauch EF, Baudalet B. *Acta Metall.* 1996; 44 (12): 4705-4712.
- [56]. Qiao XG, Gao N, Starink MJ. *Philos. Mag.* 2012; 92 (4): 446-470.
- [57]. Sitdikov OSh, Kaybyshev RO, Safarov IM, Mazurina IA. *Phys. Met. Metall.* 2001; 92 (3): 270-280.
- [58]. Kuhlmann-Wilsdorf D. *Mater. Sci. Eng. A*. 1989; 113: 1-41.
- [59]. Hughes DA, Chrzan DC, Liu Q, Hansen N. *Phys. Rev. Lett.* 1998; 81 (21): 4664-4667.
- [60]. Valiev RZ. *Nature Mater.* 2004; 3: 511-516.
- [61]. Furukawa M, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *J. Mater. Sci.* 2001; 36 (12): 2835-2843.
- [62]. Iwahashi Y, Furukawa M, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Metall. Mater. Trans. A*. 1998; 29 (9): 2245-2252.
- [63]. Iwahashi Y, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Acta Metall.* 1998; 46 (9): 3317-3331.
- [64]. Ohishi K, Horita Z, Furukawa M, Nemoto M, Langdon TG. *Metall. Mater. Trans. A*. 1998; 29 (7): 2011-2013.
- [65]. Fu MW, Yong MS, Pei Q X, Hng HH. *Mater. Manuf. Processes*. 2006, 21 (5): 501-506.
- [66]. Chang JY, Yoon JS, Kim GH. *Scripta Mater.* 2001; 45 (3): 347-354.
- [67]. Wang ZC, Prangnell PB. *Mater. Sci. Eng. A*. 2002; 328 (1-2): 87-97.
- [68]. Starink MJ, Gao N, Furukawa M, Horita Z, Xu Ch, Langdon TG. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2004; 7 (1): 1-12.
- [69]. Langdon TG. *J. Mater. Sci.* 2007; 42 (10): 3388-3397.
- [70]. Langdon TG. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007; 462(1-2): 3-11.
- [71]. Xu Ch, Furukawa M, Horita Z, Langdon TG. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005; 398 (1-2): 66-76.
- [72]. Gholinia A, Prangnell PB, Markushev MV. *Acta Mater.* 2000; 48 (5): 1115-1130.
- [73]. Valiev RZ, Alexandrov IV, Zhu YT, Lowe TC. *J. Mater. Res.* 2002; 7 (1): 5-8.
- [74]. Zhu YT, Langdon TG. *JOM (TMS)*. 2004; 56 (10): 58-63.
- [75]. Horita Z, Fujinami T, Nemoto M, Langdon TG. *Metall. Mater. Trans. A*. 2000; 31(3): 691-701.

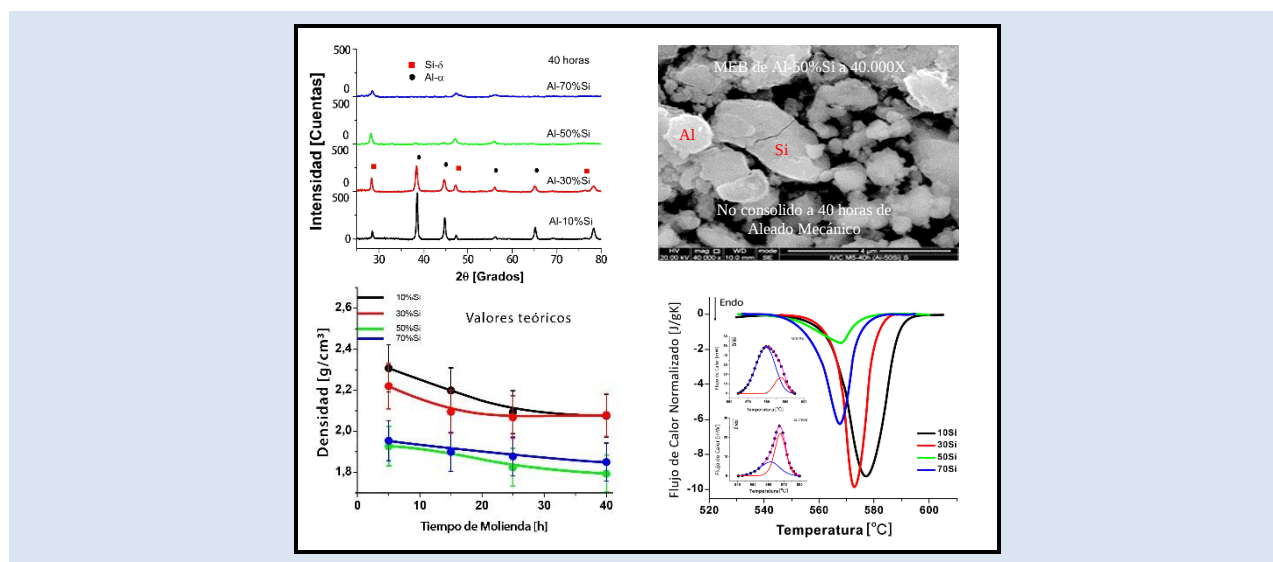
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Al-10, 30, 50 Y 70% PESO Si OBTENIDAS POR ALEACIÓN MECÁNICA

Luis A. Velásquez M.¹, Ney J. Luiggi A.²

1: Laboratorio de Física. Departamento de Ciencias. Núcleo de Nueva Esparta. Universidad de Oriente. Nueva Esparta. Venezuela.

2: Grupo Física de Metales-Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

e-mail: lvelasquez1762@gmail.com; nluiggi51@gmail.com



RESUMEN

Aleaciones Al-Si, con concentraciones de 10, 30, 50 y 70% peso Si, han sido sintetizadas por aleación mecánica y caracterizadas por DRX, MEB, DSC e Impedancia. Los rayos X detectaron para todos los polvos aleados solamente difracciones de Al- α y Si- δ pertenecientes al sistema cúbico, con grupo espacial Fm-3m para Al y Fd-3m para Si; Los parámetros de red a_{Al} y a_{Si} mostraron comportamientos diferentes según el aleado sea hipo-eutéctico o híper-eutéctico. Los tamaños de cristalito decrecen en la medida que el tiempo de molienda se incrementa indistintamente de la concentración de Si hasta un valor final entre 25 a 30 nm a 40 horas de molienda; La deformación relativa para concentraciones de Si hiper eutéctica se incrementa con la concentración de Si y tiende crecer a tiempos de molienda mayores de 40 horas. La microscopía revela cambios en la morfología con la concentración de Si y los análisis EDS muestran la presencia de oxígeno, hierro y cromo. La densidad disminuye con el aumento de la cantidad de Si y con el aumento del tiempo de molienda. La técnica de impedancia se muestra como una herramienta de utilidad en la caracterización de aleaciones, reflejando un comportamiento diferente para estructuras hipo-eutéctica e híper-eutécticas. Los valores de resistividad eléctrica reportados en este trabajo están enmarcados entre los valores límites establecidos para composites de dos fases isotrópicas. El estudio calorimétrico refleja una única reacción endotérmica en torno a 579 °C y 567 °C, para aleados hipo e híper eutécticos, la cual analizada por deconvolución y el método cinético de Sestak-Berggren se asoció principalmente con la temperatura de transformación eutéctica reportada en el diagrama de fases. La presencia de oxígeno en las muestras más cargadas disminuye el valor de dicha temperatura y de su entalpía.

Palabras Claves: Aleación Al-Si, aleación mecánica, caracterización, DRX, MEB, Impedancia.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS Al-10, 30, 50 AND 70% WEIGHT Si OBTAINED BY MECHANICAL ALLOY

ABSTRACT

Al-Si alloys, with concentrations of 10, 30, 50 and 70% Si weight, have been synthesized by mechanical alloy and characterized by DRX, MEB, DSC and Impedance. For alloy powders X-rays detected only diffractions of Al- α and Si- δ relevant to the cubic system, with space group Fm-3m for Al and Fd-3m for Si; The a_{Al} and a_{Si} network parameters showed different behaviors depending on whether the alloy is hypoeutectic or hypereutectic. The crystallite sizes decrease as the grinding time increases independently of the Si concentration to a final value between 25 to 30 nm at 40 hours of grinding; The relative deformation for hyper eutectic Si concentrations increases with the Si concentration and tends to grow at milling times greater than 40 hours. Microscopy reveals changes in morphology with the Si concentration and EDS analyses show the presence of oxygen, iron, and carbon. Density decreases with increasing Si amount and with increasing grinding time. The impedance techniques are shown as a useful tool in the characterization of alloys, reflecting a different behavior for hypoeutectic and hypereutectic structures. The electrical resistivity values reported in this work are framed between the limit values established for two phase isotropic composites. The calorimetric study reflects a single endothermic reaction around 579 °C and 567 °C, for hypo and hyper eutectic alloys, which analyzed by deconvolution and the kinetic method of Sestak-Berggren was mainly associated with the eutectic transformation reported in the phase diagram. The presence of oxygen in the most loaded samples decreases the value of said temperature and its enthalpy.

Keywords: Al-Si alloy, mechanical alloy, characterization, DRX, MEB, Impedance.

1. INTRODUCCIÓN

El Al y el Si forman un sistema de equilibrio de fase eutéctica, con características muy particulares dependiendo de la concentración de Si [1]. El diagrama de fases del sistema Al-Si [2, 3] refleja tres regiones morfológicamente diferentes reguladas por la concentración de Si presente: hipo-eutécticas (hasta 10% Si), eutécticas (entre 10 y 13% Si) e híper-eutécticas (por encima de 13% Si), sin embargo por encima de la solubilidad máxima de Si en Al (1,65% Si) esta aleación forma un sistema bifase de Al- α y Si- δ .

La importancia comercial de las aleaciones de Al-Si hipo-eutéctica e híper-eutéctica, se debe a su excelente capacidad de fundición, fluidez y resistencia al agrietamiento en caliente, resistencia a la corrosión, maquinabilidad, soldabilidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica [4-6]. Las excelentes propiedades mecánicas y físicas de estas aleaciones son atribuidas a las partículas de Si duro embebidas en la matriz de Al [7-9]. Se sabe que el tamaño y la forma de las partículas de Si en la aleación Al-Si juegan un rol importante en la determinación de las propiedades bien sean estructurales, mecánicas o eléctricas, y las partículas finas de Si son un requisito para obtener propiedades deseables [10, 11-13]. El incremento de la concentración de Si en aleaciones preparadas por fundición (*casting*) baja su ductilidad y generan un cambio significativo en la resistencia a la tracción final y en la dureza [6]. El silicio tiene una muy baja solubilidad en aluminio; por lo tanto, precipita como silicio prácticamente puro o Si primario, y en mayor abundancia en la medida que su concentración aumenta, lo que endurece a la aleación y por lo tanto mejora la resistencia a la abrasión o al desgaste [14-16], pero obstaculiza la conducción térmica [17].

Una de las razones básicas por las cuales las partículas de Si primario tienden a desarrollarse con el aumento de su concentración es su capacidad difusiva, de allí que se recurra a métodos capaces de controlar la dinámica del Si en la matriz de Al bien sea por temples ultra rápidos o agregando elementos que obstaculicen dicho proceso, o en su defecto fragmentando dichas partículas en la medida que el proceso avanza. La síntesis por aleación mecánica (AM) [7] cumple con este último requisito.

Al utilizar AM como método de fabricación se logra

modificar la solubilidad límite del aleante en la matriz y permite que elementos químicos de puntos de ebullición muy diferentes puedan alearse [8-10]. Los polvos precursores son deformados plásticamente, fracturándose y soldándose de forma continua hasta lograr granos con tamaños nanométricos, y una mejor distribución de las partículas de Si en la matriz de Al [17]. Es común la formación de fases metaestables en aleados sintetizados por AM, sin embargo, dichas fases no han sido identificadas en el sistema Al-Si, aunque Si y Ge han sido reportados para formar fases amorfas en Al [18-21]. El efecto del Si sobre la microestructura y propiedades mecánicas en la aleación Al-Si preparada por fundición ha sido estudiado por muchos autores, no así cuando dicha aleación se prepara por aleación mecánica.

Wang et al [22] en Al-50%Si fabricada por molienda de alta energía detectaron por DSC dos transformaciones importantes, las cuales asociaron con la reacción eutéctica entre 570 y 580 °C y con el crecimiento de granos a 660 °C. Cai et al [23] en aleaciones preparadas por prensado en caliente de polvos de Al conteniendo Si entre 22 y 50% concluyen que las propiedades mecánicas de las aleaciones son mejoradas gradualmente al aumentar el contenido de Si, especialmente la resistencia a la flexión. Sin embargo, tanto el coeficiente de expansión térmica (CTE) y la conductividad térmica de la aleación disminuyen al mismo tiempo.

En este trabajo se sintetizan aleaciones de Al-Si con diferentes contenidos de Si por aleación mecánica. El subproducto de este proceso en la forma de polvos, polvos compactados y polvos compactados-sinterizados, es analizado por diferentes técnicas de caracterización. Se incorpora a este trabajo el estudio de impedancia a diferentes frecuencias, la cual es una técnica de caracterización alternativa interesante y que sería de mucha utilidad en materiales de pobre conducción eléctrica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales precursores y condiciones de síntesis

Se emplearon como materiales precursores mini-hojuelas de Al comercial de 99,99% de pureza y polvos puros de Si comercial de 99,999% con granulometría Malla-Si-20, previamente analizados por DRX y MEB-EDAX [24], y como agente de control de proceso del aleado mecánico ácido

esteárico en polvo de pureza 95%. Adquiridos a través de las empresas Bio-Tec de Venezuela, ALFA Products de USA y Laboratorio de Materiales de la Universidad de Los Andes (ULA), respectivamente. Muestras de Al-Si de cuatro diferentes concentraciones de silicio, fueron sintetizadas a una relación de peso bolas/polvos constantes de 6:1, utilizando un molino/mezclador SPEX 8000D doble cámara operado a 1060 ciclos/min con pausas de 30 minutos y tiempos de molienda 5, 15, 25 y 40 horas/muestra. La tendencia a formarse aglomerados por soldadura en frío de partículas de Al fue minimizada mediante el efecto tensoactivo del ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$).

2.2 Métodos de caracterización

Los polvos aleados Al-x% peso Si, sin tratamiento previo, se estudiaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D5005, operado a 40 kV y 30 mA con radiación Cu-K α de longitud de ondas $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ y filtro de Níquel, aplicando barrido 2θ entre 5 a 90° con paso de 0,02 °/s. Los perfiles de difracción de las 16 muestras preparadas a diferentes tiempos de molienda fueron analizados mediante el software Match3!, El rango de 2θ fue entre 25 y 80° descartando efectos de borde del porta muestra y seleccionando las principales difracciones de Si y Al. Los estudios calorimétricos fueron realizados sobre los polvos molidos durante 25 horas de molienda utilizando un equipo TGA/DSC 1 - STAR^e System Mettler Toledo, a una razón de calentamiento de 10 °C/min entre 25 y 600 °C en atmósfera de Nitrógeno a razón de 20 mL/min durante tiempos promedios de 1,0 min/muestra. Los termogramas de DSC fueron analizados mediante la deconvolución de las medidas experimentales de flujo de calor (ΔH) vs temperatura con el software PeakFit 4.12 usando la función de transferencia de Weibull [25].

Los polvos originales aleados fueron compactados en frío a presión uniaxial entre 9,0 a 12,0 TM y sinterizados a 500 °C durante 60 minutos en atmósfera de Nitrógeno a razón de 300 mL/min. Para el estudio de la morfología y propiedades físicas se utilizaron diferentes técnicas de caracterización: La densidad fue evaluada sobre los compactos verdes y sinterizados mediante el método geométrico de volumen y masa medidos [26]. La morfología de cada muestra antes y después de sinterizados fue estudiada utilizando un

Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado, operado a 20 kV con vacío en cañón y en cámara de $2,30 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ y $1,77 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, respectivamente. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) fueron tomadas a diferentes magnificaciones en los modos de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE) y analizadas por energía dispersiva (EDS). Para este estudio, tratamientos de desbastado y pulido especular en paño con pasta de diamante y lubricando con alcohol etílico, seguido de muy breve *etching* en una solución acuosa de HF al 0,5 % fueron implementados. Ningún tratamiento electroquímico extra fue utilizado para resaltar los detalles microestructurales. Los estudios de impedancia fueron realizados mediante la técnica de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIE) a temperatura ambiente sobre los compactos sinterizados, utilizando un potencióstato GAMRY PCI4G300-4 a un potencial variable con amplitud de 5,00 mV y rango de frecuencias de 10 Hz a 300 kHz (máximo del equipo).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios de DRX

Los polvos de aluminio y silicio previamente molidos fueron sometidos a un estudio de difracción de rayos X, reportando su análisis información sobre las fases presentes y sus características, así como la evolución de estas durante la molienda. En la Figura 1 se muestra los patrones de difracción de las aleaciones Al-x% peso Si fabricadas mediante aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda. Como era de esperarse, solamente las difracciones de las fases Al- α y Si- δ fueron evidenciadas. No hay picos distintos de impurezas visibles como el oxígeno y otros elementos que son difíciles de detectar por los rayos X. El número de picos de difracción de Si aumenta a medida que aumenta la cantidad de Si, mientras que la intensidad de dichos picos y su ensanchamiento están regulados por el tiempo de molienda. Para la aleación Al-10%Si este efecto es apreciable a 15 horas de molienda, mientras que a tiempos de molienda superiores la aleación se muestra consolidada. Para la aleación Al-30%Si, a 15 horas de molienda la intensidad de picos se muestra sumamente reducida, lo que nos hace pensar en una condición de baja cristalinidad, recuperándose la cristalinidad para tiempos de molienda superiores. Para la aleación Al-50%Si el

estado de baja cristalinidad se observa hacia las 25 horas de molienda, mientras que la pérdida de cristalinidad en la aleación con 70% Si se observa a las 40 horas de molienda. Este comportamiento indica que en la medida que la concentración de Si es mayor, la consolidación de polvos por aleado

mecánico es más difícil y se necesita de mayor tiempo de molienda para su consolidación, ya que la tendencia a formar aglomerados de Si de mayor tamaño y dureza requieren de una mayor energía para su deformación plástica.

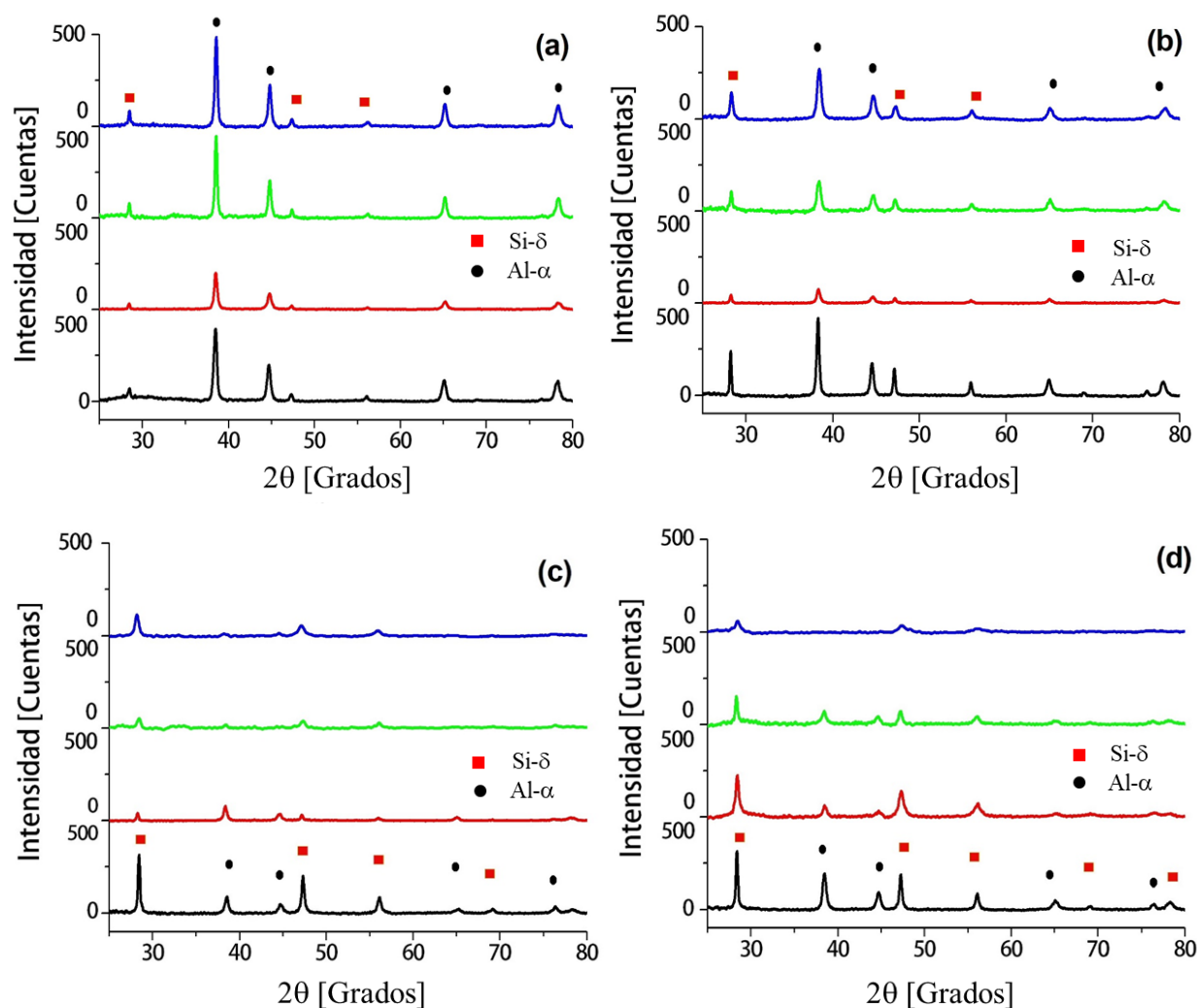


Figura 1. Perfiles de difracción de rayos X de aleaciones Al-Si para diferentes concentraciones de Si, sintetizadas por aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda: (a) 10% Si, (b) 30% Si, (c) 50% Si, (d) 70% Si. — 5 h, — 15 h, — 25 h, — 40 h.

En la Figura 2 se muestra de forma comparativa el efecto de la concentración de Si para tiempos de molienda de 5 y 40 horas. Se observa que a 5 horas de molienda los picos de difracción de Al muestran una intensidad variable con la concentración de Si, mientras los picos de difracción de Si aumentan su intensidad. Esto indica que los polvos molidos aún no se han consolidado y que las muestras no son homogéneas. A 40 horas de molienda las aleaciones con menor contenido de Si se muestran consolidadas, mientras que la intensidad de picos de difracción para las aleaciones más cargadas en Si muestran una baja cristalinidad y la desaparición de la mayoría de los picos observados en las aleaciones menos cargadas.

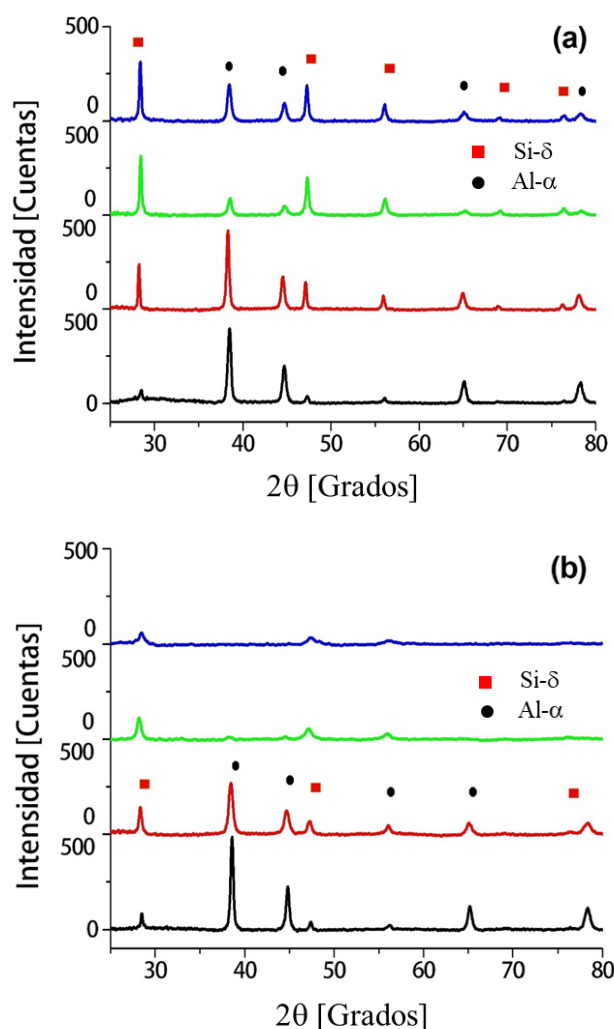


Figura 2. Perfiles de difracción de rayos X mostrando el efecto de la concentración de Si para diferentes tiempos de molienda: (a) 5 h, (b) 40 h. — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si.

En esta gráfica, se observan también ligeros ensanchamientos y desplazamientos hacia menores ángulos de los picos de difracción, producto de la evolución en el tamaño de los granos y de la tensión de la red, durante la molienda, así como la posible presencia de oxígeno en menor proporción.

Del análisis de los perfiles de difracción experimentales, realizados mediante el software match!3 [27], destacan los siguientes aspectos:

1. Los polvos aleados presentan, durante todo el proceso, una condición doble fase de Al y Si.
2. Para el refinamiento de los perfiles de difracción durante la síntesis, diferentes patrones de Al y Si de la base COD-Inorg REV214414 2019.03.29 fueron utilizados. Los de mayor Figura de méritos (FoM) para el Al fueron: COD-Inorg REV214414 2019.03.29, #COD Al = 96-901-1603, #COD Al = 96-431-3207, #COD Al = 96-431-3218, #COD Al = 96-431-3211 y para el Si: #COD Si = 96-901-3103, #COD Si = 96-210-2764, #COD Si = 96-901-3104 y #COD Si = 96-901-1999. Todas pertenecientes al sistema cristalino cúbico y grupo espacial Fm-3m para el Al y Fd-3m para el Si.
3. Los planos de difracción de mayor intensidad identificados para ambos elementos fueron (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), mientras que su distancia interplanar d_{hkl} medida experimentalmente varió ligeramente en torno a los valores del Al y Si de referencia. Esta información, en conjunto con la anchura de la altura media de la difracción (h k l), permiten obtener la variación del parámetro de red durante la molienda para cada concentración de Si, así como el tamaño de los cristalitas y la respectiva deformación relativa generada por las tensiones internas (*stress*) de la red.

3.1.1 Efecto de la molienda y la concentración de Si sobre el parámetro de red

La molienda mecánica en su continuo proceso de soldadura y rompimiento de granos genera una deformación de la red, la cual queda plasmada en un desplazamiento de los picos de difracción y por lo tanto afecta el parámetro de red de esta. La condición bifásica, reportada en la sección anterior,

permite determinar dicho parámetro de los picos de Al y de Si, a_{Al} y a_{Si} , ya identificados, respectivamente. En la Tabla 1 se muestra el parámetro de red del Al y de Si calculados para los tres picos de difracción de mayor intensidad

reportados en los perfiles de difracción de la Figura 1, para las diferentes concentraciones de Si y los diferentes tiempos de molienda empleados en este estudio.

Tabla 1. Parámetro de red del Si y de Al calculado para los tres picos de difracción de mayor intensidad mostrados en la Figura 1, para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda.

Tiempo (h)	Parámetro de red del aluminio (Å)											
	10% Si			30% Si			50% Si			70% Si		
	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
5	4,044	4,048	4,050	4,045	4,047	4,045	4,050	4,057	4,048	4,068	4,051	4,054
15	4,044	4,042	4,052	4,036	4,035	4,040	4,017	4,019	4,029	4,056	4,057	4,056
25	4,048	4,051	4,048	4,037	4,038	4,042	4,055	4,034	4,039	4,057	4,037	4,040
40	4,046	4,048	4,053	4,048	4,050	4,052	4,067	4,053	4,035	4,039	4,027	4,046

Tiempo (h)	Parámetro de red del silicio (Å)											
	10% Si			30% Si			50% Si			70% Si		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
5	5,423	5,421	5,419	5,425	5,428	5,428	5,440	5,438	5,439	5,429	5,432	5,433
15	5,427	5,422	5,425	5,414	5,416	5,425	5,376	5,398	5,404	5,452	5,428	5,428
25	5,434	5,424	5,428	5,419	5,423	5,425	5,427	5,429	5,430	5,437	5,433	5,403
40	5,432	5,433	5,421	5,435	5,433	5,436	5,444	5,448	5,449	5,486	5,444	5,444

Los valores mostrados en la Tabla 1 varían en torno a los valores teóricos de referencia para el aluminio ($a = 4,0496$ Å) y Si ($a = 5,4304$ Å) ampliamente reportados en la literatura. El menor valor de a_{Al} obtenido fue de $4,0170$ Å para el aleado con 50% Si luego de 15 horas de molienda para el plano de difracción (1 1 1), lo cual implica un apartamiento relativo de dicho parámetro de 0,81%, mientras que el mayor valor obtenido, para el aleado con 70% Si y 5 horas de molienda, plano de difracción (1 1 1), solo representó un incremento relativo de 0,45%. En cuanto al Si, el menor apartamiento relativo fue de 1,0% para el aleado 50% Si a 15 horas de molienda y plano de difracción (1 1 1) y el mayor fue de 1,5% para el aleado con 70% Si luego de 40 horas de molienda y para el plano de difracción (1 1 1).

En la Figura 3 se muestra la variación del parámetro de red del Al en función de la concentración a diferentes tiempos de molienda, indicando en cada caso los valores correspondientes a los diferentes planos de difracción considerados. En la Figura 3a, para 5 horas de molienda, el valor promedio de a_{Al} muestra un crecimiento monótono con la concentración de Si. Note que, a pesar de la diferencia de valores obtenido para cada plano, la tendencia se mantiene. La Figura 3b y 3c, para 15 y

25 horas de molienda se reporta un decrecimiento del parámetro para concentraciones de Si cercana a 50% y 30% Si, respectivamente, para luego crecer para aleados más cargados en Si (Figura 3d). La importante dispersión de valores en la curva 3c, para concentraciones elevadas de Si, es debida a la pérdida de cristalinidad mostrada en los patrones de difracción.

Para visualizar el comportamiento del parámetro de red del aluminio, en el recuadro de Figura 3a se grafica el valor promedio de los valores mostrados en la Tabla 1 en función del tiempo de molienda para cada concentración de Si. De esta gráfica se pueden destacar comportamientos diferentes dependiendo de la condición microestructural de los polvos, es decir hipo-eutéctica, eutéctica e hiper-eutéctica. Para concentraciones de Si inferiores al 50%, sí se observa un decrecimiento hasta las 15 horas de molienda, el cual se acentúa con la concentración de Si seguida de un crecimiento hasta un valor cercanamente similar hacia las 40 horas de molienda; sin embargo, para el aleado con 70% Si el parámetro muestra un decrecimiento monótono.

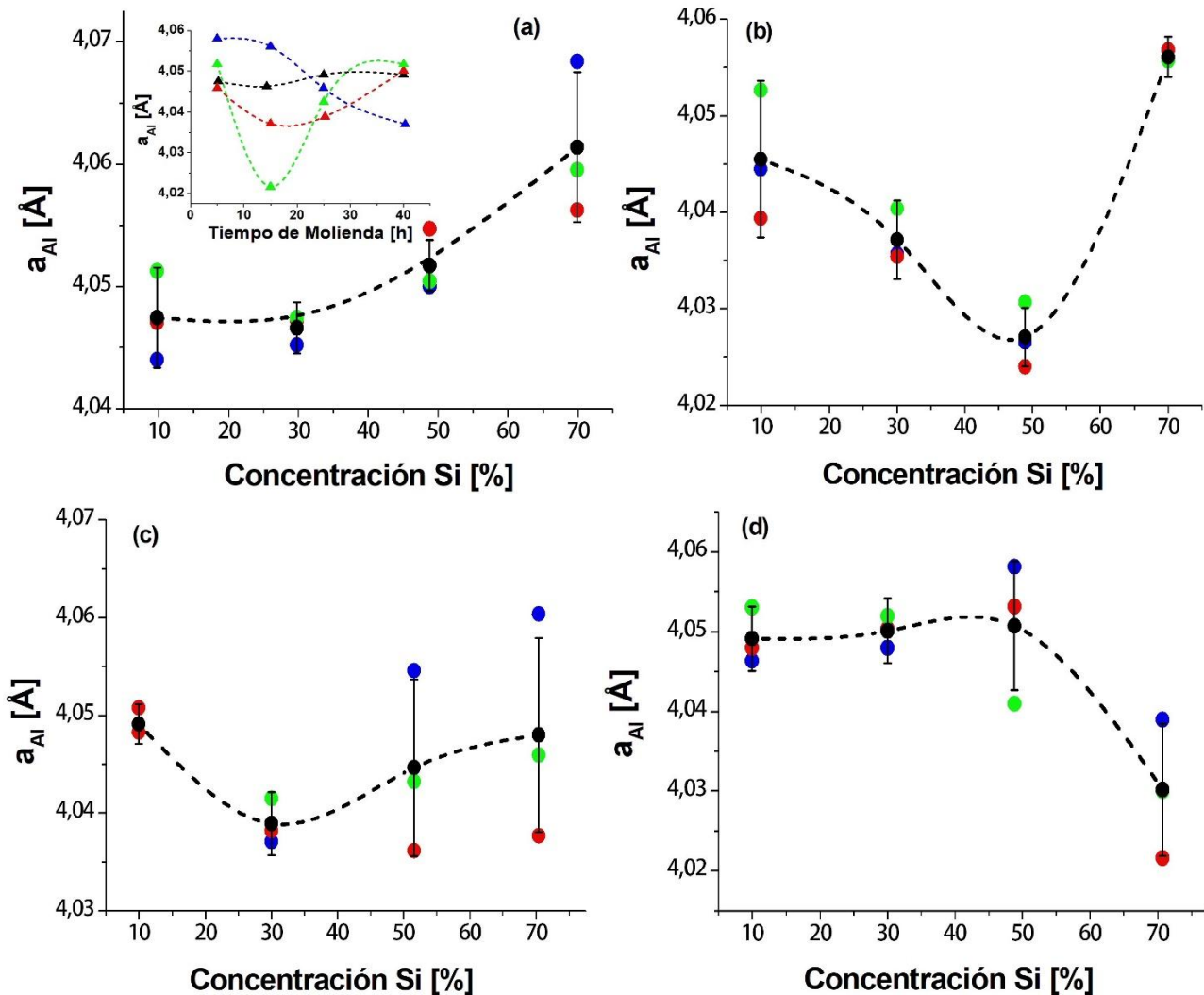


Figura 3. Variación del parámetro de red del aluminio para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 0 0), ● (2 2 0), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En el recuadro de Figura 3a se muestra los valores promedios de a_{Al} en función del tiempo de molienda: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.

En la Figura 4 se repite el estudio anterior, pero para a_{Si} . A 5 horas de molienda, Figura 4a, a_{Si} muestra un comportamiento anómalo con valores muy cercanos al valor de referencia y una inflexión para concentraciones cercanas a 50% Si, y que podemos atribuir a la no consolidación del aleado después de ese tiempo de molienda. El comportamiento de a_{Si} es similar a a_{Al} para tiempos de molienda de 15 y 25 horas de molienda (Figuras 4b y 4c). Este comportamiento cambia para a_{Si} a 40 horas de molienda donde contrariamente a lo observado en a_{Al} se reporta un crecimiento de a_{Si} . Nuevamente esta Figura muestra la tendencia mantenida por el parámetro de red independientemente del plano de

difracción considerado, aunque cierta dispersión de valores en torno al valor promedio es reportada. Las razones de este comportamiento tan variable radican en la naturaleza misma del proceso de síntesis, donde los polvos se sueldan y fracturan de manera recurrente en la medida que el tiempo de molienda se incrementa. En cuanto al parámetro de red promedio del Si, visualizado en el recuadro de la Figura 4d, un comportamiento similar es observado para concentraciones de Si inferior a 50% Si, sin embargo, para los polvos con 70% Si a_{Si} muestra un valor fluctuante, con tendencia a crecer hacia las 40 horas de molienda.

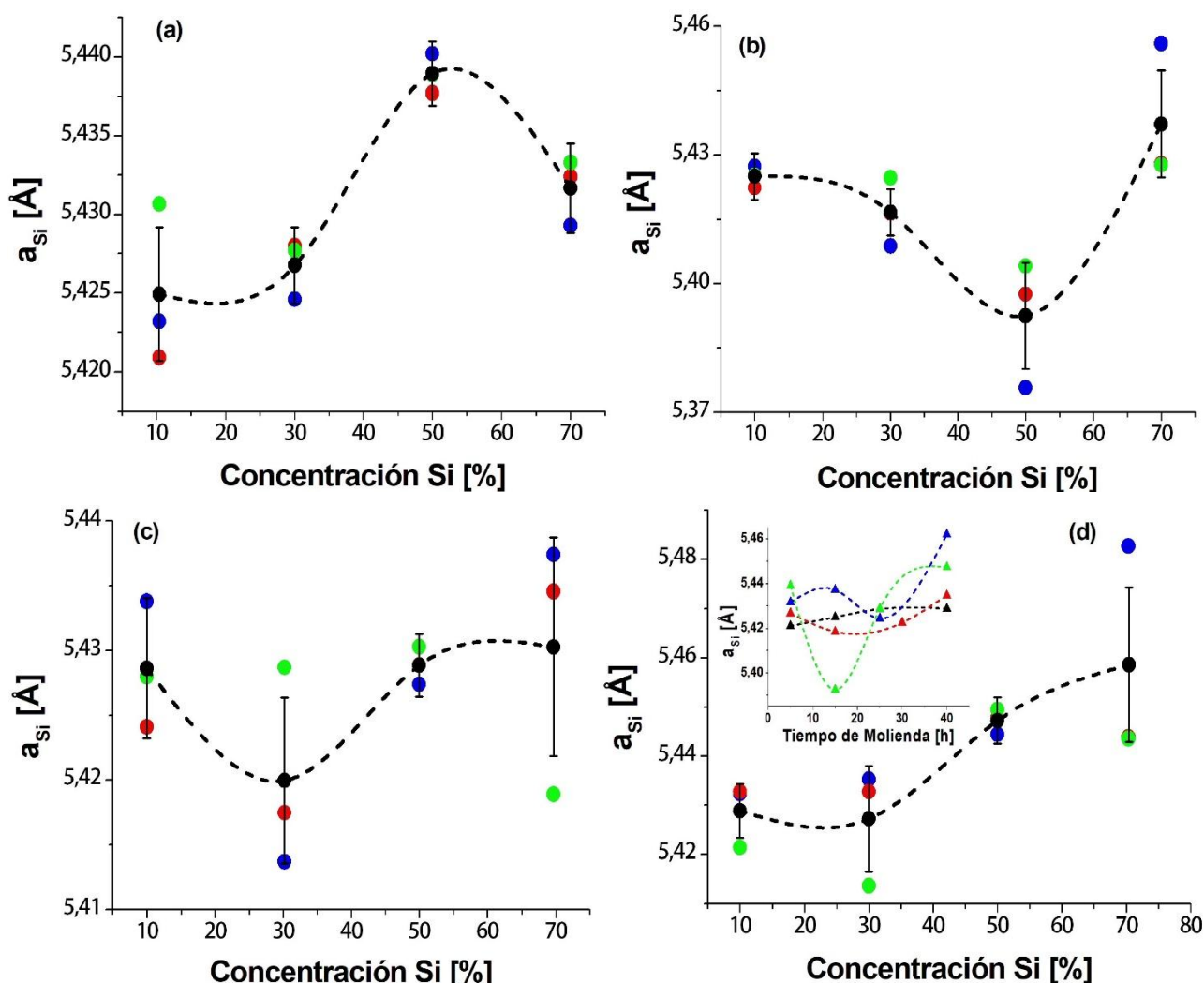


Figura 4. Variación del parámetro de red del silicio para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 2 0), ● (3 1 1), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En el recuadro de Figura 4d se muestra los valores promedios de a_{Si} en función del tiempo de molienda: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.

Un estudio de los cambios que sufre el parámetro de red en función de la concentración de silicio fue realizado por Bendijk et al [28] en aleaciones Al-Si fundidas y sometidas a temple rápidos hasta la temperatura ambiente, reportando un valor mínimo de a_{Al} para un contenido de Si hacia 15% Si en muestras con espesor entre 15 y 20 μm . Este valor se reportó menos acentuado para muestras de mayor espesor con un mínimo de a_{Al} hacia 30% Si. El parámetro de red para el Si, a_{Si} mostró un crecimiento hasta la zona eutéctica, y un nuevo crecimiento en la zona hiper-eutéctica. Obviamente que este comportamiento es consecuencia de la diferencia estructural reportada en cada una de las zonas establecidas en el diagrama de fases, en concordancia con lo acá reportado. El decrecimiento de a_{Al} para la aleación consolidada a 40 horas de molienda es indicativo del aumento de la solubilidad del Si en Al, tal y como lo reporta Milligan et al [29].

3.1.2 Tamaño de cristalitos y micro deformación relativa por tensión de red

Como en nuestro previo trabajo [24] el tamaño de los cristalitos y su deformación relativa se evalúa de la ecuación de Williamson y Hall [30].

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

Esta relación, a diferencia de la ecuación de Scherrer, considera, en la anchura de la altura media de la reflexión (h k l) FWHM y designada como β_{hkl} , tanto los efectos asociados con el tamaño de los cristalitos D como la deformación relativa ϵ debido a las tensiones internas de la red. Nótese que, en la primera parte de esta ecuación, está involucrada la ecuación de Scherrer,

$$D_{Sch} = \frac{\kappa \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

En donde θ es el ángulo de difracción, $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, κ es una constante dependiente de la forma (0,94 en este cálculo) [30, 31].

En la Figura 5 se muestra la variación del tamaño de cristalitos en función del tiempo de molienda para los diferentes polvos aleados estudiados, en donde se puede observar un comportamiento general para todas las concentraciones de Si consideradas, es decir: Un decrecimiento del tamaño de los cristalitos en la medida que el tiempo de molienda se incrementa, con un leve incremento alrededor de las 13 horas de molienda. Siendo el comportamiento reportado cuando se utiliza la fórmula de Williamson-Hall y la fórmula de Scherrer cualitativamente parecidos, aunque en magnitud son diferentes. El tamaño de cristalitos a las 5 horas de molienda muestra un valor menor cuando la concentración de Si es menor, aunque indistintamente de la concentración y dentro del rango de error establecido del apartamiento de la linealidad de la ecuación (1), el tamaño final se ubica entre 25 y 30 nm. El comportamiento obtenido refleja las etapas características de la aleación mecánica de soldadura-compactación y separación cada vez a menor escala cuando se incrementa el tiempo de molienda.

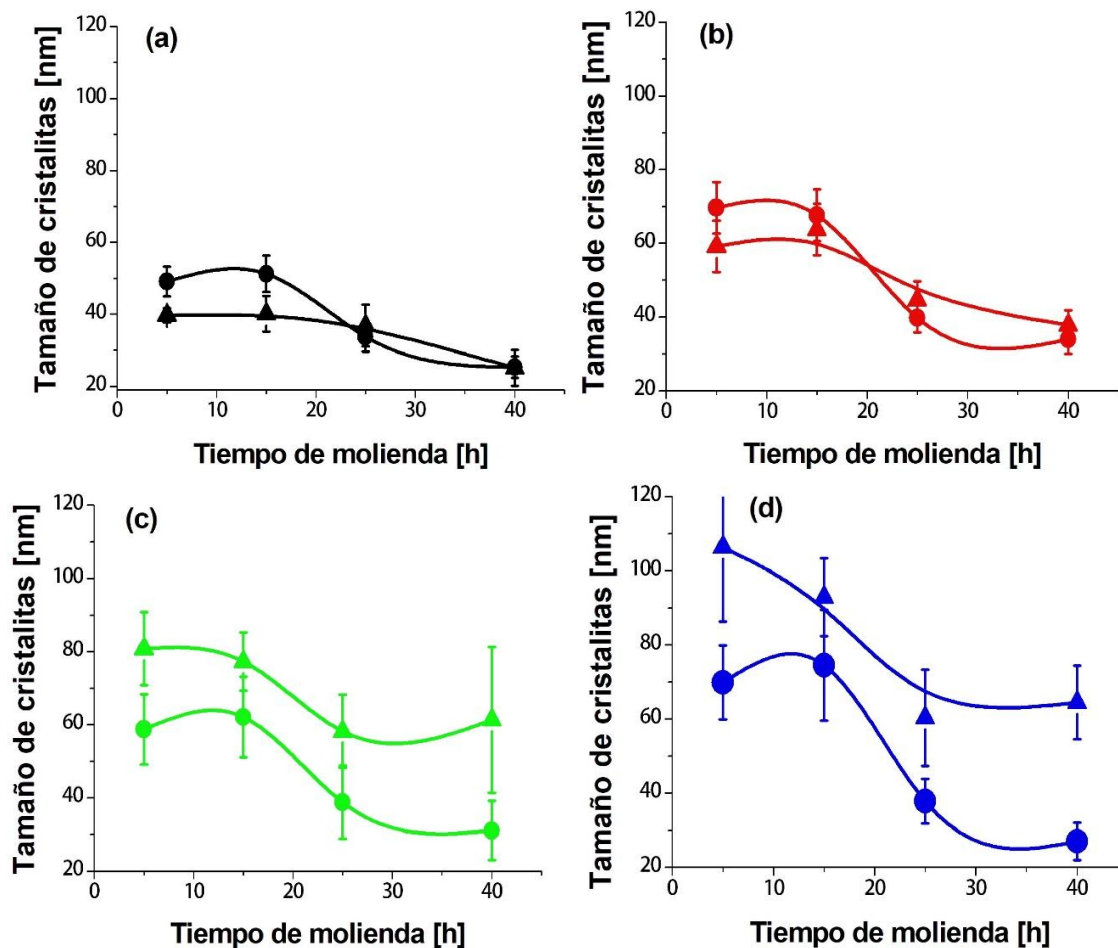


Figura 5. Tamaño de cristalitas en función del tiempo de molienda. Círculos: Según W-H. Triángulos: según Scherrer.
● 10% Si. ● 30% Si. ● 50% Si. ● 70% Si.

En la Figura 6 se muestra la deformación relativa (*strain*) en función del tiempo de molienda para cada una de las concentraciones de Si estudiadas. El comportamiento reportado no es uniforme durante la molienda, pareciendo estar fijado dicho comportamiento por la condición hipo e hiper eutéctica de los polvos considerados. A 10% Si se muestra un crecimiento sostenido entre 0,001 y 0,0035, no así para 30 y 50% Si donde hay un ligero decrecimiento hacia las 13 horas de molienda para luego crecer hasta su consolidación a 40 horas de molienda. Para ambas concentraciones el valor máximo de la deformación relativa es menor que el obtenido para el polvo que contiene 10% Si. Se observa que para concentraciones de Si hiper-eutéctica ε se incrementa con la concentración de Si. Notar que para los polvos de Al-70%Si el valor de ε es cercano a 0,006, con tendencia a crecer si los polvos se hubiesen sometido a tiempos más largos de molienda. La literatura reporta valores del par (D , ε) en concordancia con nuestros resultados. Dayani

et al [17] en polvos Al-5%Si muestran entre 5 y 50 horas de molienda una reducción del tamaño de los cristalitas entre 47,8 y 32 nm y una deformación relativa entre 0,002 y 0,0043. Milligan et al [29] en una aleación eutéctica Al-12%Si producida por molienda a temperaturas criogénicas reportan valores de $D = 42$ nm y $\varepsilon = 0,0009$ luego de 4 horas de molienda, mientras que Kang et al [32] para una aleación Al-20%Si sintetizada por molienda de ultra alta energía, refrenda el comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo obtenido en el presente trabajo.

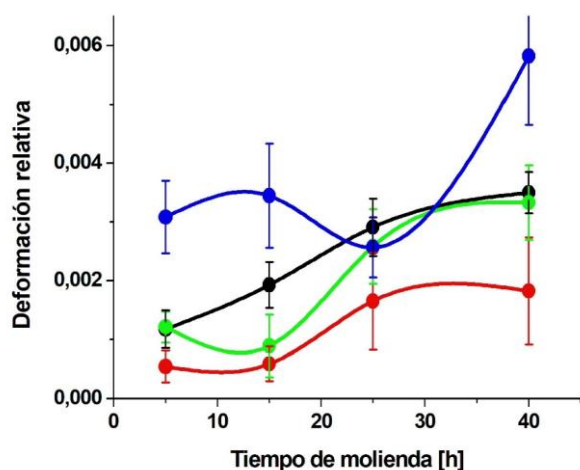


Figura 6. Deformación relativa (strain) en función del tiempo de molienda. ● 10% Si. ● 30% Si. ● 50% Si. ● 70% Si.

3.2 Densidad en función de la concentración de Si.

La densidad absoluta y relativa de las diferentes aleaciones Al-Si sintetizadas, compactadas verdes y sinterizadas, fueron medidas. La densidad porcentual relativa se determina normalizando la densidad medida al valor teórico,

$$D\% = \frac{D^M}{D^T} \times 100 \quad (3)$$

Donde la densidad teórica DT se calculó usando la relación [33].

$$D_{Al-Si}^T = \frac{D_{Al} D_{Si}}{D_{Al} C\%_{Si} + D_{Si} C\%_{Al}} \quad (4)$$

Siendo C% la concentración porcentual en masa de cada componente.

En la Figura 7 se muestra el efecto del contenido de Si sobre la densidad absoluta y relativa de los polvos compactados verdes y los compactados sinterizados, preparados por aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda. En los compactados verdes (Figuras 7a y 7b), se observa que al aumentar la concentración de Si la densidad disminuye, lo

cual era de esperar debido a que el Si tiene menor densidad ($2,33 \text{ g/cm}^3$) que la de Al ($2,70 \text{ g/cm}^3$). De igual forma una disminución de la densidad es observada en la medida que el tiempo de molienda es mayor, excepto para las aleaciones más cargadas en Si, donde un ligero incremento es detectado hacia las 15 horas de molienda, posiblemente debido a la presencia de partículas gruesas de Si. La densidad relativa muestra este mismo comportamiento con la tendencia a un valor de 85% para la aleación hipoeutética y de 75% para las aleaciones hípereutéticas. Los valores teóricos esperados para estas aleaciones son marcados en eje de densidades ($2,6578$, $2,5772$, $2,5014$ y $2,4299 \text{ g/cm}^3$), reflejando nuestros valores de densidad en verde un alejamiento importante de los mismos, lo que explica la creciente resistencia a la compactación en la medida que mayor cantidad de Si está presente en la muestra.

En cuanto a las muestras compactadas sinterizadas, estas reflejan el efecto del recocido durante una hora a 500°C , con valores de densidad ligeramente inferiores para los aleados menos cargados en Si y superiores para los aleados más cargados en Si, respecto a los compactados verdes. Dos aspectos diferentes influyen en este comportamiento: en primer lugar, la micro estructura diferente de los aleados hipo, eutético e hípereutético y en segundo lugar la capacidad difusiva del Si en Al que tiende a la formación de granos gruesos que contrarresta el crecimiento de densidad por la reducción de poros durante el sinterizado. Es de hacer notar que, la curva de densidad para el aleado con 70% Si se ubicó por encima de la curva correspondiente al aleado con 50% Si, dentro del rango de error mostrado. Este comportamiento particular lo asociamos con el proceso de prensado debido a la gran sensibilidad de estas aleaciones a la compactación [34]. Otros métodos de síntesis que involucran la fundición parcial o global muestran valores de la densidad muy cercanos a los valores teóricos [25, 32, 35].

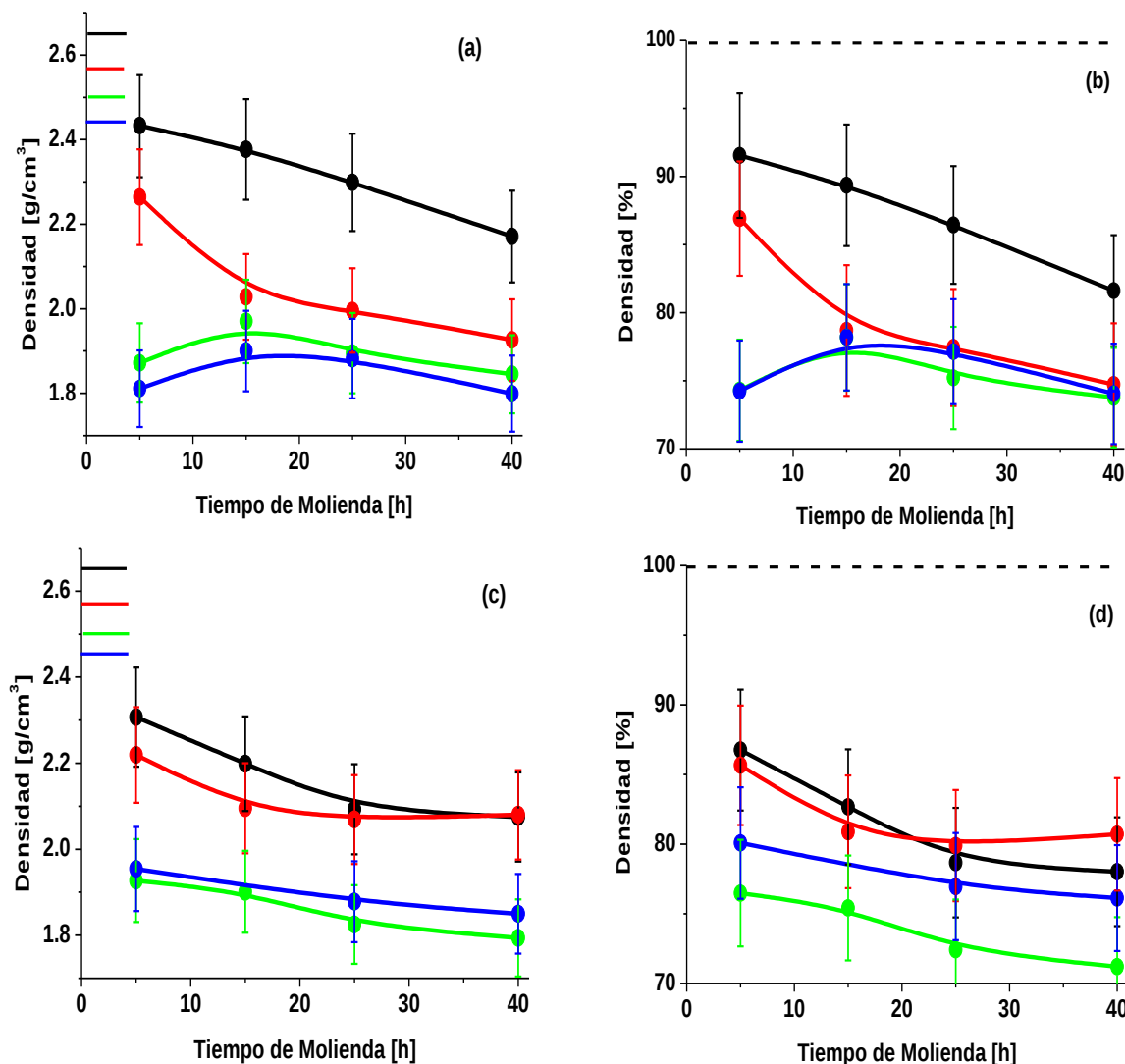


Figura 7. Efecto del contenido de Si sobre la densidad de muestras Al-Si preparadas a diferentes tiempos de molienda. (a) Densidad absoluta compactadas verde, (b) Densidad relativa compactadas verde. (c) Densidad absoluta compactada sinterizada, (d) Densidad relativa compactadas sinterizada. ● 10% Si, ● 30% Si, ● 50% Si, ● 70% Si. Las marcas en el eje de la densidad representan los valores teóricos de la densidad para cada aleación.

3.3 Estudio microscópico y análisis EDAX

Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron en compactos verdes y sinterizados hipo e hiper-eutéticos preparados a 40 horas de molienda, tiempo durante el cual las muestras llegan a consolidarse. Los análisis micrográficos y de energía dispersiva de rayos X, proporcionan información de la evolución de la morfología y la composición química mediante el mapeo (*mapping*) de una pequeña muestra debidamente pulida de superficie seleccionada y ampliada. Con esta información podemos evaluar los cambios producidos en la microestructura con el aumento de

la cantidad de Si.

En la Figura 8 se muestra las micrografías de MEB de dos aleaciones Al-Si de 10 y 50% Si preparadas a 40 horas de molienda, compactadas verdes y sinterizadas. Las Figuras 8a y 8b corresponden a la aleación de 10% Si. Con una magnificación de 700x en la Figura 8a se pudo observar una distribución más uniforme de partículas que en la Figura 8c, observándose en la Figura 8b las partículas de Si embebidas en la matriz de Al, con una reducida presencia de poros. El proceso de soldadura en frío entre las hojuelas dúctil de Al y las partículas quebradizas de Si logro consumirse a las 40 horas de molienda, esto es observado en la Figura 8b con

una magnificación de 40 000x, con tamaño de grano del orden de nanómetros. Sin embargo, a 50% Si se observan, a una magnificación de 40 000x en la

Figura 8d, partículas de Al globulares y multiformes de Si de mayor tamaño.

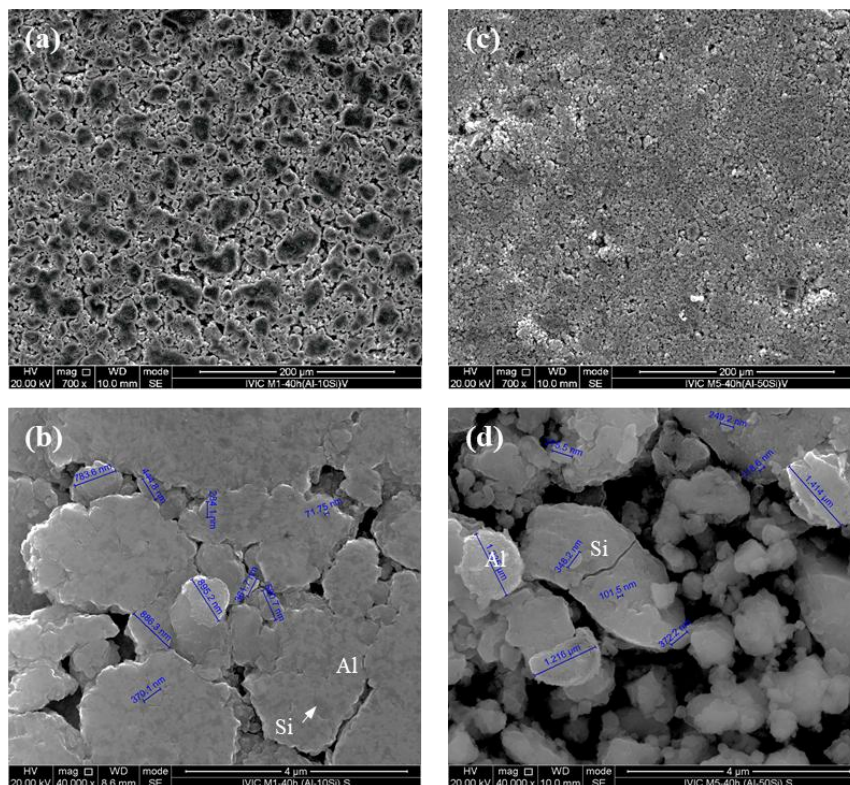


Figura 8. Micrografías de MEB de la aleación Al-10%Si compactado verde (8a) y sinterizado (8b) y de la aleación Al-50%Si compactado (8c) y sinterizado (8d), preparadas a 40 horas de molienda.

En la Figura 9 se muestran los resultados de los análisis MEB-EDAX para las aleaciones hipo e hiper-eutécticas. El análisis EDAX para la muestra 10% Si (Figura 9a) confirma la presencia de regiones con concentraciones cercanas a la nominal, en los puntos (*spots*) 2, 5, 6, 8, 9 y 10 que se muestran en la Figura 9c, mientras que los *spots* 3, 8 y 9 muestran partículas con alto contenido de Al (85 a 87%) y Si (6 a 8%). Todos los *spots* muestran contenido de oxígeno, encontrándose el nivel más alto de O (16%) y Fe (5%) en la región de *spot* 2. En los *spots* 1, 2 y 4 se detectó hierro, encontrándose el mayor porcentaje 12% Fe en el *spot* 1. Este análisis refleja, en general, que la aleación hipo-eutéctica se ha consolidado a 40 horas de molienda. En cuanto a

la muestra hiper-eutéctica 50% Si (Figura 9b), el análisis EDAX de la muestra mostrado en la Figura 9d, confirma que no hay regiones donde la composición esté cercana a la nominal, debido en gran parte a la cantidad de oxígeno y de hierro presentes en todas las regiones. Encontrándose, la menor cantidad de oxígeno, en los *spots* 1 y 4, cuyas composiciones son, *spot* 1: O (16%), Fe (16%) y Cr (2%), *spot* 4: O (16%) y Fe (10%). La mayor cantidad de oxígeno se presenta en el *spot* 10: O (30%), Fe (2%). Este análisis refleja, en general, que la aleación hiper-eutéctica no llega a consolidarse a las 40 horas de molienda, debido a los elevados niveles de óxidos presentes que ocasionan grietas (*cracks*) como las que se observa en la Figura 8d.

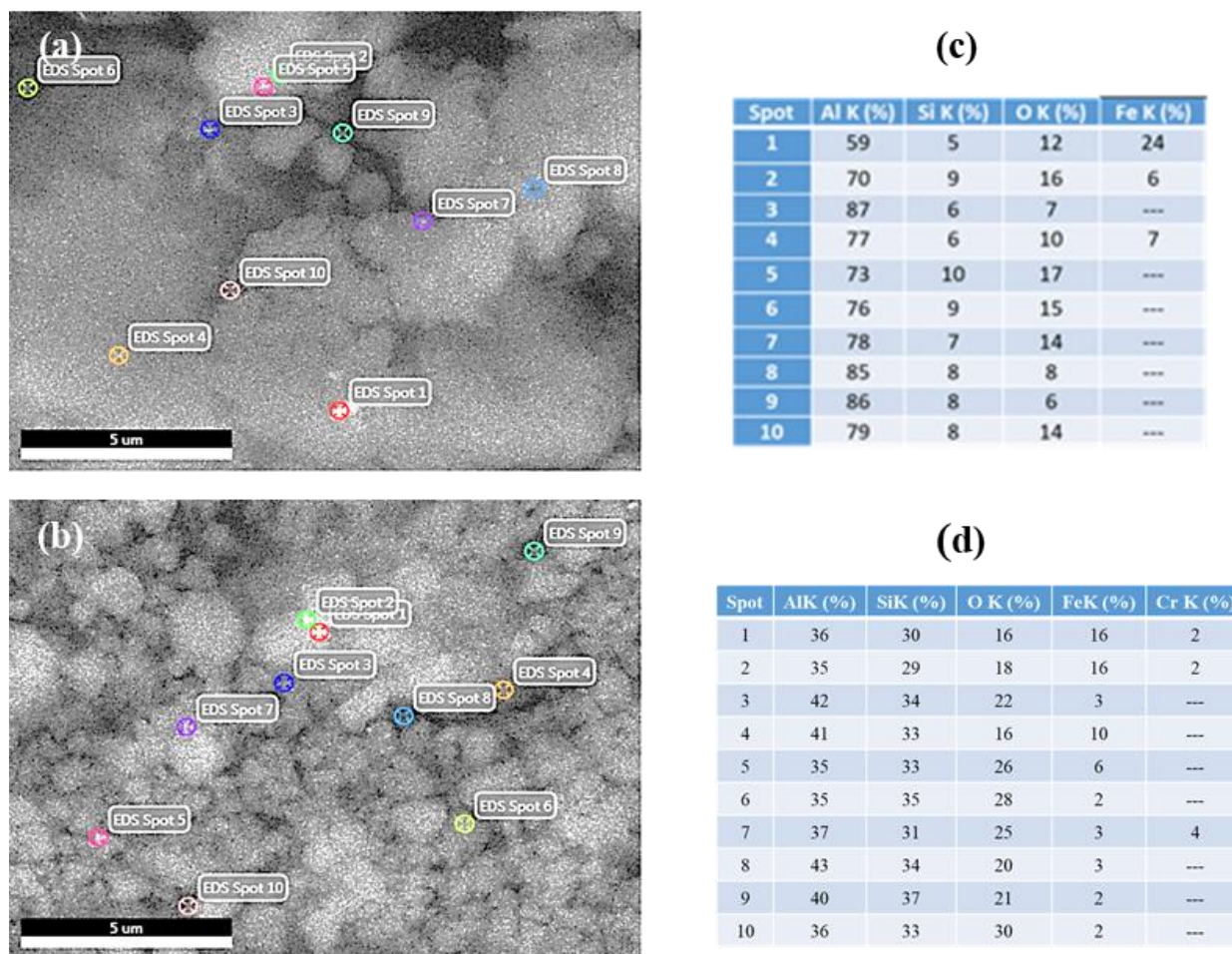


Figura 9. Análisis de MEB y EDAX de las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si.

3.4 Estudios calorimétricos

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de gran utilidad en la caracterización de aleaciones, en particular, en sistemas cuyos elementos constituyentes muestran cierto grado de miscibilidad, debido a que permite identificar y caracterizar las reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren en la medida que se barre en temperatura. Pero en sistemas de tan baja solubilidad como la del Si en Al, cuya máxima solubilidad es 1,65%Si [3], la única reacción detectada en aleaciones preparadas por fundición por encima de esa solubilidad límite es la reacción eutéctica [36]. La incorporación de modificadores [37] a la fundición de aleaciones Al-Si altera la solubilidad del Si en Al, generando cambios estructurales importantes y los ternarios respectivos muestran una importante variación de la temperatura eutéctica. La síntesis por aleación mecánica, en su continua fragmentación y fractura, introduce una

cantidad importante de defectos e impurezas, tal y como se demostró en la sección anterior, que aumenta la solubilidad del Si en Al y amplifica la reacción que ocurre en torno a la temperatura eutéctica, de tal forma que la información contenida en dicha reacción no corresponde solo a la reacción eutéctica, sino a la reacción eutéctica más otras reacciones. Esas otras reacciones se pueden determinar de la deconvolución de la señal original medida por DSC.

El estudio calorimétrico se hizo sobre muestras de polvos aleados Al-xSi (x: 10, 30, 50, 70% peso) y polvos de Al puro, a razón de calentamiento de 10 °C/min en el rango de 25 a 600 °C en atmósfera controlada de N₂. Se utilizó como referencia una cápsula de Al vacía.

En la Figura 10 se muestra la variación de flujo de calor en función de la temperatura para el aluminio puro y las aleaciones Al-x%Si sintetizadas durante 25 horas de molienda.

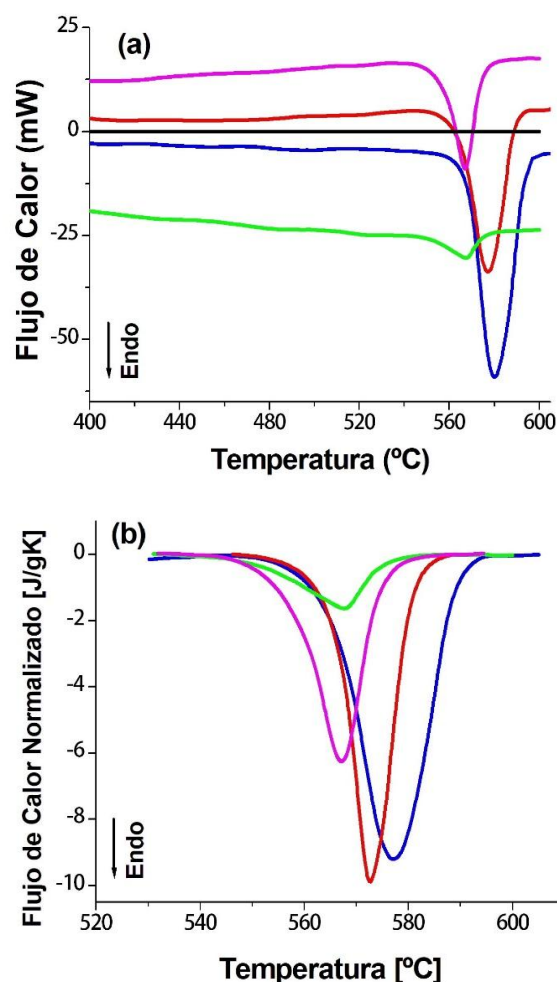


Figura 10. Termogramas mostrando a) flujo de calor vs temperatura de los polvos Al-x%Si sintetizados durante 25 horas de molienda. — Al puro, — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si, b) flujo de calor vs temperatura medido normalizado.

Se observa claramente en la Figura 10, una única reacción endotérmica para los polvos molidos durante 25 horas de molienda que corresponde a la transición eutéctica, cuyos máximos se desplazan hacia menores valores de temperatura en la medida que aumenta la concentración de Si. La amplitud de dicha reacción muestra el mismo comportamiento, excepto para el polvo aleado que contiene 50% Si. Este comportamiento es consecuencia del incremento de los aglomerados de Si tanto en cantidad como tamaño, los cuales introducen una mayor tensión interna en la red. Los detalles de esta grafica se muestran en la Tabla 2. Aunque en la Figura 9 se muestra también el comportamiento para polvos aleados cargados en Si, sabemos del estudio de DRX que a 25 horas de molienda aun las

aleaciones no están consolidadas, lo cual se refleja en la baja temperatura de transición eutéctica (567 °C) y en la muy baja entalpía mostrada en Tabla 2. Un cálculo de la entalpía a 40 horas de molienda para las aleaciones Al-10%Si y Al-30%Si consolidadas, genera valores de 243,404 J/g y 254,207 J/g, respectivamente.

Tabla 2. Valor máximo y amplitud de la reacción endotérmica para cada concentración de silicio, obtenidas de los termogramas de DSC (Fig. 10) luego de 25 horas de molienda. La entalpía entre paréntesis es calculada luego de 40 horas de molienda.

xSi (%) peso)	Masa (mg)	Máximo (°C)	Máxima Amplitud normalizada (mW)	Entalpía (J/g) ()
10	25,396	579,98	-9,276	151,897 (243,404)
30	18,817	577,21	-10,022	102,038 (254,207)
50	22,828	567,64	-1,735	26,698
70	24,835	567,13	-6,339	77,265

El diagrama de fases del binario Al-Si [4, 5] ubica en (577 ± 1) °C su temperatura eutéctica, mientras que Wang y Wang [22] usando DSC, para una aleación Al-50% masa Si sintetizada por molienda de alta energía, reporta dicha reacción entre 570 °C y 580 °C. El desplazamiento de la temperatura eutéctica por factores externos como presión e impurezas ha sido reportado en la literatura [38]. Los valores reportados en la literatura para la entalpía de fusión del Al, de Si y del eutéctico Al-Si son de 396,96 J/g, 235,42 J/g [39], y 468,20 J/g [40], respectivamente, mientras que Aker y Kaya [41], para aleaciones solidificadas direccionalmente, reportan un valor de 368,2 J/g para la aleación Al-12,6%Si y de 235,61 J/g para una aleación Al-12,6%Si2%Co, siendo el valor de entalpía influenciada por el método de síntesis y por la composición química de la aleación estudiada. Si bien nuestros resultados para aleados menos cargados en Si concuerdan con los reportados en la literatura a nivel de temperatura eutéctica, los valores obtenidos de entalpía están más cercanos a los valores de entalpía del Si puro. Este lo atribuimos a la presencia de otros elementos como el oxígeno, así como la tensión interna durante la molienda (analizado en el aparte 3.2.2). La presencia de óxidos en los aleados de Al-Si ya fue

reportado previamente en este trabajo en los estudios de DRX y en el análisis EDAX, donde el aleado con 50% Si muestra hasta un 29,87% masa de oxígeno.

3.4.1 Deconvolución de los resultados experimentales

Con el propósito de dilucidar si el mecanismo que genera la reacción endotérmica que ocurre a la temperatura eutéctica es, o no, único, procedemos a analizar dicha reacción. Esto lo hacemos deconvolucionando la señal original del flujo de calor medido, la cual es debidamente aislada y considerando una recta como línea base entre las temperaturas que enmarca las respectivas transformaciones endotérmicas. Esto, en concordancia con lo establecido comúnmente en la literatura [42]. Como se desprende de la Figura 10.a, el error en el área efectiva introducido por este método es despreciable. El criterio de confiabilidad se fija en torno al coeficiente de correlación R^2 el cual exigimos sea $\leq 0,99$, lo cual determina cuantas señales son necesarias para reproducir la curva experimental medida. En la Figura 11 se muestra los resultados de la deconvolución para las aleaciones Al-x%Si sintetizadas por aleación mecánica durante 25 horas de molienda, utilizando como función de transferencia la función de Weibull y ajustando el número de picos o reacciones aceptables para un valor del coeficiente de correlación mayor a 0,99 [25].

Nuestros resultados muestran la posibilidad de dos reacciones para las aleaciones con 10 y 70% Si, mientras se requieren tres reacciones para obtener la precisión prefijada en el aleado con 30% Si. En principio, la reacción dominante (mayor entalpía) en cada caso sería la responsable del cambio a la región Al + líquido, para el aleado con 10% Si y a la región Si + líquido para los aleados más cargados en Si. Estableciendo, para cada caso, la temperatura eutéctica en 579,61 °C, 579,80 °C y 567,53 °C, respectivamente. Para los aleados más cargados, la temperatura eutéctica por debajo del valor esperado definitivamente es influenciada por la presencia de altos niveles de oxígeno y la falta de consolidación del aleado. Las otras reacciones, por su valor de energía de activación, fueron asociadas con procesos relacionados con acomodos microestructurales, posiblemente difusivos, aunque esto, evidentemente, requiere un estudio extra para

su identificación.

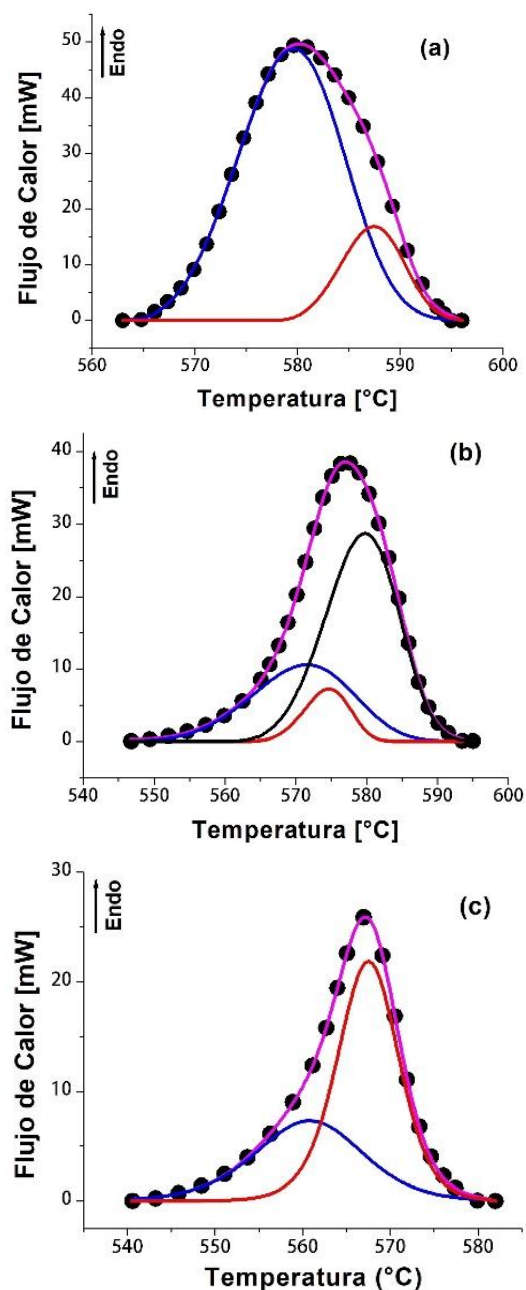


Figura 11. Deconvolución del flujo de calor de las aleaciones Al-x%Si, luego de 25 horas de molienda. (a) 10% Si, (b) 30% Si, (c) 70% Si. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico, — Primera reacción, — Segunda reacción, — Tercera reacción.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de deconvolución de Weibull (W_0 , W_1 , W_2 , W_3) para cada aleación considerada, además se incorporan el área total A_T , las áreas particulares de cada reacción A_R y el coeficiente de correlación lineal R^2 . El parámetro W_0 define la amplitud del pico, W_1 genera su posición, W_2 representa el parámetro de

escala relacionado con el ancho de la reacción y W_3 define la asimetría de la función, de tal manera que la información en dicha Tabla nos permite establecer en cierta forma la predominancia de una reacción sobre otra en función del aumento en la cantidad de Si.

Tabla 3. Parámetros de deconvolución correspondientes a las muestras de la Figura 5.

xSi (% peso)	A_T (mW/°C)	R^2	Reacción	W_0 (mW)	W_1 (°C)	W_2	W_3	A_R (mW/°C)
10	747,15	0,9998	1	48,745	579,61	18,528	3,8134	619,87
			2	16,845	587,47	11,009	3,8134	127,28
30	617,34	0,9999	1	10,576	571,59	30,347	4,5112	188,31
			2	7,230	574,71	13,715	4,5112	58,181
			3	28,735	579,80	21,996	4,5112	370,85
70	316,30	0,9998	1	7,314	560,82	18,872	4,9311	115,93
			2	21,863	567,53	10,856	4,9311	200,37

3.4.2 Análisis cinético

Utilizando el análisis cinético combinado desarrollado en referencias ([25] y [33]) se procede a determinar los parámetros cinéticos de las reacciones deconvolucionadas en Figura 11. En dicho análisis, el triplete cinético (K_0 , Q , $F(\alpha)$) es evaluado a través del modelo de Sesták- Berggren por medio de la siguiente relación,

$$\ln \left[\frac{\Delta H \Phi}{A' (1-\alpha)^{n,m}} \right] = \ln(c K_0) - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

Donde ΔH es el flujo de calor, específicamente de la reacción bajo estudio debidamente aislada, Φ es la razón de calentamiento lineal, A' es el área bajo la curva de flujo de calor medida en unidades de flujo de calor por temperatura, α es la extensión de conversión de cada reacción particular, c , n y m son los parámetros de ajuste del modelo de Sestak-Berggren [43, 44], K_0 es el prefactor de Arrhenius, Q es la energía de activación de la reacción, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

La cinética de reacción, deducida de las medidas de DSC, está asociado con la entalpía que se genera en cada transformación estructural, donde la fracción transformada α se evalúa de las curvas de flujo de calor asociando las fracciones parciales bajo la transformación seleccionada entre dos temperaturas debidamente pesada por el área total. Al inicio de la

transformación la extensión de la conversión α será cero y al final será 1. En la Figura 12 se muestra la fracción transformada en función de la temperatura (α vs T) y los gráficos de Sesták-Berggren combinado para cada reacción endotérmica de la Figura 10.

Los valores cinéticos K_0 y Q fueron determinados ajustando los parámetros n y m hasta conseguir el par (n , m) que hace lineal la ecuación (5), de la pendiente se obtuvo el valor de la energía de activación Q y del corte el valor del prefactor de Arrhenius K_0 (Figuras 12d,e,f).

En la Tabla 4 se muestran los valores de la energía de activación, el prefactor de Arrhenius, los valores del par (n , m) y el mejor ajuste de la ecuación (5) para valores del coeficiente de correlación lineal $R^2 \geq 0,99$.

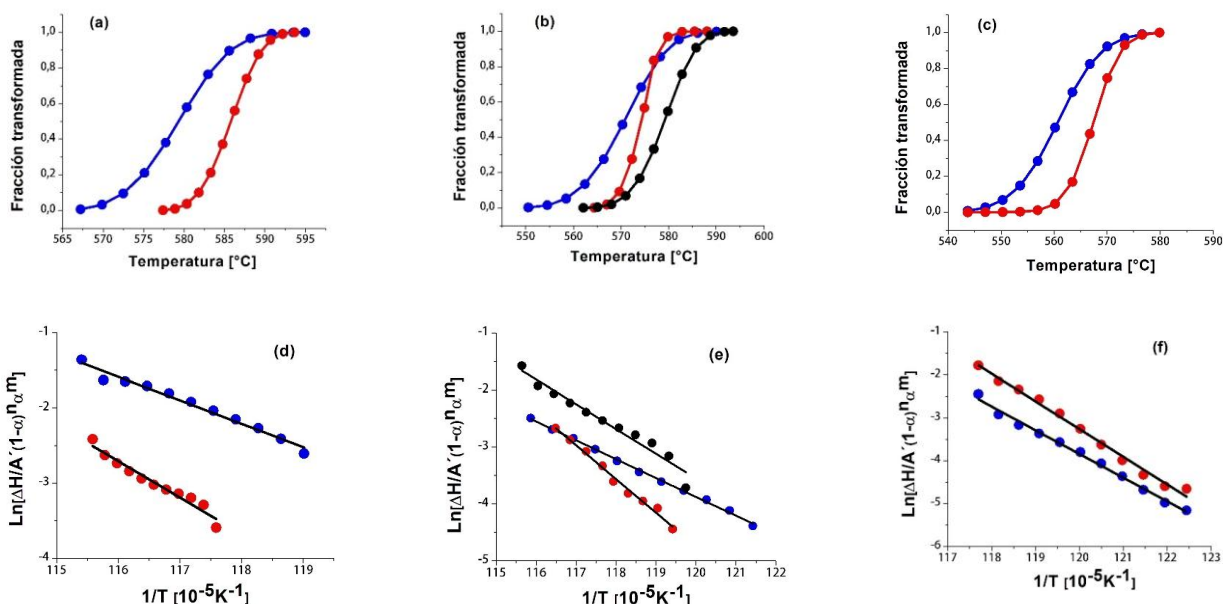


Figura 12. Fracción transformada vs temperatura y función cinética de Sesták-Berggren combinado vs $1/T$ obtenidos por deconvolución del flujo de calor para muestras (a-d) 10% Si, (b-e) 30% Si, (c-f) 70% Si. ● Primera reacción, ● Segunda reacción, ● Tercera reacción, - Ajuste de regresión lineal.

Con el conocimiento del triplete cinético característico: Función cinética (n , m), energía de activación y prefactor de Arrhenius, consideramos completamente abordado el análisis cinético. La función cinética, debido a la similitud de parámetros n y m en el aleado con 10% Si indica que ambas reacciones pueden ocurrir debido al mismo

mecanismo, no así para la aleación con 70% Si. Se evidencia que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si en el aleado es mayor, con la excepción del valor obtenido para la reacción de menor entalpía del aleado Al-50%Si.

Tabla 4. Parámetros cinéticos deducidos del modelo de Sestak-Berggren y Figuras 11d,e,f.

x_{Si} (% peso)	Reacción	n	m	Q_{SB} (kJ/mol)	cK_0 (min^{-1})	R^2
10	1	0,872	0,671	238 ± 11	$6,889 \times 10^{13}$	0,9801
	2	0,837	0,695	353 ± 10	$1,8923 \times 10^{20}$	0,9921
	3	0,972	0,674	273 ± 4	$4,2896 \times 10^{15}$	0,9978
30	1	1,042	0,799	493 ± 19	$1,0404 \times 10^{29}$	0,9887
	2	0,902	0,711	301 ± 11	$3,9082 \times 10^{17}$	0,9872
	3	1,091	0,577	422 ± 12	$2,0617 \times 10^{25}$	0,9923
70	2	1,113	0,847	426 ± 8	$7,2357 \times 10^{25}$	0,9966

3.5 Estudios de impedancia

La espectroscopia de impedancia es una técnica importante en la caracterización eléctrica y electroquímica de materiales, básicamente por su capacidad de diferenciar las diferentes interfaces que pudiesen coexistir en el mismo, consiguiendo su

mayor aplicación en estudios de corrosión y comportamiento dieléctrico de los materiales. Su naturaleza, como una cantidad compleja cuya parte real es resistiva y la compleja capacitiva /inductiva, genera información valiosa sobre otras propiedades del material [45-48].

En este trabajo, lejos de un análisis exhaustivo de la

impedancia, se quiere mostrar como el módulo de la impedancia se comporta durante el proceso de aleación mecánica y como la concentración de Si afecta dicha propiedad. En la Figura 13 se muestra

la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes tiempos de molienda de los aleados Al-10%Si y Al-30%Si sinterizados.

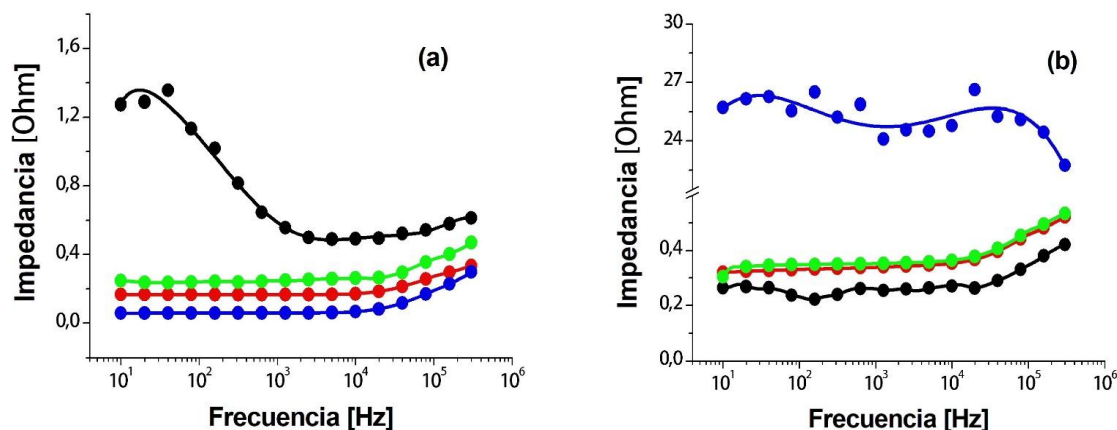


Figura 13. Módulo de la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes tiempos de molienda. ● 5 h, ● 15 h, ● 25 h, ● 40 h, de los aleados (a) Al-10%Si, (b) Al-30%Si.

Para el aleado Al-10%Si (Figura 13a) la impedancia muestra valores superiores para bajos tiempos de molienda que para tiempos cuando la aleación está consolidada. Un comportamiento totalmente anómalo es reportado para 5 horas de molienda y bajas frecuencias, el cual se regulariza por encima de los 1000 Hz, cuando todas las curvas muestran una tendencia a crecer. El comportamiento mostrado en la Figura 13b también es reproducido para aleaciones más cargadas en Si, es decir mayor Z para mayor tiempo de molienda. Esta diferencia de comportamiento la atribuimos a la marcada diferencia en la microestructura en los aleados hipo-eutético e hiper-eutético, como se evidenció en el estudio microscópico y análisis EDAX para las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si sinterizadas. En la Figura 14 mostramos la variación de la impedancia en función del tiempo de molienda para tres frecuencias diferentes y diferentes concentraciones de Si. Corroborando dicha grafica el marcado efecto de la microestructura sobre la impedancia. La espectroscopia de impedancia también suministra elementos para dilucidar este comportamiento que en principio a través de gráficos Zimag vs Zreal (Grafico de Bode) sugiere una predominancia, en el caso hipo-eutético, de la contribución de granos sobre la contribución de sus contornos, tal efecto

invirtiéndose en las aleaciones hiper-eutéticas. Un trabajo detallado al respecto será pronto publicado por los autores. La parte real de la impedancia $|Z| \cos \varphi$, siendo φ la fase entre la intensidad y el voltaje aplicado suministra información de la resistencia eléctrica del material, de cuyo valor con un adecuado factor geométrico de la muestra permite obtener la resistividad eléctrica. Una similitud cualitativa de la resistividad con los gráficos mostrados en Figura 12 es obtenida. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos. Los valores de resistividad reflejan el carácter doble fase de nuestra aleación, estando los mismos dentro de los límites establecidos en las referencias [49, 50] para composites de dos fases isotrópicas. La resistividad eléctrica se incrementa en la medida que la concentración de Si aumenta, pasando el aleado de ser un conductor metálico cuando la concentración de Si es 10% a un muy pobre conductor para aleaciones cargadas en Si.

Tabla 5. Valores de resistividad deducidos de la parte real de la impedancia. Los valores de $\rho_{\min}$ y $\rho_{\max}$ son obtenidos considerando un compuesto isotrópico de dos fases [49].

C_{Si}	C_{Al}	$\rho_{\min}$ ($\mu\Omega cm$)	$\rho_{\max}$ ($\mu\Omega cm$)	ρ_{5h} ($\mu\Omega cm$)	ρ_{40h} ($\mu\Omega cm$)
0,1	0,9	2,3031	231,8657	38,283	5,840
0,3	0,7	2,96029	691,4511	7,186	258,63
0,5	0,5	4,14227	1151,0365	10,078	473,185
0,7	0,3	6,8955	1610,6219	-	1627,51

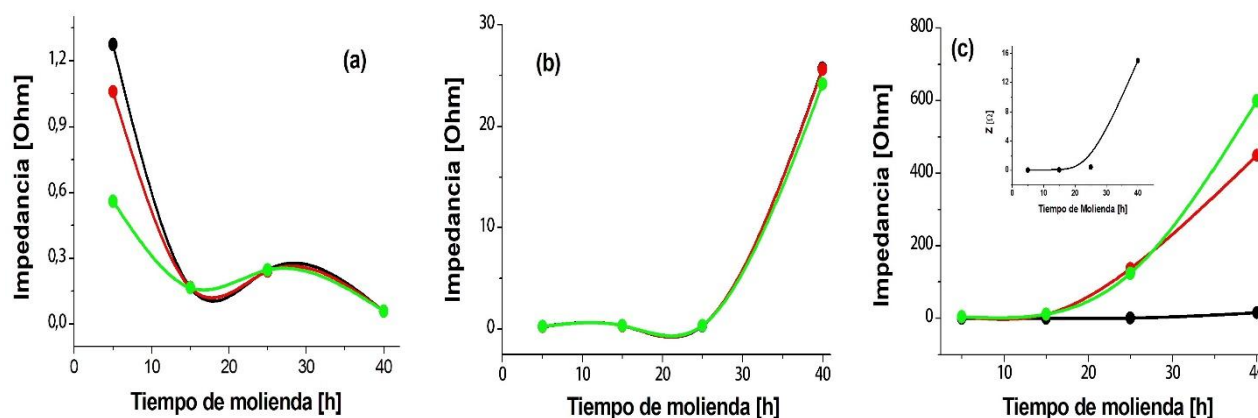


Figura 14. Variación de la impedancia en función del tiempo de molienda, para tres frecuencias diferentes. ● 10 Hz, ● 100 Hz, ● 1000 Hz y concentraciones de Si (a) 10% Si, (b) 30% Si (c) 50% Si. En el recuadro insertado en la parte (c) se amplía el comportamiento de Z a frecuencias de 10 Hz.

Finalmente, en un intento de concatenar los resultados obtenidos y relacionarlos entre sí, debemos destacar en primer lugar el rol que juegan los parámetros de síntesis (formas y tamaño de los polvos, tipo de molino, frecuencia de giro, relación bola-masa) en la calidad de las muestras. En nuestro caso se trabajó sobre 16 muestras diferentes, cuatro por cada aleación, con resultados de DRX reproducibles. El comportamiento bifásico del sistema Al-Si para las concentraciones de Si analizadas fue confirmado. El análisis de los patrones de difracción y parámetros derivados, tales como parámetros de red, tamaño de cristalitas y deformación relativa, reflejan que el incremento de la concentración de Si desde la zona hipo-eutéctica a la hiper-eutéctica introducen cambios importantes en la microestructura, debido a la resistencia creciente con la concentración del Si a ser deformado. De allí que en la medida que la concentración de Si se incrementa se requiere más tiempo de molienda para consolidar dichas

aleaciones. Si bien los estudios de MEB y EDAX se hacen sobre muestras comprimidas y sinterizadas, ellas confirman la presencia de partículas más gruesas en la medida que la concentración de Si aumenta y sobre todo ponen en evidencia la presencia de elementos controladores a este nivel de la capacidad de difundir del Si. Efecto este necesario para evitar la formación de bloque de Si puro, muy perjudicial para las propiedades mecánicas de esta aleación. Esto es confirmado por las medidas de calorimetría, donde evidenciamos un apartamiento importante de la temperatura eutéctica y que nos lleva a predecir la existencia de reacciones, otras que la eutéctica, generalmente única en aleaciones de Al-Si preparadas por *casting*. El efecto de la molienda, con sus defectos e impurezas confirmadas en los estudios de DRX, MEB y EDX muestran un efecto similar a los modificadores introducidos en las aleaciones Al-Si con la intención de controlar la dinámica del Si en la matriz de Al y así evitar el crecimiento exagerado

de los bloques de Si puro. La posibilidad de evaluar parámetros termodinámicos sobre la cinética en torno a la temperatura eutéctica es presentada, resaltando como la entalpía de las reacciones es afectada por condición química y microestructural de la aleación, en concordancia con los resultados presentados en el desarrollo del trabajo. El uso de la impedancia como técnica de caracterización complementa los resultados obtenidos por otras técnicas y se muestra altamente sensible al estado microestructural del sistema Al-Si. En este campo debemos seguir trabajando a fin de proponer modelos capaces de explotar esta relación. La resistividad eléctrica deducida de estas medidas mostró un valor fluctuante con la concentración de Si a 5 horas de molienda, confirmando la no consolidación de la aleación, mientras que, a 40 horas de molienda, la resistividad se muestra creciente reafirmando el carácter bifásico, mostrado por otras técnicas y la transición de comportamiento conductor para aleaciones con baja concentración de Si a semiconductor para concentraciones elevadas de Si.

4. CONCLUSIONES

En este estudio, mediante aleado mecánico de alta energía, aleaciones de Al-Si con cuatro concentraciones de silicio (10, 30, 50 y 70% peso) sintetizadas a diferentes tiempos de molienda y evaluadas por diferentes técnicas de caracterización. Siendo los resultados más importantes obtenidos en esta investigación los siguientes:

La concentración de Si con el tiempo de molienda generó sobre las aleaciones Al-x%Si efectos bien definidos a nivel de microestructura, analizados a través de perfiles de difracción mediante el software Match!3: Solo las fases Al- α y Si- δ fueron detectados por los rayos X cuya variación de sus parámetros de red a_{Al} y a_{Si} que fueron calculadas de las difracciones de mayor intensidad (1 1 1), las distancias interplanares d_{hkl} medidas experimentalmente y el ancho de la altura media (FMHL) $_{khi}$ de Al y de Si, para cada concentración de Si, mostraron comportamientos propios de la diferencia estructural de la zona hipo-eutéctica e hiper-eutéctica reportadas en el diagrama de fases del sistema Al-Si. Por su parte, el tamaño de los cristallitos (D) decreció en la medida que el tiempo de molienda se incrementaba, indistintamente de la concentración de Si, hasta un valor final entre 25 a 30 nm a 40 horas de molienda, calculado mediante

la ecuación no lineal de Williamson-Hall; La deformación relativa (ϵ) generada por el estrés de la red, para concentraciones de Si hiper eutéctica se incrementó con la concentración de Si con tendencia a crecer para tiempos de molienda mayores de 40 horas.

La densidad absoluta y relativa en los compactados verdes disminuyen al aumentar la concentración de Si, lo cual era de esperar debido a la menor densidad del Si. Nuestros valores de densidad en verde reflejan un alejamiento importante de los valores teóricos, lo que explica la creciente resistencia a la compactación en la medida que mayor cantidad de Si está presente en la muestra. Las muestras compactadas sinterizadas presentan, respecto a los compactados verdes, valores de densidad ligeramente inferiores para los aleados menos cargados en Si y superiores para los aleados más cargados. Dos aspectos influyen en este comportamiento: la microestructura diferente de los aleados hipo-eutéctico, eutéctico e hiper-eutéctico y la capacidad difusiva del Si en Al que tiende a la formación de granos gruesos que contrarresta el crecimiento de densidad por la reducción de poros durante el sinterizado.

De la información aportada por las micrografías de MEB en modo de electrones secundario con magnificaciones de 700x y 40 000x de los compactos verdes y sinterizados hipo e hiper-eutéctico, y de los análisis puntuales de energía dispersiva se evaluaron los cambios producidos en la microestructura con el aumento de la cantidad de Si encontrándose que la muestra con 10% Si logro consolidarse a las 40 horas de molienda con bajos niveles de óxidos, mientras que la muestra con mayor carga de Si presentó altos niveles de óxido no alcanzando consolidarse.

El estudio calorimétrico de los polvos aleados evidencia una única reacción endotérmica, cuya deconvolución generó varias reacciones asociadas, lo cual nos permitió identificar la temperatura eutéctica de transición para cada uno de los aleados sintetizados en: 579,61 °C (10% Si), 579,80 °C (30% Si) y 567,53 °C (70% Si). El análisis cinético a partir de las medidas de DCS permitió evaluar el triplete cinético $F(\alpha)$, Q , K_0 . Se evidencia, salvo pocas excepciones, que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si en el aleado es mayor. Los bajos valores de entalpía

reportados en este trabajo para las aleaciones con mayor concentración de Si se deben a la no consolidación de dichas aleaciones en el tiempo de molienda usado y a la presencia principalmente de altos niveles de oxígeno en dichos aleados.

La espectroscopía de impedancia se presenta como una herramienta de caracterización importante en estas aleaciones de dos fases. La diferencia de comportamiento, observado en los espectrogramas de impedancia vs frecuencia a varios tiempos de molienda de la aleación Al-10%Si y de la aleación Al-30%Si, puede atribuirse a la marcada diferencia en la microestructura de los aleados hipo-eutéctico e hiper-eutéctico. Los valores de resistividad obtenidos a partir de esta técnica se incrementan en la medida que la concentración de Si aumenta, pasando el aleado de ser un conductor metálico cuando la concentración de Si es 10% a un conductor limitado para aleaciones cargadas de Si. Los valores de resistividad eléctrica reportados en este trabajo están enmarcados entre los valores límites establecidos para compósitos de dos fases isotrópicas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud a todas las instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo. En primer lugar, a la Universidad de Oriente (Grupo de Física de Metales GFM-UDO y al IIBCA-UDO) y en segundo lugar al IVIC (Laboratorio de Medidas Eléctrica en Materiales), quienes a pesar de la situación crítica del país prestaron su mejor aporte para la culminación del trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Warmuzek Malgorzata, (ed). Aluminum-Silicon Casting Alloys: An Atlas of Microfractographs. ASM International, 2004.
- [2]. Murray JL, Mcalister AJ. Bull. The Al-Si (Aluminum-Silicon) System. Bulletin of alloy phase diagrams, 1984; 5 (1): 74-84.
- [3]. Vander Voort George, Asensio-Lozano Juan. Microscopy and Microanalysis, 2009; 15 (S2): 60-61.
- [4]. Chirita G, Stefanescu I, Soares D, Silva FS. Materials & Design, 2009; 30 (5): 1575-1580.
- [5]. Immanuel RJ, Panigrahi SK. Materials Science and Engineering: A, 2015; 640: 424-435.
- [6]. Nikanorov SP, Volkov MP, Gurin VN, Burenkov YA, Derkachenko LI, Kardashev BK, Regel LL, Wilcox WR. Materials Science Engineering: A, 2005; 390 (1-2): 63-69.
- [7]. Kang WK, Yilmaz F, Kim HS, Koo JM, Hong SJ. Journal of Alloys and Compounds, 2012; 536: S45-S49.
- [8]. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001; 46 (1-2): 1-184.
- [9]. Soni PR. Mechanical alloying: Fundamentals and Applications. Cambridge Int Science Publishing, 2000.
- [10]. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker, EE. UU, 2004: 59-78.
- [11]. Huang X, Lang L, Wang G, Aexandrov S. Advances in Materials Science and Engineering, 2018; 2018: 1-7.
- [12]. Suñol Martínez JJ, Fort J. Materials developed by mechanical alloying and melt spinning. International Review of Physics, 2008; 2 (1): 31-35.
- [13]. Ramezani M, Neitzert T. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012; 55 (2): 790-798.
- [14]. Kalhapure MG, Dighe PM. International Journal of Science and Research (IJSR), 2015; 4 (6): 38-40.
- [15]. Rana RS, Purohit R, Das S. International Journal of Scientific and Research Publication, 2012; 2 (6): 1-7.
- [16]. Shih JH, Wu JY, Lavernia EJ. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993; 29 (1): 31-36.
- [17]. Dayani D, Shokuhfar A, Vaezi M, Jafarpour RS, Hosseinpour S. Metals, 2017; 7 (9): 332: 1-9.
- [18]. Chattopadhyay K, Wang XM, Aoki K, Masumoto T. Journal of Alloys and Compounds, 1996; 232 (1-2): 224-231.
- [19]. Gaffet E, Faudot F, Harmelin M. Materials Science and Engineering: A, 1991; 149 (1): 85-94.
- [20]. Gaffet E, Harmelin M. Journal of the Less Common Metals, 1990; 157 (2): 201-222.
- [21]. Shen TD, Koch CC, McCormick TL, Nemanich RJ, Huang JY, Huang JG. Journal of Materials Research, 1995; 10 (1): 139-148.
- [22]. Wang F, Wang YP. Key Engineering Materials, 2011; 479: 54-61.
- [23]. Cai Z, Zhang C, Wang R, Peng C, Qiu K, Feng Y. Materials and Design. 2015; 87: 996-1002.
- [24]. Velasquez L, Luiggi N. Síntesis y caracterización de la aleación Al-20%Si preparadas por aleado mecánico, enviado para publicación (2019).
- [25]. Luiggi NJ, Valera M. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2017; 37 (2): 160-178.
- [26]. Neopaney HK, Chakraborty. Journal of

- Mechanical and Civil Engineering, 2014; 11 (5): 54-63.
- [27]. Crystal Impact
<https://www.crystalimpact.de/match>.
- [28]. Bendijk A, Delhez R, Katgerman L, De Keijser TH, Mittemeijer EJ, Van Der Pers NM. Journal of Materials Science, 1980; 15 (11): 2803-2810.
- [29]. Milligan J, Vintila R, Brochu M. Materials Science and Engineering A, 2009; 508 (1-2): 43-49.
- [30]. Williamson GK, Hall WH. Acta Metallurgica. 1953; 1 (1): 22-31.
- [31]. Azabou M, Khitouni M, Kolsi A. Materials Characterization, 2009; 60 (6): 499-505.
- [32]. Kang N, Coddet P, Liao H, Baur T, Coddet C. Applied Surface Science, 2016; 378: 142-149.
- [33]. Perejón A, Sánchez-Jiménez PE, Criado JM, Pérez-Maqueda LA. The Journal of Physical Chemistry B, 2011; 115 (8): 1780-1791.
- [34]. Soni R, Sharma M, Ali S. Journal of Basic and Applied Engineering Research, 2016; 3 (7): 569-572.
- [35]. Ma P, Jia Y, Prashanth KG, Yu Z, Li C, Zhao J, Yang S, Huang L. Journal Materials Research, 2017; 32 (11): 2210-2217.
- [36]. Shankar S, Riddle YW, Makhoul MM. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004; 35(9): 3038-3043.
- [37]. Cao F, Jia Y, Prashanth KG, Ma P, Liu J, Scudino S, Sun J. Materials & Design, 2015; 74: 150-156.
- [38]. Wu HC. Thermodynamic calculation of partial phase diagram of Al-Si alloy at high pressure, 1992.
- [39]. Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley KK. Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloy. National Standard Reference Data System, 1973.
- [40]. Aker A, Kaya H. International Journal of Cast Metals Research, 2017; 30 (5): 293-300.
- [41]. Aker A, Kaya H. Materials Research, 2016; 19 (1): 243-251.
- [42]. Höhne GWH, Hemminger W, Flammersheim H-J. Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.
- [43]. Sesták J. Science of Heat and Thermophysical Studies: A Generalized Approach to Thermal Analysis. Elsevier, 2005.
- [44]. Sesták J. J. Journal of Minerals and Metallurgy Sect B-Metallurgy, 2011: 229-239.
- [45]. Barsoukov E, Macdonald JR, (eds). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, 2018.
- [46]. Cosarinsky G, Fava J, Ruch M, Bonomi A. Ma. Procedia Materials Science, 2015; 9: 156-162.
- [47]. Azam A, Ahmed AS, Chaman M, Naqvi AH.. Journal of Applied Physics, 2010; 108 (9): 094329.
- [48]. Lanfredi S, Génova DH, Brito IA, Lima AR, Nobre MA. Journal of Solid State Chemistry, 2011; 184 (5): 990-1000.
- [49]. Hale D.K.. Journal of Materials Science, 1976; 11(11): 2105-2141.
- [50]. Miller MN. Journal of Mathematical Physics, 1969; 10(11); 2005-2013.

SYNTHESIS, X-RAY DIFFRACTION AND MAGNETIC MEASUREMENTS OF $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{InS}_4$ ALLOYS: SUPERCONDUCTOR BEHAVIOR OF $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$

Pedro Grima-Gallardo^{1,2,3*}, Gerzon Ernesto Delgado⁴, Eduardo Pérez-Cappé⁵, Jennifer Ann Aitken⁶ and Dybia Prakash Rai⁷.

1: Centro de Estudios en Semiconductores (CES). Dpto. Física, Fac. Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida, Venezuela.

2: Centro Nacional de Tecnologías Ópticas (CNTO). Mérida. Venezuela.

3: Centro de Investigaciones de Astronomía (CIDA). Mérida. Venezuela.

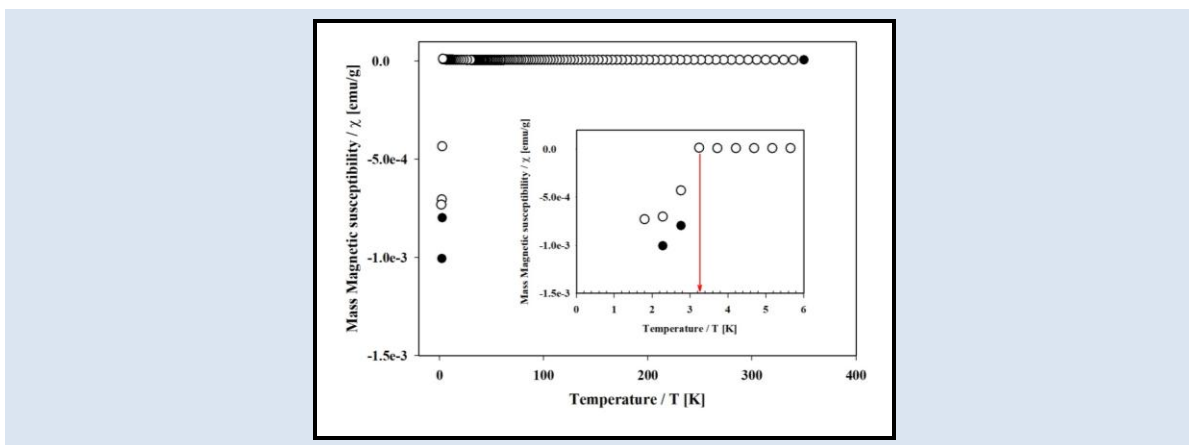
4: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

5: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Vedado, Cuba.

6: Department of Chemistry and Biochemistry, Duquesne University, Pittsburgh, USA,

7: Department of Physics, Pachhunga University College, Aizawl, India-796001.

*e-mail: peg1952@gmail.com



ABSTRACT

Polycrystalline samples of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ alloys were prepared by the melt and anneal method. The products were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) techniques. From XRD it was found that both alloys, $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$, are composed by two orthorhombic phases. In the case of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, the crystal structure of the main phase has been refining (Rietveld method) as $Pmn2_1$ (N 31) with lattice parameters $a=8.100(1)$ Å, $b=7.116(8)$ Å and $c=6.391(6)$ Å; for $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$, the lattice parameters of the two phases were indexed (DICVOL 06). With respect to the magnetic behavior, $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ is a superconductor with $T_c=3.2$ K whereas $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ is a high temperature ($T_c \sim 380$ K) weak ferromagnetic with abnormal temperature dependence of the coercive field.

Keywords: Alloys, $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$, X-Ray diffraction, SQUID, superconductivity, ferromagnetism.

SINTESIS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MEDIDAS MAGNETICAS DE ALEACIONES DE $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{InS}_4$: COMPORTAMIENTO SUPERCONDUCTOR DE $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$

RESUMEN

Las muestras policristalinas de las aleaciones $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ y $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ se prepararon mediante el método de fusión y recocido. Los productos se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y dispositivo de interferencia cuántica superconductora (DIQUS). De los resultados de DRX se encontró que ambas aleaciones, $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ y $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$, están compuestas por dos fases ortorrómbicas. En el caso de $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, utilizando el método de refinamiento Rietveld, se pudo determinar que la estructura cristalina de la fase principal pertenece al grupo espacial $Pmn2_1$ (N 31), con parámetros de la red $a=8.100(1)$ Å, $b=7.116(8)$ Å and $c=6.391(6)$ Å; para $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$, se indexaron los parámetros de las redes de ambas fases (principal y secundaria). Con respecto al comportamiento magnético, $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ es superconductor con $T_c=3.2$ K, mientras que $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ es un ferromagnético débil con $T_c \sim 380$ K con un comportamiento anómalo del campo coercitivo con la temperatura.

Palabras Claves: Aleaciones, $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$, difracción de rayos X, DIQUS, superconductividad, ferromagnetismo.

1. INTRODUCTION

Diluted magnetic semiconductors (DMS) have been largely investigated due to their magnetic properties arising from the presence of magnetic ions in the atomic lattice [1]. The DMS compounds generally are obtained from solid solutions between semiconductors which contain one or more magnetic atoms 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 are maintained [2-3].

In the case of I-II₂-III-VI₄ compounds they belong to the (I-III-VI₂)_{1-x}(II-VI)_x alloys family with $x=2/3$ (see Figure 1). In the early stage of the investigation on these compounds, Zn and Cd were often used as II-Type atom for the substitution of an I-III pair of atoms. In the classic book of Shay & Wernick [4] there is a list of twenty compounds with the disordered cubic zincblende or hexagonal wurtzite crystal structures. More recently, it was found that CuFe₂(Al,Ga,In)Se₄ [5-6], CuTa₂InTe₄ [7] and AgFe₂GaTe₄ [8] crystallize in the stannite structure, with tetragonal space group $I\bar{4}2m$ (N 122) whereas AgCd₂GaS₄ [9] and AgCd₂GaSe₄ [10] have been reported with an hexagonal wurtz-stannite structure, orthorhombic space group $Pmn2_1$ (N 31).

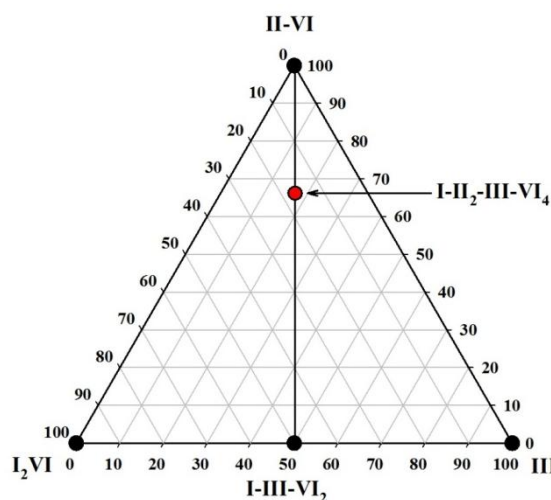


Figure 1. Ternary representation of the I-II₂-III-VI₄ compounds as members of the more general (I-III-VI₂)_{1-x}(II-VI)_x alloys family with $x=2/3$.

Due to the great variety of possible combinations (I: Cu, Ag; II: Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni; III: Al, Ga, In; VI: S, Se, Te), these quaternary diamond-like

materials can be useful for applications such as tunable semiconductors [11], photovoltaics [12], spintronics [13], non-linear optics [14] and thermoelectrics [15].

In this work we report the preparation, lattice parameters and magnetic behavior of CuCo₂InS₄ and CuNi₂InS₄.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Preparation of the samples

CuCo₂InS₄ and CuNi₂InS₄ samples were synthesized using the melt and anneal method [16]. Stoichiometric quantities of the elements with purity of 99.99% were charged in an evacuated synthetic silica glass ampoule that was previously subjected to pyrolysis in order to avoid the reaction of the starting materials with silica glass. Then, the ampoule was sealed under vacuum (10⁻³ Torr) and the fusion process was carried out inside a furnace (vertical position) heated up to 1500 K at a rate of 20 K/h with a stop of 48 h at 388 K (melting temperature of S) in order to maximize the formation of binary species at low temperature and minimize the presence of unreacted S 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 (1500 K) 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 20 K/h, until 873 K. 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 10 K/h. The obtained ingots were bright gray color and homogeneous to the eye.

2.2 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 $K\alpha$ radiation with an average wavelength of 1.51187 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 10 to 100° 2 θ with a step of 0.008° and a scan speed of 0.0106°/s in the case of CuNi₂InS₄; for CuCo₂InS₄ the scan range was 10 to 100° 2 θ with the same step and scan speed that for CuNi₂InS₄.

2.3 SQUID

DC measurements were performed on a Quantum Design SQUID magnetometer equipped with a superconducting magnet able to produce fields up to 8 x 10⁴ 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 2-400 K. ZFC consist 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 300 K.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figures 2 and 3, the experimental diffraction patterns for CuCo₂InS₄ and CuNi₂InS₄ were displayed, respectively. The analysis of the diffraction patterns with software DICVOL06 [17] (see Tables 1 and 2) indicates that both alloys are composed by two phases which had been indexed in the orthorhombic system. The lattice parameters of CuCo₂InS₄ phase I, $a = 8.090 \pm 0.003$ Å; $b = 7.117 \pm 0.002$ Å; $c = 6.336 \pm 0.002$ Å, are close to those obtained for AgCd₂GaS₄: $a = 8.1460(4)$ Å, $b = 6.8989(4)$ Å, $c = 6.5932(5)$ Å [18] and Cu₂MnGeSe₄: $a = 7.977$ Å, $b = 6.854$ Å, $c = 6.552$

Å [19] which crystallize in the orthorhombic structure, space group $Pmn2_1$ (N 31), suggesting that phase I belongs to the same space group. With respect to CuCo₂InS₄ phase II and CuNi₂InS₄ phases I and II, no analogous orthorhombic phases were found when using ICSD lattice parameters database [20] or when a search was made on Cu-S, In-S and Ni-S binaries in the Inorganic Material Database (AtomWork) [21].

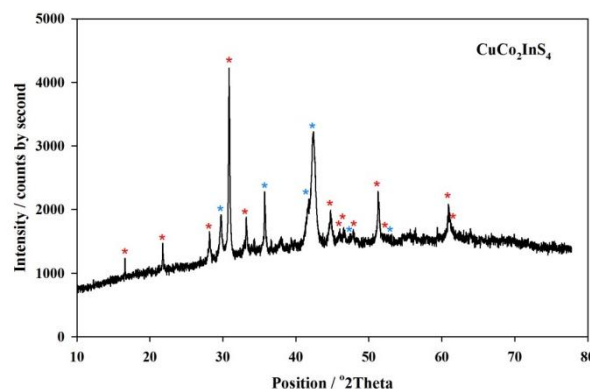


Figure 2. X-ray diffraction pattern of CuCo₂InS₄. Two phases were identified: phase I is denoted by red asterisks whereas phase II by blue asterisks.

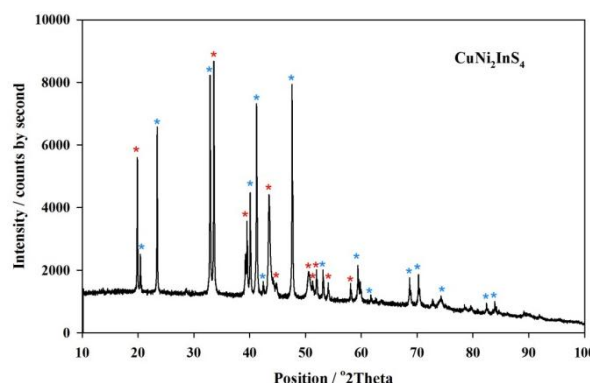


Figure 3. X-ray diffraction pattern of CuNi₂InS₄. Two phases were identified: phase I is denoted by red asterisks whereas phase II by blue asterisks.

Table 1. Indexation Table for $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, Phase I: Orthorhombic system. Lattice parameters: $a = 8.090 \pm 0.003 \text{ \AA}$; $b = 7.117 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $c = 6.336 \pm 0.002 \text{ \AA}$

	<i>hkl</i>	$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{cal}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{obs}} - d_{\text{cal}} [\text{\AA}]$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$	<i>Dif. 2θ</i>
1	110	5.34185	5.34371	-0.00185	16.582	16.576	+0.006
2	111	4.07785	4.08494	-0.00709	21.777	21.739	+0.038
3	002	3.16591	3.16811	+0.00220	28.164	28.144	+0.020
4	012	2.89520	2.89431	+0.00089	30.860	30.870	-0.010
5	121		2.89699	-0.00179		30.840	+0.020
6	300	2.69700	2.69678	+0.00022	33.191	33.194	-0.003
7	400	2.02256	2.02259	-0.00002	44.773	44.773	+0.000
8	312	1.97395	1.97305	+0.00090	45.938	45.960	-0.022
9	231	1.94767	1.94736	+0.00031	46.594	46.602	-0.008
10	032	1.90011	1.89897	+0.00114	47.832	47.863	-0.031
11	040	1.77857	1.77928	-0.00072	51.329	51.307	+0.022
12	322		1.77863	-0.00007		51.327	+0.002
13	140	1.73732	1.73775	-0.00044	52.640	52.626	+0.014
14	114	1.51898	1.51873	+0.00024	60.944	60.955	-0.011
15	323	1.50597	1.50646	-0.00048	61.527	61.505	+0.022

Figures of merit: $M(13) = 19.0$; $F(13) = 10.4$ (0.0143, 87)Phase II: Orthorhombic system. Lattice parameters: $a = 9.017 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $b = 5.364 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $c = 3.659 \pm 0.002 \text{ \AA}$

	<i>hkl</i>	$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{cal}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{obs}} - d_{\text{cal}} [\text{\AA}]$	$2\theta_{\text{cal}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	<i>Dif. 2θ</i>
1	300	3.00618	3.00583	+0.00035	29.694	29.697	-0.003
2	211	2.51028	2.51068	-0.00040	35.740	35.734	+0.006
3	021	2.16359	2.16310	+0.00048	41.713	41.723	-0.010
4	311	2.13159	2.13137	+0.00022	42.369	42.374	-0.005
5	401	1.91939	1.91932	+0.00007	47.322	47.324	-0.002
6	321	1.75539	1.75574	-0.00034	52.057	52.046	+0.011

Figures of merit: $M(6) = 86.3$; $F(6) = 31.8$ (0.0061, 31)

Table 2. Indexation Table for CuNi₂InS₄. Phase I: Orthorhombic system. Lattice parameters: $a = 10.807 \pm 0.003$; $b = 9.778 \pm 0.004$; $c = 3.180 \pm 0.002$

	<i>hkl</i>	d_{obs} [Å]	d_{cal} [Å]	$d_{obs} - d_{cal}$ [Å]	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	Dif. 2θ
1	120	4.45627	4.45420	+0.00207	19.908	19.917	-0.009
2	021	2.66510	2.66540	-0.00029	33.600	33.596	+0.004
3	031	2.27706	2.27590	+0.00116	39.545	39.566	-0.021
4	430	2.07839	2.07996	-0.00157	43.508	43.473	+0.035
5	411	2.01501	2.01462	+0.00039	44.950	44.959	-0.009
6	530	1.80167	1.80125	+0.00042	50.624	50.637	-0.013
	600		1.80111	+0.00056		50.641	-0.017
7	501	1.78681	1.78745	-0.00064	51.075	51.055	+0.020
8	601	1.77226	1.77130	+0.00096	51.525	51.555	-0.030
9	511	1.75797	1.75831	-0.00034	51.975	51.964	+0.011
10	620	1.69016	1.69006	+0.00010	54.227	54.231	-0.004
11	450	1.58411	1.58409	+0.00002	58.191	58.192	-0.001

Figures of merit: M(11) = 19.5; F(11) = 11.2 (0.0141, 70)

Phase II: Orthorhombic system. Lattice parameters: $a = 12.658 \pm 0.003$; $b = 11.944 \pm 0.002$; $c = 5.430 \pm 0.001$

	<i>hkl</i>	d_{obs} [Å]	d_{cal} [Å]	$d_{obs} - d_{cal}$ [Å]	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	Dif. 2θ
1	220	4.33958	4.34344	-0.00387	20.449	20.431	+0.018
2	130	3.79520	3.79776	-0.00256	23.421	23.405	+0.016
3	002	2.71645	2.71487	-0.00021	32.969	32.966	+0.003
4	222	2.30223	2.30215	+0.00008	39.095	39.096	-0.001
5	032	2.24280	2.24299	-0.00019	40.175	40.171	+0.004
	312		2.24247	+0.00032		40.181	-0.006
6	051	2.18649	2.18647	+0.00002	41.256	41.256	0.000
7	322	2.13299	2.13254	+0.00045	42.340	42.349	-0.009
8	450	1.90687	1.90651	+0.00036	47.652	47.661	-0.009
9	213	1.72196	1.72197	-0.00001	53.146	53.146	0.000
	640		1.72297	-0.00101		53.112	+0.034
10	262	1.55562	1.55603	-0.00041	59.362	59.345	+0.017
11	470	1.50208	1.50182	+0.00025	61.704	61.716	-0.012

12	353	1.36506	1.36500	+0.00005	68.707	68.710	-0.003
	613		1.36466	+0.00040		68.730	-0.023
13	623	1.33833	1.33869	-0.00037	70.279	70.257	+0.022
	760		1.33846	-0.00013		70.271	+0.008
14	363	1.27646	1.27639	+0.00007	74.237	74.242	-0.005
15	823	1.16815	1.16820	-0.00005	82.511	82.506	+0.005
16	083	1.15173	1.15169	+0.00004	83.952	83.956	-0.004
	780		1.15126	0.00047		83.994	-0.042
	942		1.15210	-0.00037		83.919	+0.033

Figures of merit: $M(16) = 14.0$; $F(16) = 6.1$ (0.0072, 368)

For the alloy $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, Rietveld refinement method was used in order to verify the previous analysis; results are showed in Figures 4 to 6 and Tables 3 and 4.

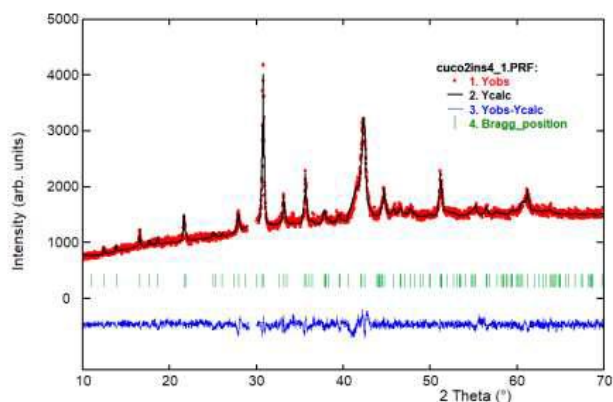


Figure 4. Final Rietveld plot showing the observed calculated and difference pattern for the $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ compound. The Bragg reflections are indicated by vertical bars. The peak in $2\theta=29.697^\circ$, was omitted for carried out the refinement

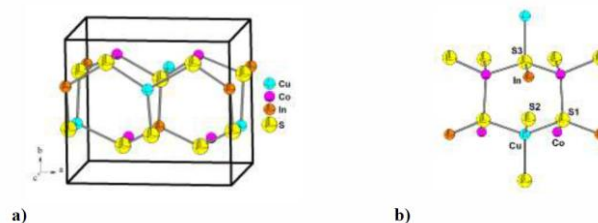


Figure 5. a) Unit cell diagram of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ viewed in the ba plane and b) tetrahedral environment of the cation and anions in the crystal structure

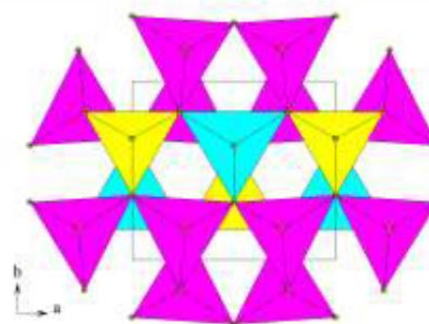


Figure 6. Crystal structure unit cell projection of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ showing the tetrahedral array of cation-anion elements CuS_4 (cyan), CoS_4 (purple) and InS_4 (yellow).

Table 3. Results of Rietveld refinement for CuCo₂InS₄

Molecular formula	CuCo ₂ InS ₄	D_{cal}	3.83 (g/cm ³)
Molecular weight	424.5 (g/mol)	Z	2
Crystal system	Orthorhombic	Peak-shape profile	Pseudo-Voigt
Space group	$Pmn2_1$ (N° 31)		
a	8.100(1) Å	R_{exp}	2.7%
b	7.116(8) Å	R_p	3.3%
c	6.391(6) Å	R_{wp}	4.6%
V	368.4(5) Å ³	S	2.9

$$R_{exp} = 100 [(N-P+C) / \sum w(y_{obs}^2)]^{1/2}; R_p = 100 \sum |y_{obs} - y_{calc}| / \sum |y_{obs}|; R_{wp} = 100 [\sum w|y_{obs} - y_{calc}|^2 / \sum w|y_{obs}|^2]^{1/2}; S = [R_{wp} / R_{exp}]$$

N-P+C is the number of degrees of freedom

Table 4. Atomic coordinates, occupancy factors, isotropic temperature factor and bond distances (Å) for CuCo₂InS₄

Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	foc	B (Å ²)
Cu	+1	2a	0	0.335(5)	0.505(6)	1	0.9(7)
Co	+2	4b	0.251(5)	0.825(6)	0.510(6)	1	0.9(7)
In	+4	2a	½	0.324(5)	0.505(6)	1	0.9(7)
S1	-2	4b	0.265(5)	0.173(5)	0.395(5)	1	0.9(7)
S2	-2	2a	0	0.676(6)	0.360(5)	1	0.9(7)
S3	-2	2a	½	0.634(6)	0.395(5)	1	0.9(7)
Cu-S1		2.54(4)	Co-S1 ⁱⁱⁱ	2.59(6)	In-S1		2.30(4)
Cu-S1 ⁱ		2.54(4)	Co-S1 ⁱⁱ	2.46(5)	In-S1 ^{iv}		2.30(4)
Cu-S2		2.60(6)	Co-S2	2.49(5)	In-S1 ⁱⁱ		2.32(6)
Cu-S3 ⁱⁱ		2.50(5)	Co-S3	2.54(5)	In-S3		2.27(5)

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

From that crystal structure refinement, it can be confirmed that CuCo₂InS₄ crystallize in the wurtzite-stannite symmetry, space group $Pmn2_1$ (N 31). This structure can be described as a hexagonal, closest-packed array of sulfur anions with Cu⁺, Co²⁺ and In⁴⁺ occupying tetrahedral holes, and is characterized by a three-dimensional arrangement of slightly distorted CuS₄, CoS₄ and InS₄ tetrahedra connected by corners. All S atoms are surrounded by two Cu atoms, one Co and one In atom, and each cation is coordinated by 4 anions (please see Figures 5 and 6). The fitted lattice parameters $a=8.100(1)$ Å, $b=7.116(8)$ Å and $c=6.391(6)$ Å agrees well with $a = 8.090 \pm 0.003$ Å; $b = 7.117 \pm 0.002$ Å; $c = 6.336 \pm 0.002$ Å obtained from indexation.

Only one peak cannot be refined (at $2\Theta=29.697$) which surely becomes from a secondary or impurity phase.

With respect to the alloy CuNi₂InS₄, until now, we are not found a model that describes with acceptability the experimental diffraction pattern.

The mass magnetic susceptibility of CuCo₂InS₄ is show in Figure 7. The behavior is typical of a superconductor i.e. nearly zero magnetic susceptibility in the entire temperature range and an abrupt transition to diamagnetic behavior at low temperature. The critical temperature (T_c) is ~ 3.2 K as it can be seen in the inset of Fig. 7.

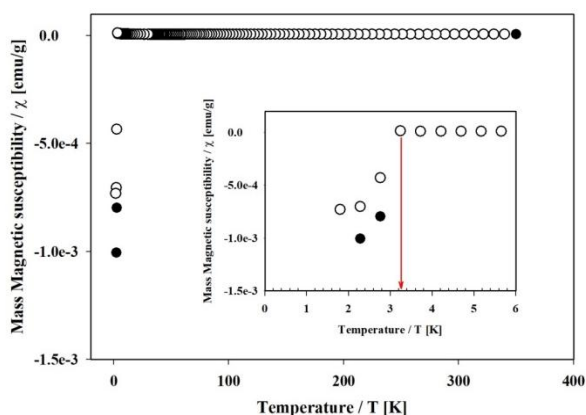


Figure 7. Mass magnetic susceptibility (χ) of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$. White circles: Zero Field Cooling (ZFC); black circles: Field Cooling (FC). The insert is a magnification of the low temperature range. The red arrow signals the critical temperature, T_c .

Superconductors can conduct electricity with no resistance below its critical temperature (T_c). One of the highest T_c has been observed in Cu-based high temperature superconductors (HTS) [22], 133 K at ambient pressure [23] and 164 K at high pressures [24]; however, the nature of the origin of superconductivity for these compounds has still not been explained. In contrast, the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theory establish that a favorable combination of high frequency phonons, strong electron-phonon coupling and high density of states is a guide to achieving superconductivity; effectively, it has been proposed that these conditions can be fulfilled for metallic hydrogen and covalent compounds dominated by hydrogen [25-26] but although calculations predict critical temperatures between 50 and 235 K for many hydrides [27] only a moderate $T_c \sim 17$ K has been observed experimentally [28]. In contrast, a $T_c = 203$ K has been obtained experimentally in H_2S at ~ 100 GPa [29].

In the case of chalcopyrite alloys, this is the second time that we observe superconductivity. Previously we reported a $T_c \sim 11$ K for the alloy CuNbInTe_3 [30] an alloy with monoclinic crystal structure where Te-atoms are tetra-coordinated and located in two planes in the unit cell, one at the top and one in the bottom of the monoclinic parallelepiped separated by a cation-plane at the center of the unit cell. This disposition is somewhat similar to that observed in HTS where a conducting layer interacts with a charge reservoir layer. In the case of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, we

observe two orthorhombic phases and at this stage of the investigation the attribution of the superconductor state to one of these phases would be only speculative; also, further scanning electron microscopy (SEM) measurements were desirable to discard the presence of segregation of elements or phases could be not observed in the diffraction patterns.

In Figure 8, mass magnetic susceptibility measurements on $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ are displayed. In this case we observe a weak ferromagnetic behavior with a critical temperature (the paramagnetic-ferromagnetic transition temperature) $T_c \sim 350$ K. At low temperature the curves show an exponential increase of the susceptibility which is due to the presence of a paramagnetic component superposed to the ferromagnetic one. Another feature is the hysteresis between zero field cooling (ZFC) and field cooling curves indicative of magnetic clusters formation.

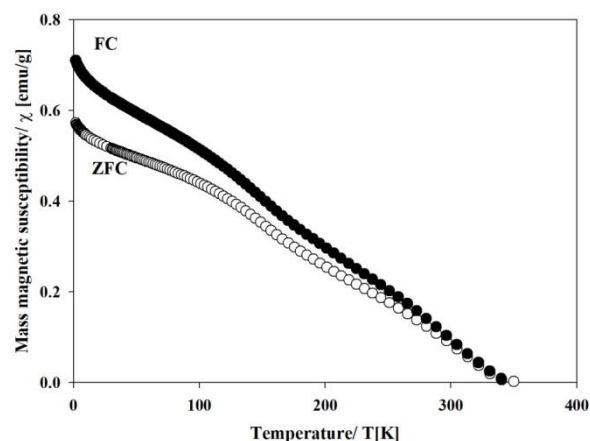


Figure 8. $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$: Mass magnetic susceptibility (χ). Black circles: field cooling (FC). White circles: zero field cooling (ZFC).

In Figure 9, the magnetization is measured as function of the applied magnetic field at $T = 1.8, 150, 200, 250$ and 300 K. From these curves, it can be obtained the magnetic saturation M_s , the magnetic remanence M_r and the coercitive field H_c . Following the temperature sequence of the curves it can be observed that: a) from $T = 1.8$ K to $T = 300$ K, the typical “S” shape of a ferromagnetic material tends to a right line typical of a paramagnetic; b) in the curve at $T = 1.8$ K, the magnetic saturation was not achieved even at 7×10^4 Oe because of the presence of a relative low paramagnetic component as it was

stated in the previous paragraph; and c) the remanent magnetization (M_r) decreases with temperature (please, see Figure 10) and takes the

zero value at $T \sim 380$ K in concordance with the magnetic susceptibility curve (Figure 8).

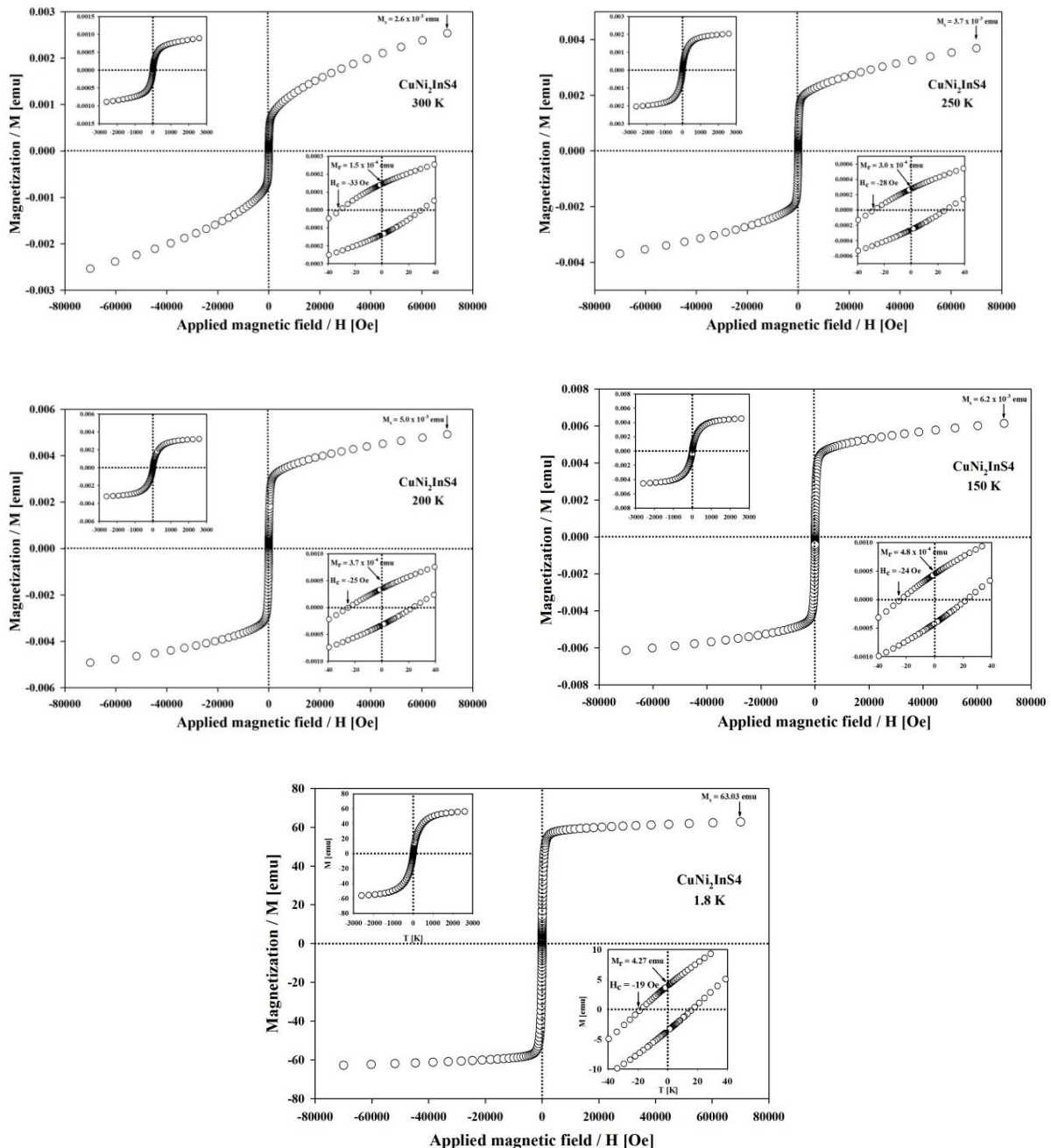


Figure 9. $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$: Magnetization (M) vs magnetic field (H) at temperatures of 1.8, 150, 200, 250 and 300 K. The insets are amplifications at low magnetic fields.

The dependence of the coercitive field (H_c) with temperature (T) is displayed in Figure 11. The red circles correspond to $+H_c$ whereas the black circles to $-H_c$. The relative shift of red and black circles indicates a deviation of the symmetry around $H=0$.

i.e. the hysteresis curve is leger displaced to the left side. However, the most interesting behavior of this curve is the positive coefficient of H_c with T . Permanent magnets with a positive coefficient of coercivity have gained intense research due to the

demand of the applications in the traction motors of hybrid and pure electric vehicles, microwave devices, and magnetic recording media, which need work under the varying temperature environment [31].

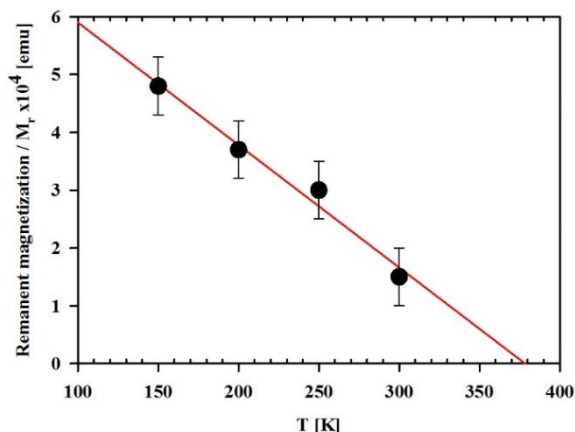


Figure 10. $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$: Remanent magnetization (M_r) vs temperature (T). The red line is a linear fit over the experimental points.

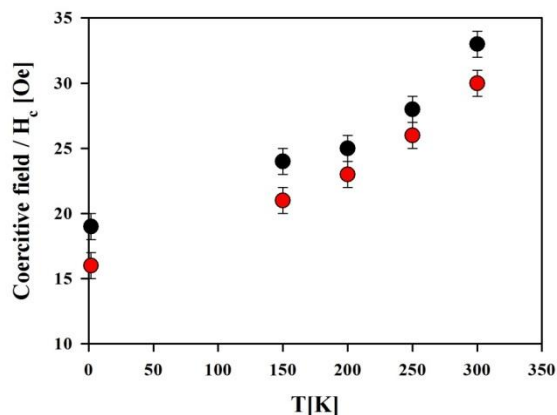


Figure 11. $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$: Absolute value of the coercive field (H_c) as a function of temperature (T). Black circles: $-H_c$; red circles: $+H_c$.

This abnormal temperature dependence of the coercive field has been observed previously in $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Co}_{0.695}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.025})_{7.2}$ alloys [31] and $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ powders [32], and it has been proposed that it is related to microstructure, cellular structure, especially controlled by the magnetic properties of cell boundary phase. In our case we speculate that it can be produced by the interaction of the two magnetic phases presented in the alloy. However, this conclusion must be confirmed by the study of other alloys of the system $(\text{CuInS}_2)_{1-x}(\text{NiS})_x$ with compositions close to $x=2/3$ (which is the

composition of $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$), magnetic measurements of H_c vs T, and also investigation of the microstructure by TEM analysis.

4. CONCLUSIONS

$\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ alloys were prepared and characterized by X-ray diffraction and magnetic susceptibility measurements. It was found that both alloys are composed by two orthorhombic phases. In the case of $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$, the main phase has lattice parameters very close to $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ and crystallizes in the orthorhombic structure, space group $Pmn2_1$ (N 31); for the secondary phase it cannot be possible obtain the space group because there are not enough experimental peaks. In the case of $\text{CuNi}_2\text{InS}_4$ the two phases have close lattice parameters which suggest the possibility of spinodal decomposition. From the magnetic measurements, it was found that $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ show superconductor behavior with $T_c = 3.2$ K and that $\text{CuCo}_2\text{InS}_4$ is a weak high temperature ferromagnet ($T_c \sim 380$ K) with abnormal temperature dependence of the coercive field.

5. REFERENCES

- [1]. Nikiforov KG. Prog. Crystal Growth Charac. Mater. 1999; 39: 1-104
- [2]. Parthé E, Wurtzite, Sphalerite Structures. In: Westbrook J.H. & Fleischer R.L. (Eds) Intermetallic compounds, principles and applications, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1995, Chap. 14.
- [3]. Delgado JM. Inst. Conf. Series 1998; 152: 45-50.
- [4]. Shay JL, Wernick JH. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Pergamon Press, Oxford, 1974, p.14.
- [5]. Delgado GE, Mora AJ, Grima-Gallardo P, Quintero MJ. Alloys and Comp. 2008; 454(1-2): 306-309.
- [6]. Delgado GE, Mora AJ, Grima-Gallardo P, Muñoz M, Durán S, Quintero M. Bull. Mater. Science. 2015; 38(4): 1061-1064.
- [7]. Delgado GE, Mora AJ, Grima-Gallardo P, Muñoz M, Durán S, Quintero M. Phys. B Cond. Matter. 2008; 403(18): 3228-3230.
- [8]. Delgado GE, Quintero E, Tovar R, Grima-Gallardo P, Quintero MJ. Alloys and Comp. 2014; 613: 143-145.
- [9]. Chykhrij SI, Parasayuk OV, Husak OA, Kadykalo EM. J. Alloys and Comp. 2000; 312(1-2): 189-195.
- [10]. Olekseyuk ID, Gulay LD, Parasayuk OV, Husak OA, Kadykalo EM. J. Alloys and Comp. 2002;

- 343(1-2): 125-129.
- [11]. Ford GM, Guo Q, Agrawal R, Hillhouse HW, Hugh W. Chemistry of Materials 2011; 23(10): 2626-2629.
- [12]. Guo Q, Ford GM, Yang WC, Walker BC, Stach EA, Hillhouse HW. J. American Chem. Soc. 2010; 132 (49): 17384-17386.
- [13]. Chambers SA, Yoo YK. MRS Bulletin 2003; 28: 706-710.
- [14]. Li Y, Fan W, Sun H, Cheng X, Li P, Zhao X. J. Phys. Cond. Matter. 2011; 23(22): 225401.
- [15]. Sevik C., Çağın T. Phys. Rev. 2010; B82(4): 045202.
- [16]. Grima-Gallardo P, Méndez L, Delgado GE, Cabrera H, Pérez-Cappé E, Zumeta-Dubé I, Rodríguez A, Aitken JA, Rai DP. Int. J. Exp. Spectroscopy 2018; 3:016.
- [17]. D. Louer, A. Boulitif. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/index.html>.
- [18]. Chykhrij SI, Parasyuk OV, Halka VO. J. Alloys and Comp. 2000; 312(1):189-195; Olekseyuk ID, Gulay LD, Parasyuk OV, Husak OA, Kadykalo EM. J. Alloys and Comp. 2002; 343(1-2):125-131; Pervukhina NV, Atuchin VV, Parasyuk O. Acta Cryst. 2005; E61: i91-i93.
- [19]. Guen L, Glaunsinger WS. J. Solid State Chemistry 1980; 35: 10-21.
- [20]. <https://www.icsd.fiz-karlsruhe.de>
- [21]. <http://crystdb.nims.go.jp>
- [22]. Bednorz JG, Mueller KA. Zeitschrift für Physik 1986; B64: 189-193.
- [23]. Schilling A, Cantoni M, Guo JD. Nature 1993; 363: 56-58.
- [24]. Gao L, Xue YY, Chen F, Xiong Q, Meng RL, Ramirez D, Chu CW, Eggert JH, Mao HK. Phys. Rev. 1994; B50: 4260-4263.
- [25]. Ashcroft NW. Phys. Lett. 1968; 21: 1748-1750.
- [26]. Ashcroft NW. Phys. Lett. 2004; 92: 187002.
- [27]. Eremets MI, Trojan IA, Mendeved SA, Tse JS, Yao Y. Science 2008; 319: 1506-1509.
- [28]. Drozdov AP, Eremets MI, Trojan IA. 2014; arXiv:1412.0460.
- [29]. Drozdov AP, Eremets MI, Troyan IA, Ksenofontov V, Shylin SI. Nature 2015; 525: 73-76.
- [30]. Grima-Gallardo P., Palmera M., Muñoz M., Durán S., Quintero M., Quintero E., Nieves L., Moreno E., Ramos M.A. and Romero H. Adv. Mat. Sci. & Technol. 2013; 7: 1-11.
- [31]. Liu L., Liu Z., Li M., Lee D., Chen R.J., Liu J., Li W. and Yan R. Appl. Phys. Letts. 2015; 106: 052408.
- [32]. Liu J.F., Chui T. and Hadjipanavis G.C. Appl. Phys. Lett. 1998; 73: 3007.

IMPERMEABILIZANTE PARA CONSTRUÇÃO CIVIL COM REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE VIDRO E ARGILA

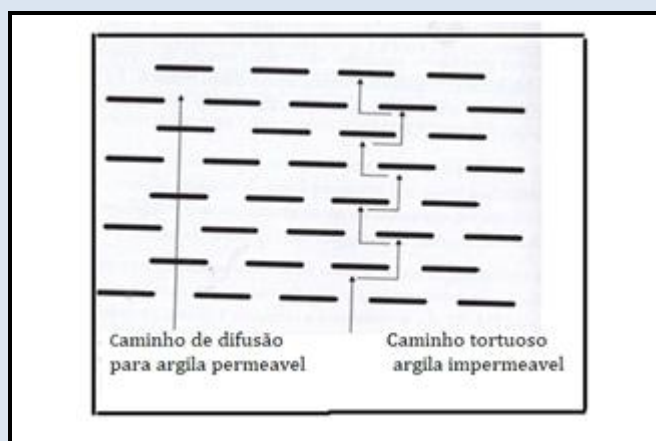
José Eduardo Macedo¹, Rayza Stefanny Bispo Tavares¹, Ray Augusto Santos¹, Vanessa Gentil de Oliveira Almeida¹, Fernanda Martins Cavalcante Melo¹, Rosane M. P. B. Oliveira², Cochiran Pereira dos Santos³, Herbert Alves de Oliveira^{1,*}

1: Departamento de Construção Civil, Instituto Federal de Sergipe, Av. João Café Filho 260, Bairro Cidade Nova, Estância, SE, Brasil

2: Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, Bairro Rosa Elze, São Cristóvão, SE, Brasil

3: Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Bairro Rosa Elze, São Cristóvão, SE, Brasil

* e-mail: herbetalves148@gmail.com



RESUMO

Na construção civil são utilizados diversos tipos de impermeabilizantes a base de componentes orgânicos a fim de reduzir infiltrações de água nas paredes, oriundas do subsolo. Nesse trabalho, foi analisada a incorporação de uma argila e resíduo de vidro de embalagem à base de soda cal, a um polímero de polimetil metacrilato de metila PMMA, utilizado para impermeabilização na construção civil. Foram elaboradas formulações em que foi adicionado um percentual que variou de 0 a 40% de resíduo de vidro de embalagem e formulações com 0 a 20% de argila íltica sobre uma matriz de polímero PMMA. Foram produzidos cinco corpos de prova cilíndricos de dimensão de 75 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, para cada formulação, sendo que os mesmos foram submetidos aos seguintes ensaios tecnológicos: densidade aparente, absorção de água, retracção, dureza e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, o polímero foi caracterizado pelo ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e a argila sua composição química foi determinada por fluorescência de raios X. As fases constituintes da argila foi determinada por difratometria de raios X. Para avaliação da absorção de permeabilidade, foram aplicadas três camadas de cada formulação, com auxílio de um pincel, em uma base cerâmica de 11cm x11 cm, totalizando uma taxa de 1kg.m⁻² em cada peça, sendo que manteve-se um intervalo de 24h para cada camada. Após as amostras foram submetidas a um ensaio de permeabilidade utilizando um cilindro de acrílico. Os resultados das propriedades tecnológicas mostraram que o vidro até o limite de 10% e argila até 20%, apresentaram elevada dureza e densidade aparente, além de baixa absorção de água, apresentando eficiência na impermeabilização em relação ao polímero padrão. O produto abre espaço para utilização de materiais inorgânicos, além de reduzir o impacto ambiental promovido pelo descarte do resíduo de vidro no meio ambiente.

Palavras-chave: Impermeabilizante, argila, resíduo de vidro, polímero PMMA

WATERPROOFING FOR CIVIL CONSTRUCTION WITH REUSE OF GLASS AND CLAY WASTE

ABSTRACT

In civil construction, several types of waterproofing products based on organic components are used in order to reduce water infiltrations on the walls, coming from the subsoil. In this work, it was analyzed the incorporation of a clay and packaging glass residue based on soft drinks, a PMMA polymer, used for waterproofing in civil construction. Formulas were prepared in which a variable percentage of 0 to 40% of the packaging glass residue was added and formulas with 0 to 20% of illitic clay on a PMMA polymer matrix. Five cylindrical specimens of dimensions 75 mm in diameter and 2 mm in thickness were tested for each mold, and they were subjected to technical tests: apparent density, water absorption, retraction, hardness and scanning electron microscopy. In addition, the polymer was tested by the Fourier transform infrared spectroscopy test and its chemistry was determined by X-ray fluorescence. The constituent phases of the clay were determined by X-ray diffractometry. To assess the permeability absorption, three layers of each formulation were applied, with the aid of a brush, on a ceramic base of 11 cm x 11 cm, totaling a rate of 1 kg.m⁻² in each piece, with an interval of 24h for each layer. After curing, the samples were subjected to a permeability test using an acrylic cylinder. The results of technological properties show that glass up to the limit of 10% and clay up to 20%, exhibits high hardness and apparent density, in addition to low water absorption, and reduces waterproofing in relation to the standard pattern. The product makes room for the use of inorganic materials, in addition to reducing the environmental impact caused by the disposal of glass waste in the environment.

Keywords: *Waterproofing, clay, glass waste, polymer PMMA*

1. INTRODUÇÃO

A impermeabilização dos componentes de construção civil, sobretudo para os baldrames é uma necessidade para evitar as patologias devido à umidade oriundas do solo [1-3]. Segundo Right [4], essa água é originada do solo, tanto por fenômenos sazonais de aumento de umidade, quanto por presença permanente de umidade de lençóis freáticos superficiais. Essa umidade ascensional deve-se ao fenômeno de capilaridade, que de acordo com Queruz [5], os vasos capilares pequenos permitem a água subir do solo passando pelos baldrames, até o momento em que entra em equilíbrio com a força da gravidade, e pode chegar até um metro de altura; e em muitos casos podem provocar patologias como eflorescência nas paredes[6,7].

Segundo Salgado [8], a viga baldrame é uma fundação direta de pequena altura podendo ser de alvenaria, concreto simples ou concreto armado, suportando cargas leves, como paredes. A impermeabilização pode ser feita na forma rígida ou flexível, sendo que a flexível apresenta melhores resultados em relação a desempenho [9]. Em baldrames é comum a utilização de impermeabilizantes a base de emulsões asfálticas cuja eficácia na impermeabilização ainda é duvidosa.

Um impermeabilizante deve ser flexível para garantir que não sofra fratura, além de ser resistente a intempéries, [4]. Para garantir a impermeabilização eficiente de baldrames, a incorporação aos polímeros de componentes inorgânicos pode ser uma solução. O impermeabilizante para aplicação em baldrames deve ser flexível, pois o mesmo receberá cargas constantemente, além de resistente e durável. Nesse projeto foi estudada a utilização do polimetil meta acrilato PMMA utilizado em lajes como impermeabilizante para baldrames sobretudo devido as suas propriedades elásticas. Para melhorar suas propriedades como resistência, foi testada a incorporação de materiais inorgânicos como argilas e vidro de embalagem.

Para que os materiais inorgânicos atuem de forma eficaz, os mesmos devem ser dispersos na matriz polimérica. A preparação de polímeros pode ser realizada de diversas formas, mas nesse projeto as matérias primas foram dispersas no polímero de

PMMA por agitação.

As argilas são formadas por argilominerais normalmente formados em camadas de sílico aluminatos hidratados na proporção 2:1. Sua estrutura cristalina possui duas folhas tetraédricas de SiO_4 envolvendo uma folha octogonal de Al^{+3} ou Mg^{+2} . Dentro das camadas existem substituintes isomorfos que geram cargas negativas que são definidos de acordo com a capacidade de troca de cátions CTC. As argilas apresentam elevada área específica, plasticidade o que favorece a dispersão em polímeros [10-12]. Por sua vez, o vidro é um silicato resultado da fusão da SiO_2 , NaOH e CaCO_3 . O vidro apresenta características como sendo inerte, amorfo, e elevada dureza, além de não ser poroso e nem absorvente [13].

No campo de argamassas de cimento, é cada vez mais usual o reaproveitamento de resíduos e matérias primas adicionadas com a finalidade de melhorar suas propriedades [13,14,15,16]. O crescente interesse nos materiais compósitos tem levado muitos pesquisadores a estudar a melhor forma de intercalar grupos orgânicos com os inorgânicos, em busca de se obter melhores propriedades mecânicas e térmicas além reduzir os problemas de infiltração de água. Pesquisadores estudaram o uso de uma membrana à prova d'água e revestimento de superfície como polímeros, bloqueadores de poros e silano/siloxano para aprimorar as propriedades de barreira da umidade do concreto [17]. Pesquisa com adição de polímeros em argamassa de cimento tem sido realizada, e os efeitos da ação da água capilar e a resistência à absorção dessas argamassas. Como exemplo as argamassas modificadas com polímeros a base de látex em que foi observado melhoria na trabalhabilidade, e na redução da absorção de água. Na proporção polímero/cimento da ordem de 0,1 a 0,2, notou-se a redução da quantidade de água necessária para desenvolver a plasticidade do material [18]. Por outro lado, foi observado redução da densidade da suspensão em função do ar incorporado no látex, enquanto que a resistência à compressão permaneceu na mesma faixa da argamassa de referência. Adicionalmente, estudos têm sido realizados com a incorporação de materiais argilosos aos polímeros. Em anos recentes, argilas montmoriloníticas modificadas quimicamente foram usadas para conferir melhorias nas propriedades físicas e mecânicas de impermeabilizantes

[19,20,21,22,23,24].

Na área de argilas foi incorporado argila bentonítica em uma matriz de copolímero em que o quartzo também foi adicionado. Ele concluiu que a incorporação até 8% de bentonita aumenta em até 61% a resistência mecânica e reduz a capilaridade em 76% [25]. Em estudos de Usuki [26] e LvShuzhen [27] a dispersão completa de nanocamadas de argila em um polímero otimiza o número de elementos de reforço disponíveis que transportam uma carga aplicada e desvia as rachaduras em evolução. O acoplamento entre a grande área superficial da argila e da matriz polimérica facilita a transferência de estresse para a fase de reforço permitindo a melhoria da tensão de tração e tenacidade. No trabalho de Blumstein [28] ele conseguiu intercalar até 10% de argila em um polímero PMMA. Assim como Tsai [29] que realizou polimerização in situ argila montmorilonítica e PMMA e obteve melhoria na claridade ótica. Enquanto Wang [30] adicionou 5% de argila em massa em uma solução de PMMA e obteve melhora da temperatura de transição vítrea além de menor coeficiente de expansão térmica.

Em outros estudos aplicando argila bentonítica que é rica em montmorilonita, quando em contato com água ela incha, aumentando o volume da partícula, e fecha os poros, contribuindo para acréscimo da resistência mecânica e redução da absorção de água. O fato se dá devido à elevada capacidade de troca de cátions que favorece o aumento da superfície específica quando em contato com o meio líquido [31]. A mistura de polímeros com argilas muitas vezes necessitam de um compatibilizante. No entanto, nesse trabalho não se fez uso de nenhum aditivo adicional para favorecer as reações.

O trabalho proposto é de incorporar à uma matriz de polímero PMMA, uma argila íltica montmorilonita não modificada quimicamente, e resíduo de vidro de embalagem do tipo soda cal e avaliar sua eficiência na impermeabilização.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado como formulação padrão um polímero de PMMA utilizado como impermeabilizante para construção civil na forma líquida da marca Vedapren®. A argila utilizada foi uma argila íltica, contendo traços de montmorilonita, rica em carbonatos, denominada de Pinheiro (PIN). A argila está localizada na região de Laranjeiras (SE) Brasil,

cujas coordenadas geográficas são Latitude: 10°48'12" Sul e Longitude: 37°10'11" Oeste. A argila é muito utilizada na produção de cimento e cerâmicas de revestimento na região. O vidro escolhido foi o do tipo soda-cal. O mesmo foi previamente seco em estufa a $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, em seguida o vidro foi cominuído em almofariz até redução para cerca de 2 mm. Em seguida foi moído em moinho de bolas de laboratório com peso padrão de 500 g por 30 min e passados na peneira de abertura 0,074 mm. A argila foi submetida ao mesmo processo de beneficiamento que o vidro.

2.1 Ensaios realizados com as matérias primas

A caracterização do polímero de PMMA foi realizada por meio do ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cuja finalidade é identificar os agrupamentos químicos presentes na mistura. Foi utilizado o espectrômetro 640-IR-IT-R com varredura no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Os percentuais dos óxidos constituintes das amostras de argila e vidro foram determinados através de medidas semiquantitativas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Foi utilizado sistema o vácuo em equipamento da marca Brucker, modelo S4 Pioneer, sendo que foram utilizadas amostras de massa 10 g, as quais foram conformadas por prensagem com diâmetro 20 mm e espessura 3 mm. A difratometria de raios X da argila foi realizada em equipamento da Rigaku, com radiação Cu- α , filtro de níquel utilizando espaçamento de $1^\circ/\text{min}$ na faixa de 3 a 60° . Foi ainda determinada a capacidade de troca de cátions CTC da argila pelo método do azul de metileno de acordo com a norma ASTM 837-1992 [32]. A partir desse resultado, foi possível determinar a área específica BET pela equação Eq (1) em que: BET: superfície específica cm^2/g e CTC: capacidade de troca de cátions.

$$\text{BET} = \text{CTC} \times 7,85 \quad (1)$$

2.2 Preparação dos corpos de prova

Conforme Figura 2, as suspensões foram preparadas pesando-se 100 g do total das matérias primas, usando-se uma balança da marca marte de resolução 0,01g e submetidas à agitação em misturador mecânico por 2 minutos. Em seguida, foram moldados 5 corpos de prova por mistura utilizando as formulações dispostas na Tabela 1. As

formulações foram elaboradas a partir de um polímero PMMA como padrão (PD) o qual é utilizado na impermeabilização de laje. Nas demais formulações o polímero foi substituído pelo vidro e pela argila. Os corpos de prova foram moldados por meio de fôrmas plásticas, com diâmetro de 75 mm e espessura 2 mm e deixados em processo de cura por 24h por camada aplicada, totalizando 72 h vide

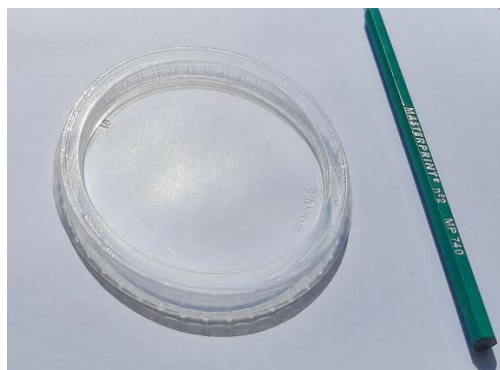


Figura 1. Fôrma utilizada para preparação dos corpos de prova

Os corpos foram utilizados para avaliação da densidade, absorção de água, dureza e retração. Para avaliação da absorção de permeabilidade foram aplicadas as suspensões com auxílio de um pincel em bases cerâmicas de 10x10x2 cm, que apresentavam absorção de água média de 10%, a uma taxa de 0,3 kg.m⁻² por camada, totalizando três camadas, respeitando um intervalo de 24h por camada.

Tabela 1. Formulações propostas (%).

Formulações	Polímero PMMA	Argila	Vidro
PD	100	-	-
A10	90	10	-
A20	80	20	-
V10	90	-	10
V20	80	-	20
V30	70	-	30
V40	60	-	40

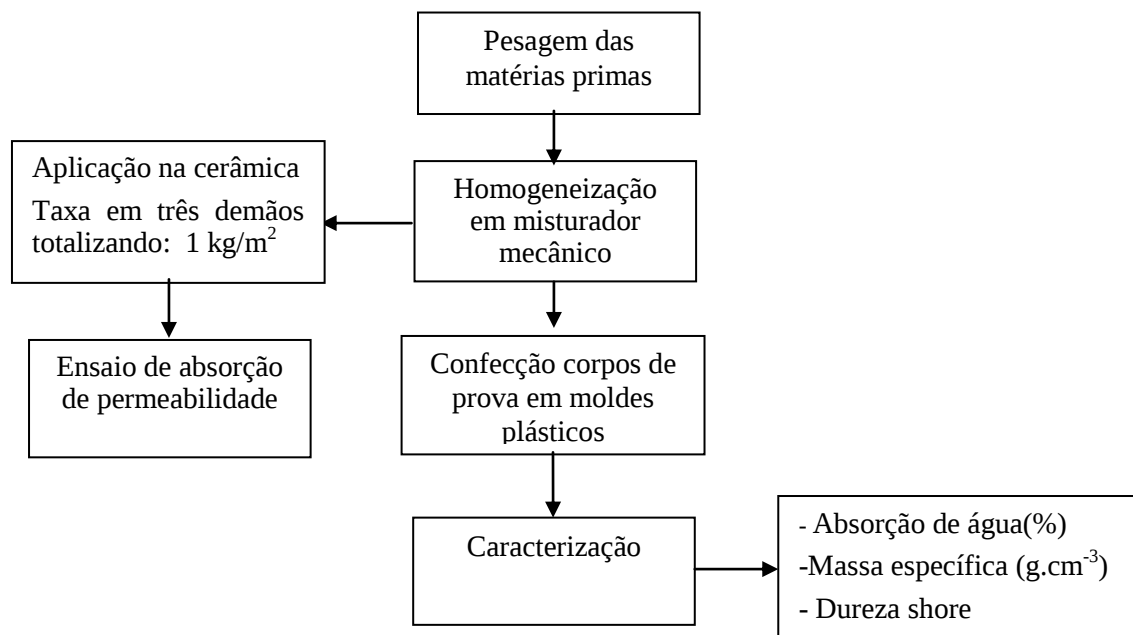


Figura 2. Procedimento para confecção e análise dos corpos de prova.

2.3 Ensaios de caracterização dos corpos de prova

Para se determinar a resistência de forma indireta, foi medida a dureza dos corpos de prova das formulações de acordo com a norma ASTM

D2240/75[33]. Os corpos-de-prova foram preparados nas dimensões de diâmetro 75 mm e espessura de 2 mm. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: penetrador pontiagudo; espaço mínimo 15 segundos. Foram realizadas cinco medidas em cada amostra estudada, utilizando-se

durômetro da marca DIGIMESS 0 a 100 Shore.

Com a finalidade de se avaliar a absorção de permeabilidade ou capacidade de impedir a água passar por um baldrame, foi utilizado procedimento adaptado de [34]. Inicialmente foram preparadas bases cerâmicas de conforme apresentado em 2.2. Após aplicação da terceira camada, foi ainda observado mais 24h para cura. Cada base foi pesada e determinada (P_o), ou seja, o peso da cerâmica com o impermeabilizante que estava sendo testado. Em seguida utilizando um cilindro de acrílico, de 10 cm de diâmetro e 15 cm de altura, constituído de hastes de fixação e borracha de vedação o mesmo foi acoplado na cerâmica. Encheu-se o cilindro de água deionizada até altura de 15cm e foi mantido em contato com a base por 24h. Após, a base cerâmica era retirada e novamente pesada (P_f) determinando-se o peso contendo água absorvida, conforme apresentado na Figura 3. O cálculo da permeabilidade foi realizado conforme Eq (2).

$$P = (P_f - P_o) / h \quad (2)$$

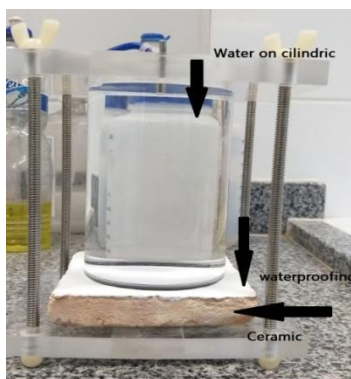


Figura 3. Ensaio de impermeabilização.

Os corpos de prova já curados foram submetidos ao ensaio de densidade aparente e absorção de água no estado endurecido em conformidade NBR 15289 [35]. Para realização do ensaio foi utilizado uma balança da marca marte de resolução 0,01 g e uma balança hidrostática de acordo com o princípio de Arquimedes. As imagens dos corpos de prova das formulações, foram realizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6510LV.

Os resultados médios e os desvios padrões dos ensaios de laboratório foram analisados através do

método estatístico ONE WAY ANOVA, cuja técnica consiste na análise de variância entre os grupos de resultados, utilizando-se índice de significância de 95% ($p < 0,05$). Para esta pesquisa, o aplicativo utilizado foi o programa Microsoft Excel 2010 que se encarregou de determinar os valores de p entre os grupos de materiais nas diferentes condições das amostras de acordo com Walpole [36].

3. RESULTADOS

Na Tabela 2 é apresentado as propriedades físico-químicas do copolímero acrílico. Trata-se de uma matéria prima de cor branca, viscosidade elevada, bem como seu pH.

Tabela 2. Características do PMMA.

Características	Polímero PMMA
pH	8,0 a 10,0
Densidade (g/cm ³)	1,1 ±0,1
Viscosidade rpm a 25° Cps	4500- 5000
Sólidos presentes (%)	40±1

Na Figura 4 é apresentado o FTIR da matriz de polímero de PMMA. As bandas estão de acordo com literatura Ramesh, [37]. Na banda de 1734 cm⁻¹ corresponde ao estiramento do grupo carbonila (C=O), a 2960 cm⁻¹ ao grupo (CH₃) e a 520 cm⁻¹ ao ácido carboxílico.

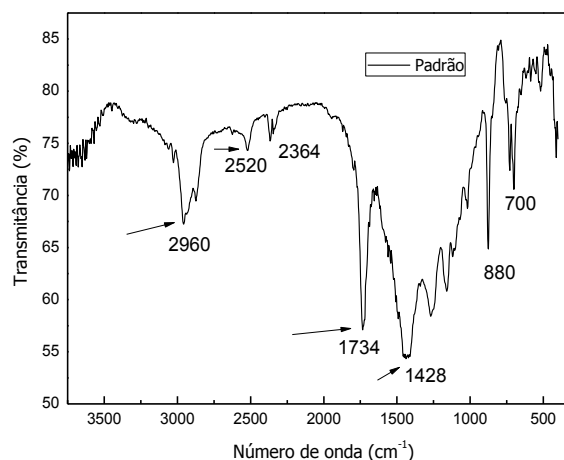


Figura 4. FTIR do Polímero a base de PMMA.

Na Tabela 3 é apresentada os resultados de análise química da argila e vidro. A argila é constituída principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 com elevados teores de Fe_2O_3 , os quais são elementos associados com estruturas de argilominerais, quartzo e feldspatos, típicos de produtos de cerâmica vermelha [38]. Já o vidro apresenta elevado teor de CaO e Na_2O [39-40]. Os valores observados de BET são compatíveis com os previamente relatados para argilas caulínicas (10-20), ílticas (65-100) e montmoriloníticas (50-800) [41]. A argila apresenta CTC elevado o que favorece a reação com o polímero para alargamento das placas da sua estrutura [42].

Tabela 3. Análise química das matérias primas.

Óxidos	Composição Química (%)	
	Argila	vidro
PF	8,8	5,0
SiO_2	53,3	67,8
Al_2O_3	16,5	1,9
CaO	7,0	14,5
Fe_2O_3	6,6	0,2
Na_2O	1,3	10,8
K_2O	3,7	-
MgO	2,7	-
Total	99,8	100,1
CTC (meq)	9,5	-
BET (cm^2/g)	74,64	-

Na Figura 5 é apresentada a difratometria de raios X da argila. Nota-se que é uma argila íltica, contendo traços de montmorilonita, rica em carbonatos e que apresenta ainda quartzo como impureza [43].

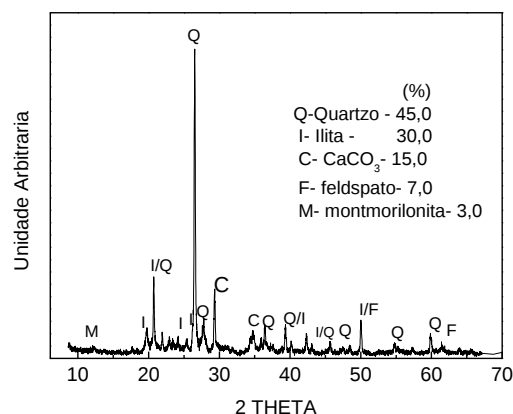


Figura 5. Padrão de difratometria de raios X da argila.

Nas Figuras 6 a 10, são apresentados os resultados de ensaios tecnológicos de caracterização das formulações.

No caso específico da absorção de água na análise das variancias pelo software ANOVA o $F=191$ e $f_{\text{critico}} = 4,38$. Assim, as variações são consideradas significativas e os resultados diferentes.

De acordo com a Figura 6, à medida que se acrescentou vidro no polímero PMMA, a absorção de água foi aumentando de forma expressiva. Já as formulações em que a argila foi incorporada, a absorção de água foi próximo ao PD (6%), A10(8%), A20(8%). De acordo com Choudalakis [31], duas características particulares dos silicatos ocorrem quando misturados em polímeros: a primeira é que eles desempenham um papel importante na criação de compósitos. O primeiro é a capacidade das folhas de silicato se dispersarem em camadas, e a segunda é a possibilidade de modificar sua química de superfície através de reações de troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos o qual pode ser medido pelo CTC. A simples mistura de polímero e silicatos em camadas nem sempre resulta na geração de compósito, pois isso geralmente leva à dispersão de folhas empilhadas. Esta falha é devido às interações fracas entre o polímero e o componente inorgânico, foi o que ocorreu com o vidro quando incorporado. Por sua vez, se estas interações se tornam mais fortes, a fase inorgânica pode ser disperso na matriz orgânica em escala nanométrica. Assim, se a argila e seus particulados de filossilicato que estão em camadas que geralmente contêm Íons Na^+ ou K^+ e são compatíveis apenas com polímeros hidrofílicos pode

então ocorrer reações. Para tornar os silicatos em camadas compatíveis, a argila deve ser tratada quimicamente ou apresentar elevado CTC para promover inchamento e por sua vez apresentar maior facilidade de reação com o polímero, promovendo redução da absorção de água [44,45].

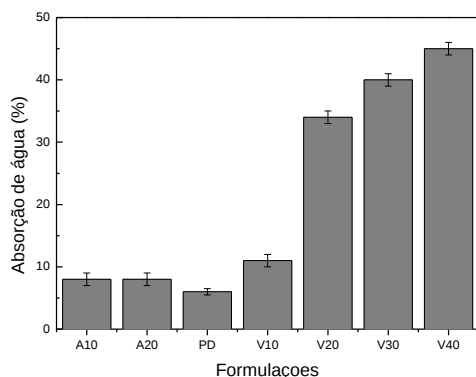


Figura 6. Absorção de água das formulações.

De acordo com a Figura 7 tanto o vidro, como a argila ao serem incorporados ao polímero de PMMA, ocorreu ligeira redução da densidade. Esse fato se deve a incorporação de ar no processo de mistura conforme descrito por Anadão [44]. Por sua vez, na análise pelo software ANOVA $F=1,05$ e $f_{\text{crítico}}=4,38$. Pode-se afirmar que a densidade não apresentou variações significativas, ou seja, todos os resultados podem ser considerados iguais.

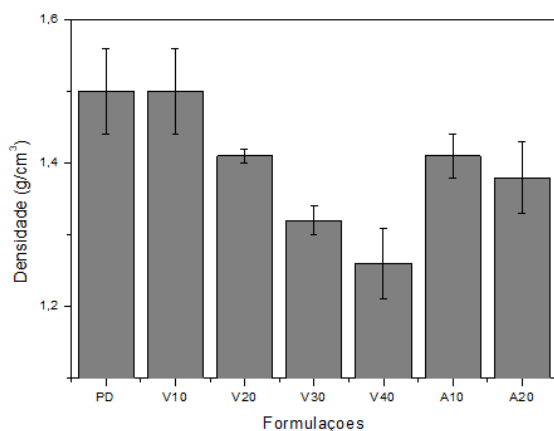


Figura 7. Densidade das formulações.

Na Figura 8 é apresentada a retração das formulações. Destacase que as formulações contendo argila, apresentaram exapansão (inchamento) que segundo Choudalakis [31] e Anadão [44] é devido a presença do argilomineral

montmorilonita na argila que apresenta elevada CTC que em contato com meio líquido, expandiu. Os resultados podem ser validados pelo ANOVA em que $F=24,4$ e $f_{\text{crítico}}=1,38$.

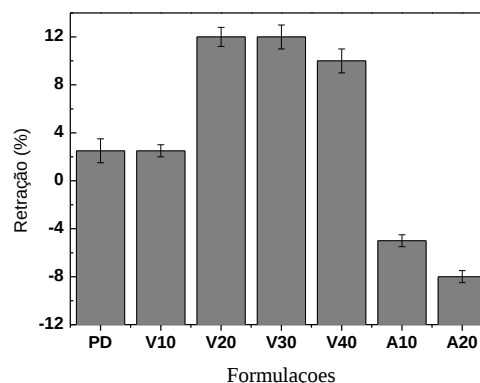


Figura 8. Retração das formulações.

Conforme apresentado na Figura 9 tanto o vidro como a argila incorporados promoveram aumento da dureza e por sua vez da rigidez o quais podem ser validados pelo ANOVA, $F=52,7$ e $f_{\text{crítico}}=4,38$.

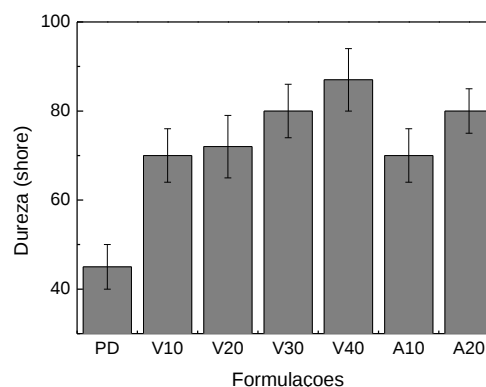


Figura 9. Dureza shore.

Na Figura 10 é apresentado os resultados do ensaio de absorção por permeabilidade. O vidro apresentou uma taxa menor do que a padrão até V10, enquanto a argila A10 e A20 apresentaram resultados bem menores do que o padrão. Apesar da absorção de água das formulações V10, A10 e A20 apresentar ligeiramente mais elevadas do que o padrão. Esse fato ocorreu provavelmente formação de canais fechados que dificultam a passagem da água, sobretudo em argilas conforme discutidos por Anadão [44] e Choudalakis [31].

Segundo Choudalakis [31] argilas tratadas

organofilicamente ou com elevado CTC diminuem a energia da superfície, melhora as características de umedecimento da matriz polimérica e resulta em maior espaçamento entre camadas (inchaço), ou seja, as camadas da argila se separam. Além disso, os grupos funcionais podem reagir com a matriz polimérica ou, em alguns casos, pode iniciar a polimerização de monômeros para formar o polímero in situ. As partículas de filossilicato apresentam uma maior proporção de largura / espessura, da ordem de 10–1000. Por muito baixas concentrações de partículas, a interface total entre polímeros e silicatos em camadas é muito maior do que em compósitos convencionais.

A dispersão completa de nanocamadas de argila em um polímero otimiza o número de elementos de reforço disponíveis que transportam uma carga aplicada e desviar as rachaduras em evolução. O acoplamento entre a grande área superficial da argila e da matriz polimérica facilita a transferência de estresse para a fase de reforço permitindo a melhoria da tensão de tração e tenacidade. As camadas de argila que incham melhoram o empacotamento e favorecem a redução da permeabilidade [46,47]. Outros pesquisadores afirmam que lamelas de argilas dispersadas em polímeros reduzem altamente a permeabilidade de gases, pois se acredita que caminhos tortuosos são formados, dificultando a passagem não só de gases mas de água. Esse processo envolve a sorção das moléculas de gases na superfície da membrana, a difusão através dele e a dessorção das moléculas de gás através da outra superfície do filme. Existem evidências de sucesso dessa propriedade sobretudo compósitos com argila montmorilonítica e

poliamidas[48,49, 50].

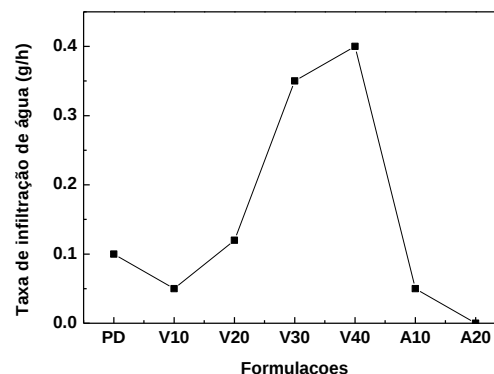


Figura 10. Permeabilidade em g/h.

Nas Figuras 11 são apresentadas as micrografias das amostras com aumento de 5000 X. A amostra padrão (a), com incorporação de vidro 20% (c) e incorporação de argila 20% (b). Pode-se observar poros nas amostras (a) e (c). Na amostra (a) é decorrente de ar incorporado junto com o polímero e em (c) além do ar incorporado, o vidro não reagiu com o polímero, logo favoreceu para o acréscimo da absorção de água e redução de densidade, como apresentado nas Figuras 6 e 7. Adicionalmente na amostra (b), a argila apresentou os mesmos resultados de absorção de água e permeabilidade em relação ao padrão e praticamente não apresentou poros

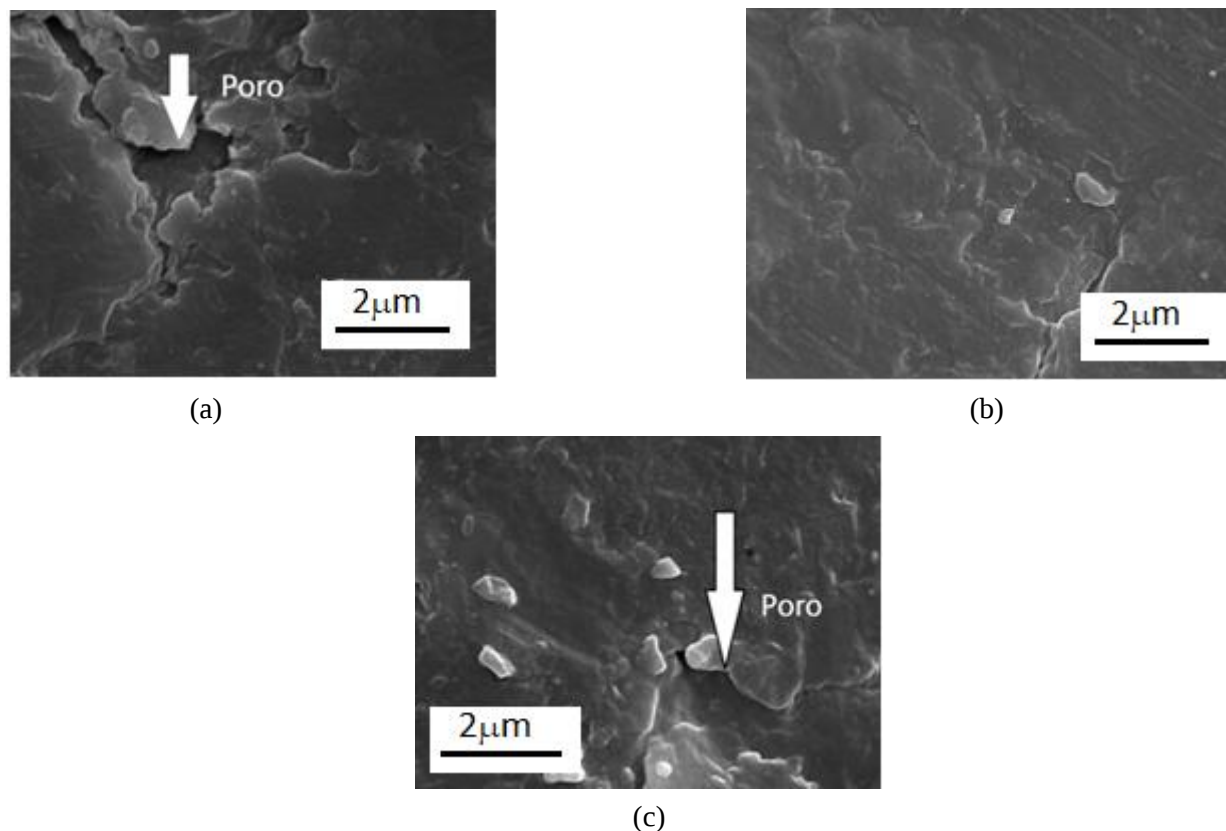


Figure 11. Micrografías das (a) polímero de PMMA puro; (b) Polímero de PMMA com 20% argila; (c) Amostra polímero de PMMA com 20% vidro

4. CONCLUSÕES

O vidro de características amorfa apresentou valores similares ao padrão quanto à densidade, retração, absorção de água e permeabilidade quando foi incorporado até o limite de 10%, apesar do vidro aumentar em 20% a dureza, o mesmo pode ser incorporado numa matriz de polímero acrílico.

A argila por ser plástica e com traços de montmorilonita sofreu expansão, aderiu a camada polimérica, favorecendo o aumento da dureza, densidade além de promover redução da permeabilidade similar ao padrão até o limite de 20%.

As imagens do MEV mostram que na amostra padrão foi observada a presença de poros, provavelmente devido a incorporação de ar quando se misturou os componentes de modo geral. A presença de vidro até 10% favoreceu a eliminação deste ar, além de facilitar o empacotamento. Acima de 10% ocorreu a formação de poros conforme apresentado na Figura 10.

5. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao programa PIBIC e PROPEX do Instituto Federal de Sergipe (IFS).

6. REFERÊNCIAS

- [1]. Geiker M R. Materials and corrosion. 2012; 63: 1114-1118.
- [2]. Souza V C, Ripper M D. Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto. 1ª. ed. São Paulo: Pini, 1998.
- [3]. Helene P R L. Manual para reparo, reforço e proteção de Estruturas de Concreto, São Paulo: PINI 1992.
- [4]. Rightit G V. Estudo dos Sistemas de Impermeabilização: Patologias, Prevenções e Correções –Análise de Casos. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil, 2009.
- [5]. Queruz, F., “Contribuição para identificação dos principais agentes e mecanismos de degradação em edificações da Vila Belga”, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil, 2007.
- [6]. LI X, Q Xu, S Chen. J. Constr. Build. Mater. 2016;

- 105: 503–510.
- [7]. Muhammad NZ, Keyvanfar A A, Majid MZ, Shafaghat, Mirza A J. *Constr. Build. Mater.* 2015; 101: 80-90
- [8]. Salgado J C P. *Técnicas e práticas construtivas para edificações*. 2 ed., São Paulo, Érica, 2012.
- [9]. Pirondi Z. *Manual Prático de Impermeabilização*. São Paulo, Editor e Arte Gráfica Ltda, 1979.
- [10]. Saujanya C, Sainkar S, and Radhakrishnan S. *Polymer composites*. 2001; 22(2): 221-231
- [11]. Paul DR, Robenson LM. *Polymer Nanotechnology nanocomposites*. 2008; 49(15) 3187-4004
- [12]. Santos PS. *Tecnologia de Argilas*. Editora blucher, 6a edição, São Paulo, 1989
- [13]. Norton M.G, Carter, C.B. 2013, *Ceramic Materials Science and Engineering*, second Edition, New York, Springer.
- [14]. Marvila MT, Alexandre J et al. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2019, (21) 1250–1261.
- [15]. Marvila MT, Alexandre J., Azevedo A, Zanelato EB, Xavier GC, Monteiro. *Cerâmica Aplicada* 2018.118 (7), 373-380.
- [16]. Pereira DS, A Garcez AR., Alexandre J, et al. *Materials Science Forum Materials Science Forum Submitted*,2018;(930),158-163
- [17]. MV Diamanti, A. Brenna, F. Bolzoni, Berra M, Pastore T, Ormelle M. *Constr. Construir. Mater* .2013; 49: 720 – 728.
- [18]. Mateus Henrique S. “Análise de argamassas de reparo de base polimerica”, Tese Msc Universidade Estadual de Maringa, Maringa, PR, Brasil, 2018.
- [19]. Choudalakis G, Gotsis AD. *EUR. Polym. J.* 2009; 45 (4): 967 – 984.
- [20]. Kuo W, Huang J, Yu B. *Constr. Building Materials*.2011; 25, (6): 2771–2776
- [21]. Nehdi ML. *Constrution Building Materials*.2014; (51): 372–382.
- [22]. Kalpokait E, Dic`kuvienė R, Lukošis I, Sniene J. C, Brinkiene K, Baltušnikas A. *Cem. Concr.Compos.* 2015; 62: 90–96.
- [23]. Hosseinl P, Afshar A, Vafaei B, A. Booshehrian E, MolaeiRaisi A. *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 2017; 21 (2): 127–147.
- [24]. He X, Xianming S. *Transportation Research Record*. 2008; 2070(1): 13-21.
- [25]. Hu Y, Diao L, Lai Z, Yuanjin H, Tao Y, et al. *Construction and Building Materials*. 2019; 224: 276–283
- [26]. Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Okada A, Karauchi T, Kamigaito O. *J Mat Res* 1993;8(5):1174– 1180
- [27]. L.vShuzhen. *Construction and Building Materials*.2019; 224: 276–283.
- [28]. Blumstein,A. *Journal of Polymer Science*, parte A.1965;3: 2665-2672
- [29]. Tsai T, Lim M, Chang C.,*Chemistry of solids*.2010;71:590-594
- [30]. WangY, Guo J, *Polymer composites*.2010;31:596-603
- [31]. Choudalakis G,Gotsis A.D. *European Polymer Journal*.2009;45:967–984.
- [32]. Norma ASTM C-837 Standard Test Method for Methylene Blue Index of clay,1992
- [33]. Norma ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, 2015
- [34]. BS 1881-208, *Testing Concrete - Recommendation for the Determination of the Initial Surface Absorption of Concrete*, BSI Publication, London, 1996.
- [35]. Norma ABNT - NBR 15259.Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- [36]. Walpole, R.E.; Myers, R.H.,2009, *Probability and statistics for engineering and science*. 2ªed. São Paulo, Pearson Education (in Portuguese).
- [37]. Ramesh S, Koay H. L, Kumutha K, Arof AK.2007;66:1237–1242,
- [38]. Alcântara, A. C., M. S. Beltrão, Oliveira H. A., Gimenez I. F., Barreto L. S. *Applied Clay Science*, 2008;39:160.
- [39]. Omer, O` zkana, Isa Yu`ksel *Construction and Building Materials*, v.22,pp 1288–1298, 2008.
- [40]. ShayanaXu A. *Cement Concrete Res*,v. 34,pp. 81, 2004
- [41]. Bennour A, Mahmoudi S, Srasra E, Boussen S, Htira N. *Applied Clay Science*.2015; 115:30-38 .
- [42]. Yang H, Long, D, Zhenyu L, Yuanjin H, Tao Y. *Construction and Building Materials*, 2019; 224: 276–283
- [43]. Boussen S, Sghaquier D, Chaabani F, Jamoussi B, Bennour A. *Applied Clay Science*,2016 ;123, 210-221
- [44]. Anadão P, *Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila*.Editora Artliber, São Paulo, 2012
- [45]. LeBaron PC, Wang Z Pinnavaia TJ. *Appl Clay Science*. 1999; 15: 11–29.
- [46]. Powell CE, Beall GW. *Curr Opin Solid State Mater Sci*. 2006; 10:73–80.

-
- [47]. Jordan J, Jacob K, Tannenbaum R, Sharaf M, Jasiuk I. *Mat Sci Eng A* 2005; 393: 1–11.
- [48]. Picard E, Vermogen A, Gérard J. *Journal of Membrane Science*, 2007; 292: 133-144.
- [49]. Jiang T, Wang Y, Fan Z. *European Polymer Journal*. 2005; 41 (3): 459-466

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 tres (3) meses, 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 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 15 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 residentes en el país, 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 ptos, 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 ptos una vez definido el tamaño definitivo.

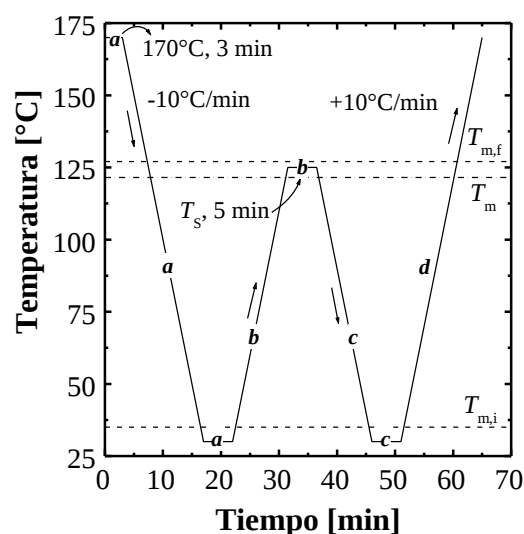


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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 pts.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

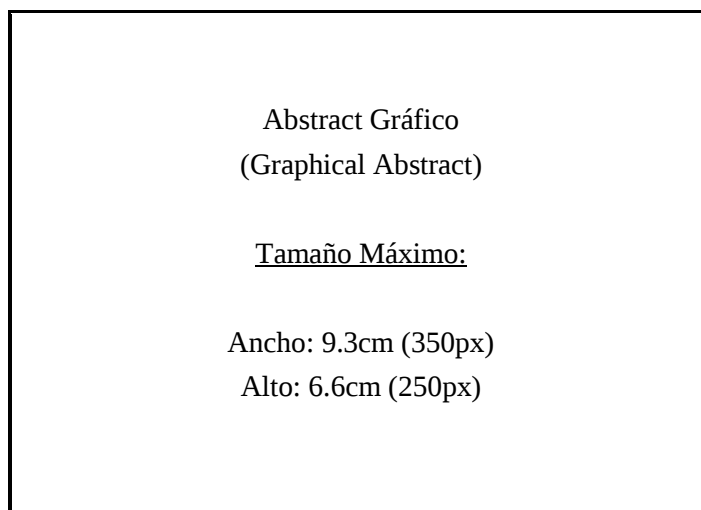
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: Una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; 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 dos (2) 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 tres (3) meses, 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 el volumen final 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 siguientes 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 siguientes índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REDIB: Forma parte de la Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico.
- 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.

4. PERIODICIDAD

RLMM es de frecuencia semestral. Publica dos números al año. La convocatoria para la recepción de artículos se mantiene abierta durante todo el año.

5. CODIGO DE ETICA

Para garantizar la publicación de trabajos científicos de alta calidad y originalidad, los editores de área de la **RLMM** aplican un proceso de revisión por pares inflexible con estrictos principios y códigos de ética.

No serán aceptados para su publicación trabajos con contenidos que no sean novedosos o que hayan sido enviados simultáneamente a otras revistas. Tampoco se aceptará el envío de trabajos traducidos a partir de otro artículo que ya esté publicado en otro idioma. Cualquier trabajo que presente un posible conflicto de intereses será rechazado por los editores.

Los autores que deseen publicar sus artículos en la **RLMM** deben revisar sus trabajos, de tal manera que los datos y métodos utilizados en la investigación se presenten detalladamente en el artículo, de tal forma que otros investigadores puedan replicar el trabajo. Sus hallazgos de investigación deben ser presentados con precisión acompañados de una discusión objetiva que destaque su importancia.

Al enviar su trabajo, los autores deberán tener las medidas, cálculos y datos, que sustentan sus resultados, disponibles para los árbitros de la revista, quienes frecuentemente suelen solicitarlos.

Si después de la publicación de su artículo, los autores detectan errores o inexactitudes omitidos en su trabajo original, deben comunicarlas a los editores de la revista.

Los autores no deben enviar trabajos con imágenes, textos o datos que ya hayan sido publicados, lo cual será considerado por los editores de la **RLMM** como plagio. Citar las fuentes no debe omitirse en ningún caso, incluso cuando sean sus propias publicaciones.

En los trabajos de revisión que requieran incluir imágenes o datos ya publicados, los autores además de citar la fuente, deberán solicitar la autorización escrita del titular original, y presentarla a la **RLMM** junto a su manuscrito.

Si después de la publicación de un trabajo en la **RLMM**, se recibiera la denuncia de plagio, o de alguna manipulación irregular de un resultado o imagen, el cuerpo editorial procederá a estudiarlo y si se confirma, la **RLMM** procederá a corregir (en caso de error por omisión) o retirar el trabajo.

El plagio será considerado por parte de los editores de la **RLMM** una violación de los códigos de ética, por lo que procederán a rechazar categóricamente tales trabajos.

6. TRANSFERENCIA DE DERECHOS DE AUTOR

Los autores, reconocen la completa transferencia de los derechos de autor en todos los idiomas a la **RLMM**, de los artículos incluyendo texto, figuras,

tablas y cualquier otra información enviada a los editores y aceptada para publicación. Esta transferencia incluye el derecho de la **RLMM** de adaptar el Artículo para fines de reproducción en medios digitales o impresos sin alterar su contenido escrito, así como la información mostrada en tablas o figuras que hayan sido aceptadas para su publicación.

Los autores acuerdan la transferencia de derechos de autor a la **RLMM** en representación propia y del resto de los autores o en representación de una institución o sociedad mercantil.

Los autores conservan los derechos de distribuir copias del trabajo publicado para fines docentes o dentro de su institución de afiliación.