

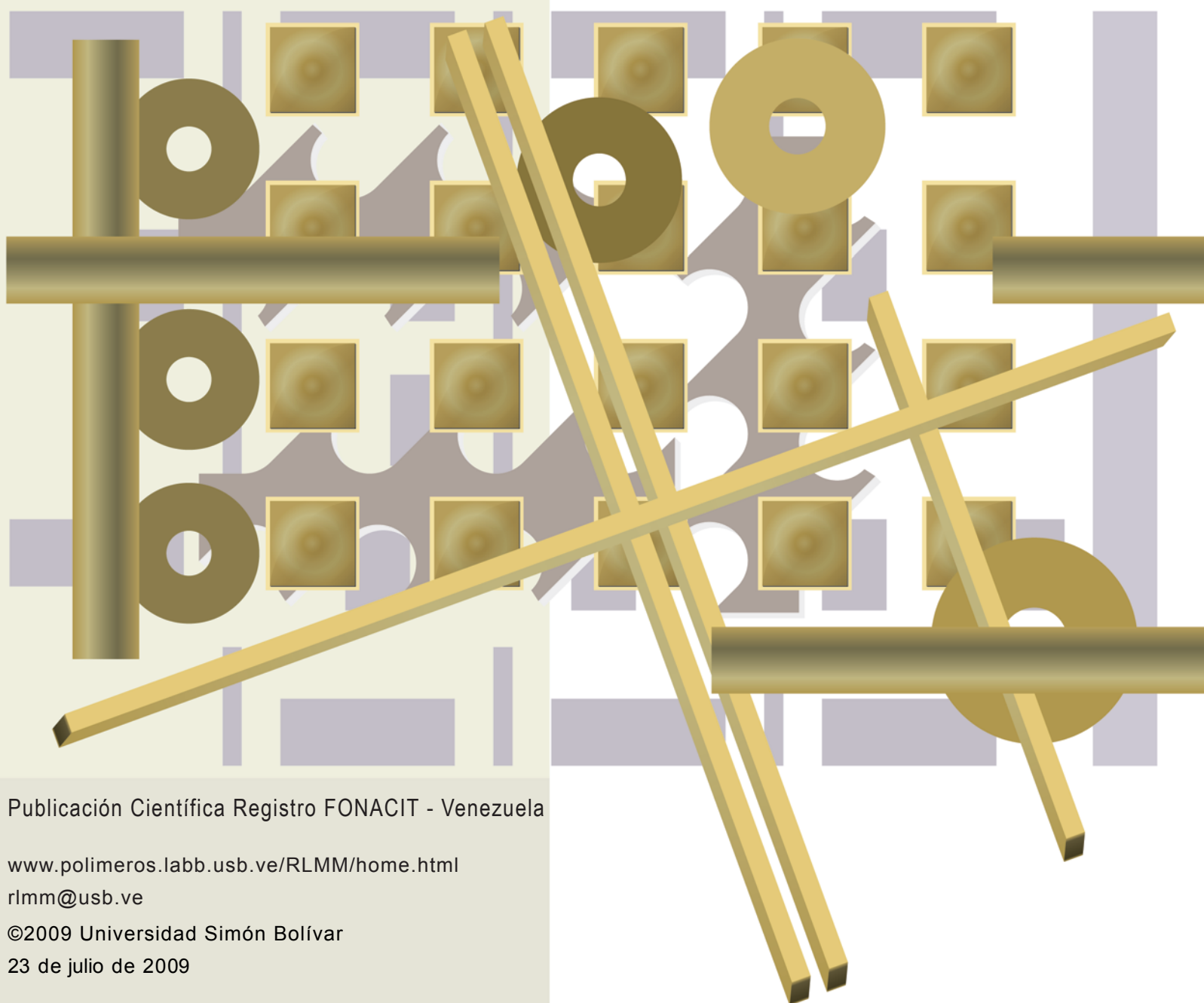
2009: Vol. 29 No. 1 (p. 3-63)
ISSN: 0255-6952



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela



Publicación Científica Registro FONACIT - Venezuela

www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

rlmm@usb.ve

©2009 Universidad Simón Bolívar

23 de julio de 2009



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

ISSN 0255-6952

Volumen 29, No. 1 (2009)

COMITÉ EDITORIAL / EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe / Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Editores Gerentes o de Campo / Managing Editors

Cerámicas

(Ceramics):

Dr. Norberto Labrador

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Metales

(Metals):

Dr. Jorge Stella

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales

(Polymers and Biomaterials):

Dra. María Luisa Arnal

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Nuevos Materiales y Procesos

(New Materials and Processes):

Dr. Pedro Delvasto

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

Consejo Editorial / Editorial Board

Alfonso, Bencomo (Venezuela)

Arenas, Freddy (Venezuela)

Ballester Pérez, Antonio (España)

Briceño, J. Mauro (Venezuela)

Burgos Sola, José (Cuba)

Caballero, Armando (Venezuela)

Camero, Sonia (Venezuela)

Carda Castelló, Juan B. (España)

Castillo, Rudy (Venezuela)

Codaro, Eduardo N. (Brasil)

de Arenas, Irene (Venezuela)

Gandini, Alessandro (Portugal)

González, Gema (Venezuela)

Hidalgo, Benjamín (Venezuela)

Hilders, Oswaldo (Venezuela)

Lira Olivares, Joaquín (Venezuela)

López, Marta (Chile)

Manero, Octavio (México)

Manrique, Milton (Venezuela)

Muñoz Guerra, Sebastián (España)

Quintero, Omar (Venezuela)

Prieto, Pedro (Colombia)

Rojas de Gáscue, Blanca (Venezuela)

Urbina de N., Caribay (Venezuela)

Vallés, Enrique (Argentina)

Vélez, Mariano (EE.UU.)

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC

Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV

Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Johan J. Sánchez*, USB

Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

Patrocinadores:

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela

UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

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

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa)

Impreso por el *Servicio de Producción de Impresos de la Dirección de Servicios* de la USB.
1er Tiraje: Caracas, 23 de julio de 2009

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

CONTENIDO: Volumen 29, No. 1 (2009)

CONTENTS: Volume 29 Nr. 1 (2009)

Editorial RLMM	1
----------------------	---

CONTRIBUCIONES ORIGINALES:

Deformation Behavior of Molybdenum Single Crystals as Obtained from Quasirelaxation <i>In Situ</i> Experiments in a High Voltage TEM <i>P. Tamayo Meza, P. Schabes-Retchkiman, V. Yermishkin (México / Rusia)</i>	3
Efectos Superficiales del Bruñido por Rodillo en el Acero AISI 1045 <i>S. Díaz, T. Robert, O. Boada (Cuba / México)</i>	15
Determinación de la Temperatura de Transición Ferroeléctrica por Efecto Fotoacústico: La Fenomenología Involucrada <i>A. Huanosta-Gutiérrez, R. Castañeda-Guzmán, S.J. Pérez-Ruiz, T. Huanosta-Gutiérrez, A. Huanosta-Tera (México)</i>	23
An Attempt to Synthesize $MnNb_2S_4$ and the Structural Characterization of $MnNb_3S_6$ <i>J. Contreras, B. Ramírez, L. Nieves, H. Romero, J.M. Delgado (Venezuela)</i>	32
Análisis de la Conducta Iónica del Sistema Hierro-Oxígeno <i>F. Reyes C., A. Ingalls C., J.A. Barrera G. (México)</i>	38
Infiltration of Molten Al-7wt.%Si Into TiC Beds with the Aid of a K-Al-F Based Flux <i>V.H. López, A.R. Kennedy, R. García (México / Reino Unido)</i>	49
Instrucciones para Autores	59



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

ISSN 0255-6952

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2009; 29 (1): 1-2

El presente editorial de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* corresponde al primer número publicado del volumen 29, año 2009 (primer semestre del año 2009), en el cual se presentan seis (6) artículos de autores del ámbito iberoamericano en diversas áreas de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Todos los artículos, como es costumbre de la *RLMM*, fueron sometidos a la consideración y arbitraje de tres expertos de al menos dos países iberoamericanos para su revisión y evaluación.

Como indicamos en el editorial correspondiente al volumen 28, número 1, año 2008, la *RLMM* fue escogida como medio de difusión para publicar artículos derivados de los trabajos a ser presentados en la décima edición del *Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*, mejor conocido como *IBEROMET*. El *X IBEROMET* se desarrolló en Cartagena, Colombia del 13 al 17 de Octubre de 2008, en el campus de la UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE BOLÍVAR. De todos los artículos en extenso (cerca de 300) enviados a participar en el *X IBEROMET* se escogieron:

- (a) Un grupo de 180 artículos que un comité *ad hoc* nombrado por los organizadores del evento, arbitró y escogió para conformar un número especial de la *RLMM* que será publicado en el segundo semestre del año en curso. Este número especial será el Volumen Suplemento No. S1 (2009) de la *RLMM*.
- (b) El mismo comité *ad hoc* señalado anteriormente escogió 41 artículos para ser enviados a la *RLMM* y ser sometidos al proceso de arbitraje regular de la revista. De estos artículos ya tenemos 2 que fueron arbitrados y aceptados, y que se presentan incluidos en el presente número regular de la *RLMM*. De los restantes artículos, 33 se encuentran bajo arbitraje o en manos de los autores quienes realizan las revisiones a que haya lugar y 6 han sido rechazados hasta la fecha.

La *RLMM* también fue escogida como medio de difusión de los resúmenes de artículos presentados en el *XIII Coloquio Venezolano de Polímeros 2009 (XIII CVP 2009)*, llevado a cabo en el CLUB PUERTO AZUL, del 11 al 14 de Mayo de 2009 en Naguayá, Estado Vargas, Venezuela. Dichos resúmenes se recogerán en el Volumen Suplemento No. S2 (2009) que se publicará durante el segundo semestre del año en curso.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

<http://www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html>

donde encontrarán la versión digital correspondiente a este nuevo número de la *RLMM* junto a todos los números de los volúmenes 22 al 28 (con acceso gratuito a todos los artículos publicados) y las Instrucciones para Autores. La edición de este número de la *RLMM* ha sido posible gracias al apoyo del FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INVESTIGACIÓN (FONACIT) y de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.

Finalmente tenemos el agrado de anunciar que la prestigiosa base de datos internacional SCOPUSTM manejada por la casa editorial ELSEVIER B.V., a través de su división “Elsevier Bibliographic Databases”, seleccionó a la *RLMM* para ser incluida en dicha base de datos desde el año 2009 en adelante. La carta enviada el 12 de febrero de 2009 por Jaqui Mason (Vice President, BD Operations) señala que la revista fue escogida: ***“In recognition of the high quality and relevance to the scientific community”***.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

DEFORMATION BEHAVIOR OF MOLYBDENUM SINGLE CRYSTALS AS OBTAINED FROM QUASIRELAXATION *IN SITU* EXPERIMENTS IN A HIGH VOLTAGE TEM

Pedro Tamayo Meza ^{1*}, Pablo Schabes-Retchkiman ^{2*}, Viacheslav Yermishkin ³

1: Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-UA. Av. Granjas, N°682, Colonia Santa Catarina. Del. Azcapotzalco, CP.02550, México, DF.

2: Departamento de. Materia Condensada, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México, DF. 01000.

3: Institute of Metallurgy Baikov, Russian Academy of Sciences. Lenninsky Prospekt 49, Russian Federation, Moscow.

*E-mail: ptamayom@ipn.mx, schabes@fisica.unam.mx

Recibido: 30-Ene-2008; Revisado: 09-Feb-2009; Aceptado: 21-Feb-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Abstract

A novel methodology for material characterization at the quasi-relaxation regime is presented. The dislocation dynamics on Mo single crystals was studied using experimental relaxation data for two stages of its development. The thermoactivated parameters of dislocation motion in single crystals are fundamental to identify the elementary mechanisms that control dislocation slipping under quasi-relaxation conditions. However, the thermo activated analysis to study the dislocation evolution, is not enough to absolutely identify the process itself. Hence, other methods are required. Thick specimens were tested by *in situ* HVTEM (High Voltage Transmission Electron Microscopy). As a starting point of non-elastic behavior in the metal, the yield point limit was considered, and modeling in quasirelaxation conditions was developed. Finally, the obtained data and analysis allowed us to reveal that the quasi-relaxation method is a powerful resource to obtain important information about the evolution of dislocations in metals.

Keywords: Single crystal, *In situ* HVTEM, Quasi-relaxation method, Dislocations, Stress relaxation, Dislocation density.

Resumen

Se presenta una novedosa metodología para caracterizar materiales en régimen de cuasi-relajación. Usando los datos experimentales de cuasi-relajación se estudia la dinámica de las dislocaciones en monocristales de Mo para dos etapas de este desarrollo. Los parámetros termo-activados del movimiento de dislocaciones en monocristales son fundamentales para identificar los mecanismos elementales que controlan su deslizamiento bajo condiciones de cuasi-relajación. Sin embargo, el análisis termo activado para el estudio de la evolución de las dislocaciones no es suficiente para identificar el proceso en sí. Muestras gruesas fueron ensayadas *in situ* en el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alto Voltaje (HVTEM). Se consideró el límite de fluencia como punto de partida para el estudio del inicio del comportamiento no elástico en el metal. Finalmente, la información obtenida permitió demostrar que el método de cuasi-relajación es un recurso muy poderoso para obtener información importante acerca de la evolución de las dislocaciones en los metales.

Palabras Claves: Monocristales, *In situ* HVTEM, Método de cuasi relajación, Dislocaciones, Relajación de esfuerzo, Densidad de dislocaciones.

1. INTRODUCTION

Since the 1930's there was knowledge of the very important role played by the dislocations produced during plastic deformation on the mechanical properties of metals. However, the studies for establishing the physical characteristics observed in the deformation curve had serious deficiencies. The mechanical characteristics, such as yield limit, deformation resistance, and the fracture limit, were correlated to the dislocational structure, which up to that time was studied by electron microscopy under

static conditions [1]. *In situ* HVTEM (High Voltage Transmission Electron Microscopy) widened the possibilities in the study of the evolutionary processes inside the metal. In the present work the mechanical characteristics in micro-specimens and the structural rearrangement mechanisms are analyzed in dislocational systems under stress, characteristic of transition metals with BCC structure [2].

2. EXPERIMENTAL PART

The Mo single crystals were obtained by electron-beam plasma deposition in vacuum of at least 10^{-6} Torr. The impurity content of the single crystals was determined through mass spectrometry with a detection limit of between $10^{-6} \div 10^{-8}$ % in mass, and corresponded to: C – 0.028; O – 0.02; N – 0.006; H – 0.002; Mg – 0.001; Si – 0.003; Ni – 0.001; Al – 0.001; Fe – 0.003; W – 0.1, % in weight. According to Han *et al.* [3] the impurity content measured implies a monophasic system; a small percentage of inclusions of Mo_2C , oxides of Mg, Ca, Si, Al and nitrides is also present [4].

Molybdenum single crystal micro-specimens with $[100](011)$ and $[100](001)$ orientations, were tension tested inside the HVTEM with ultimate tension strength equivalent to the dislocation segment tension between $0.1\text{--}4.8 \text{ kg/mm}^2$, *i.e.*, close to σ_μ , the micro-yield limit, as determined from the quasi-relaxation tests [5]. Hence, the micro-yield limit is the stress level that induces dislocation movement.

The structural symmetry was analyzed by X-ray analysis and HVTEM. The Laue diagram analysis of the reflecting surfaces type $\{112\}$ and $\{310\}$ allowed the sub-grain evaluation in the radial and azimuthal (Bragg and anti-Bragg), directions respectively.

Planar single-crystalline specimens were tested with an area of $(0.7 \text{ to } 1) \times 3 \text{ mm}^2$, and 20 mm length. The specimens were tested under quasi-relaxation regime in an INSTRON, series 4500 machine, with a registry precision of 0.5%, and a deformation velocity up to quasi-relaxation regime of $4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. The results of the INSTRON were plotted in “log (σ) vs. t” coordinates.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The relationship between the mechanical characteristics and the final structure parameters in a metal is well known, in particular the functional correlation between deformation vs. dislocation density ρ , which can be expressed by:

$$\tau = \alpha G b \rho^{0.5} \quad (1)$$

where ρ is the dislocation density, α is the dislocation multiplicative coefficient, dependent on a number of physical conditions, G is the metal's shear modulus, and b is the Burger's vector.

In particular equation (1) was obtained by several investigators, to determine the yield point strain in crystalline materials based on different models derived from the analysis of the sliding dislocations interactions with barriers of varying nature, that come on the way of free movement of the dislocations during the transition from elastic to plastic deformation. The physical meaning of the other parameters in the equation, depends strongly on the particular mechanisms considered as a model to explain the interaction of the dislocations with the barriers during the plastic deformation process; in some cases ρ refers to dislocation density at the walls of the crystalline structure; in a second it refers to the density of a dislocation forest and in another case as generalized slipping dislocation density.

In Table 1, the most important parameters for this interactions and their physical meaning are shown; their understanding allows a better grasp of this problem.

In equation (1), or it's analogue:

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{0.5} \quad (2)$$

we can introduce the experimental results obtained from the study of τ vs. $\rho^{0.5}$ for a series of materials. Table 2 shows some of the theoretical and experimental results related to stress and dislocation density analysis, and the main difference observed is only on the value of the α coefficient [6-8].

Nevertheless the analysis of $\tau = f(\rho^{0.5})$, from mechanical tests followed by HVTEM reveal a significant contradiction in the physical treatment. In particular extrapolation of this function to a square root type of initial dislocation density, in many occasions leads to negative values of τ_0 [8,9], that has no physical meaning whatsoever. For instance, when Nb single crystals are deformed, an increase in the resistance to deformation has been observed; at the same time, for τ_0 , determined from the function $\tau = f(\rho^{0.5})$, these values are reduced [9].

In a similar way, this lack of correlation was detected for cyclic tests results [10], where the yield stress indirectly determined from the stress-strain deformation diagram yielded smaller values in comparison with static tests, where extrapolation of the $\tau = f(\rho^{0.5})$ leads to opposing conclusions. According to Nabarro *et al.* [11] equation (1) can be obtained from magnitude analysis.

Table 1. Physical meaning of the parameters in equation (1), and model of dislocation interaction with barriers.

α in equation (1)	Meaning of ρ	Interaction mechanism of dislocation	Author of proposed model
$\frac{1}{2\pi}$	Dislocation density in the limits of crystalline lattice	The sliding dislocations surpass the resistance generated by the dislocations that generate periodic networks of dislocations	Taylor [1]
$\frac{1}{2\pi}$	Density of sliding dislocations	The sliding dislocations surpass the effect of containment of the barriers generated on them as a result of the intersection with the dislocation nucleus.	Hirsh, Mott [2]
$\frac{\sqrt{n}}{2\pi}$ for $n = 25$, $\alpha = 0.795$	Concentration and dislocation density, n is the number of dislocations in planar concentration	The sliding dislocations overcome the long range stresses arising from the planar concentration of dislocations	Zeeger [3,4]
$\frac{1}{\pi}$	Density of the dislocation forest	Deflection of the sliding dislocations in the dislocation forest.	Kulman - Wilsdorf [5]
$\frac{1}{2\pi}$	Density of the dislocation forest	Resistance to the sliding dislocations from the intersection of the dislocation forest forming steps	Bazinsky [1]
$\frac{1}{2\pi}$	Total dislocation density	Overcoming the mutual attractive forces of the dislocations for a relative displacement	Gale B [6]

Table 2. α from theoretical and experimental results [7,8]

Metals	T (K)	Values of α in equation (2)	
		Single crystals	Policrystals
Cu	4.2, 293	0, 38; 0.38, 0.21	0.5
Ag	293	-	0.58
Fe	138-198	0.5-0.6	0.7-0.8
	300	0.30	0.70, 0.50, 0.38
	373-473	-	0.80
Mo	77	1.42	-
	195-200	0.84, 0.35	0.36
	300-373	0.49, 0.25	-
Nb	138-198	0.375	-
	293	-	0.42, 0.47,
	300-523	0.125	0.425, 0.440,
V	230	-	0.36
	293	-	0.43
	300	-	0.27
	673	-	0.21
Ta	373	0.3	-

The objective of this work was oriented to demonstrate that the $\tau = f(\rho^{0.5})$, functionality can be obtained not only from formal considerations of the magnitude theory, neither from particular models of the interrelation of the sliding dislocations with barriers of different nature, but based on general physical laws on energy conservation, presenting results of a series of analysis obtained from quasi-relaxation tests performed *in situ* on Mo single crystals inside the HVTEM.

Equation (1) can be obtained from simple energy considerations and it describes the transformation of an initial dislocation structure to one of a specimen under load, that is reversible related to the original structure when the load is applied rapidly, but it can evolve slowly in an irreversible manner under quasi-relaxation conditions.

Studies of thin sections of micro specimens in tension of single crystals of Mo, W and other single crystals with an analogous crystalline geometry to the ones presented in this work (but here tested in the quasi-relaxation regimen “*in situ*” in the HVTEM JEOL 1000, starting from thicker specimens,) demonstrated that the initial physical explanation of the elastic energy accumulation process during load application requires a correction for thick (“real”) specimens.

The micro-specimen deformation measured by the emergence of dislocations at the specimen’s surface demonstrated that only part of the plastic deformation is related to the reversible movement of the dislocations for an applied stress below the yield limit. The other one is, however related to the fact that when a load is applied and the specimen deformed, the interatomic distance expands or increases. It is not difficult to demonstrate that the presence of a dislocational elastic component in the deformation, reflects itself on the magnitude of the elastic relaxation modulus of the specimen more intensely the higher the relationship between the dislocational and atomic component of the deformation, and it can be expressed as:

$$E_r = \frac{E}{1 + \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_e}} \quad (3)$$

where E is the Young’s modulus of the metal, E_r is the Relaxed Young’s Modulus of the metal, and ε_d is the dislocation deformation; ε_e atomic (lattice)

deformation; this is shown schematically in Figure 1.

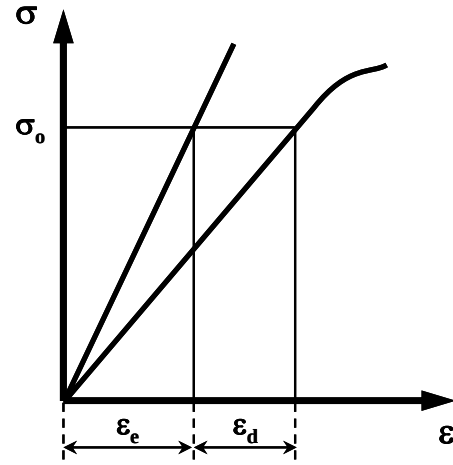


Figure 1. Schematic representation of equation (3): ε_e is the contribution to elastic deformation by the induced geometrical lattice distortion. ε_d is the contribution to the deformation in the elastic range by dislocation displacement during the load in the elastic range.

From Figure 1, it can be inferred that:

$$\varepsilon_e - \sigma = E \varepsilon_e = E_r (\varepsilon_r + \varepsilon_d) \quad (4)$$

and,

$$E = E_r (\varepsilon_r + \varepsilon_d) / \varepsilon_e, \quad (5)$$

after division by ε_e .

When the crystal is deformed elastically, the dislocations are elastically deformed too, meaning they stretch out, increasing their Burgers vector. As a consequence the elastic modulus changes, and this fact has to be taken into account when we determine the relaxation modulus. Notwithstanding, this is not large as compared to the contribution from, or attributable to, the whole load loop of the testing machine.

Considering that the scheme proposed here is incompatible with the traditional method, and ultimately it is based on experimental methods that allow the direct determination of some physical parameters, that characterize the dislocational structure, we modernized the methods according to the fundamental proposals of our scheme.

The equation that describes the dynamical

dislocation kinetics under quasi-relaxation conditions is very complex and can be expressed by [12-14]:

$$\rho(t) = \frac{2}{G b^2} (U_e - \int_0^t \sigma(t) d\varepsilon(t)) \quad (6)$$

where U_e is the initial elastic energy in the loaded specimen up to a maximum stress σ_0 .

The analysis of the quasi-relaxation experiments on Mo were the initial point for the study of the evolution of the elementary thermally activated processes of the dislocational structures.

We only evaluated the influence of the proposed correction for the case of an initial dislocation density in the specimen up to the moment when the machine is stopped, (which corresponds to the point when the stress micro-stage inside the microscope is stopped, for instance at 0.6 the yield stress) which considers the two components of the elastic deformation.

The method developed here by us to analyze the quasirelaxation process is characterized by its richness in data; the whole series of experiments were done using a single specimen that was tested at different initial stress levels. That allowed us to obtain enormous quantities of information about the dynamics of dislocations in the tested specimens, about the length of their displacement, information about the trajectory of this displacements, information about the elementary thermo activated processes, of the evolution of the dislocational system, about some specific mechanical properties related to the inelastic behavior of the metal (micro yield limit and proportionality). Some of the possibilities that these methods allow are applied here for Molybdenum.

If we assume that all the energy concentrated inside the specimen in the elastic range, is accumulated in terms of the energy of the dislocations' elastic fields then:

$$\frac{\sigma^2}{2 E_r} = \frac{G b^2}{2} \rho_d \quad (7)$$

where ρ_d is the dynamic dislocation density. An expression can be worked out that allows the determination of the initial dislocation density in the specimen before application of the load on the

simple. When the specimen is loaded inside the elastic range, then it is assumed that the specimen already had dislocations. If we put $\alpha = (E_r / G)^{0.5}$, then equation (7) can be expressed as equation (1), considering $\tau = \sigma/2$.

In Table 3, the values for a series of metals of the α coefficient are shown determined for specimens with 5 mm diameter and 50 mm length, for a loop of $S = 2.6 \times 10^{-4}$ cm/kg, according to:

$$E_r = \frac{l_0}{F_0 \sum_{i=1}^n C_i} \quad (8)$$

where l_0 is the initial length of the specimen's work zone, F_0 is initial area of the work zone, and C_i is the elastic behavior of the force elements of the test machine (grips, grip lengthening, the column, etc).

In effect, the accumulated free energy of the dislocations is equal to the difference between the elastic energies of the whole loading system and the elastic energy of the specimen, released during discharge, hence:

$$\Delta g = \frac{\sigma_0^2}{2 E_r} - \frac{\sigma_0^2}{2 E} \quad (9)$$

Δg is the Gibbs free energy of the specimen under tension.

It is important to stress that the coincidence between the data in Tables 1 and 3, is much better than the data in Tables 1 and 2. A more in depth analysis of the problem can be found in Ref. 13 (see Ivanova and Ermishkin, p. 80).

3.1 Energy Considerations of the Problem

For this case the increase in the free energy of the specimen as a result the accumulation of a high density of dynamic dislocations can be expressed by:

$$\Delta g_0 = \frac{\sigma_0^2}{2 E_p} - \frac{\sigma_0^2}{2 E} = \frac{\sigma_0^2}{2} \left(\frac{E - E_p}{E_p E} \right) \quad (10)$$

$$g_0 = \frac{\sigma_0^2}{2 E_p} \rho_0 = -\frac{\sigma_0^2}{2} \left(\frac{E - E_p}{E_p E} \right) \quad (11)$$

Table 3. α determined experimentally for several metals.

<i>Metal</i>	<i>α in equation (1)</i>	<i>Metal</i>	<i>α in equation (1)</i>
W	0.116	Cu	0.202
Mo	0.130	Al	0.254
Nb	0.188	Ti	0.221
Fe	0.146	Ni	0.156

Table 4. Influence of the elastic deformation of the dislocations on the dynamical dislocation density and the α coefficient.

σ_0 (MPa)	E_p (MPa)	α		$\rho/10$ (cm ⁻²)	
		$\alpha_1 = \sqrt{\frac{E_p}{G}}$	$\alpha_2 = \sqrt{\frac{E_p E}{(E - E_p) G}}$	ρ_{01}	ρ_{02}
225	2492	0.143	0.143	2.25	2.25
180	2556	0.145	0.145	1.40	1.40
135	2794	0.151	0.152	7.26	7.16
90	3270	0.164	0.165	2.73	2.70
45	4444	0.191	0.192	5.64	4.99

Equation (11) implies:

$$\sigma_0 = \alpha G b \rho_0^{0.5} \quad (12)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_p E}{(E - E_p) G}} \quad (13)$$

Equation (12), without consideration of the elastic deformation of the dislocations, can be written as:

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_p}{G}} \quad (14)$$

Table 4 presents data that shows how the elastic deformation of dislocations influences the density of the dynamic dislocations for well established initial boundary conditions and values of the stress σ_0 in a Mo single crystal $[110]\langle 100 \rangle$ at $T = 293$ K.

From Table 4 we realize that to consider the influence of the elastic deformation of the dislocations on the magnitude of the α coefficient and the density of the dynamic dislocations for pre-established conditions of the initial stress, does not influence strongly the value and can be discarded for all practical purposes. For that reason, the initial arguments presented in [12,15], are undoubtedly attained from the qualitative and quantitative points of view, as much as regards the evolutonal image of the dislocational structure during quasirelaxation as well as their evaluation characteristics respectively.

Figure 2 shows quasirelaxation curves obtained for different initial stress σ_0 at $T = 293$ K. In these curves two stages are clearly defined: The first stage lasts up to 50 seconds and the second stage manifests itself during 50 to 700 seconds of the start of the test.

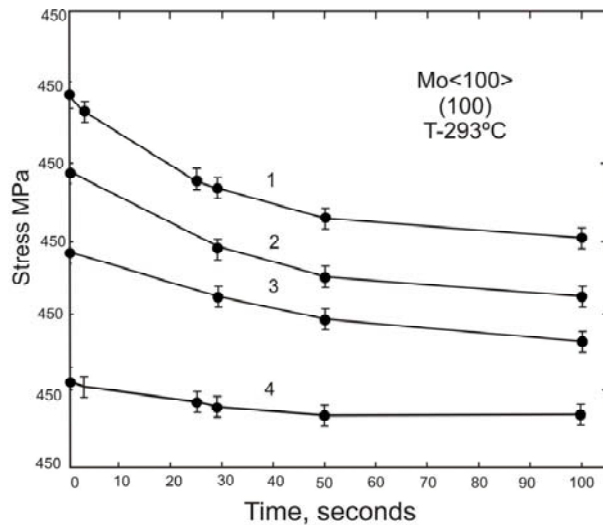


Figure 2. Quasirelaxation curves for Mo single-crystal specimens. The values correspond to (1) 396 MPa, (2) 296 MPa, (3) 292 MPa, and (4) 208 MPa.

In previous work [13,15] we have demonstrated that the whole quasi-relaxation curve can be analytically described by the superposition of two functions a hyperbolic and an exponential function of the kind:

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{1 + K(\sigma_0 - \sigma_1)t} + \sigma_1 \cdot e^{-\gamma t} \quad (15)$$

where σ_0 , σ_1 , K , and γ are approximation parameters.

Beyond 30-120 seconds of the test (within the margin of error) the experimental curve corresponds to an exponential behavior. The statistical verification of the hypothesis on the possibility of representing analytically the relaxation experimental curves, given in equation (12) and the exponent using the Pearson criteria, allow us to sustain this method.

The single crystal substructure with growth axis $\langle 100 \rangle$ contains first order sub-grains with ill-defined columns of 1 a 2 mm in length and 0.1–0.5 mm in transversal direction, and also second order equiaxial sub-grains with sizes between 0.05–0.5 mm. The misorientation between the subgrains of first order is below tenths of a degree, and between subgrains of the second order less than 0.15 of a degree (Figure 3).

The observed structure shows different dislocation segments, stretched out in the $\langle 111 \rangle$ direction, dislocation concentration and small angle dislocation edges. The average dislocation density

ρ , oscillates between 10^6 – 10^7 cm^{-2} .

Mo, W, Fe, FeSi, Va and Zn single crystal microspecimens and alloys of W+Re and Ta *in-situ* tested in the HVETM column, have demonstrated that the edge dislocations start moving at very low stress values, several times lower than the proportionality limit determined by the tests done in macroscopic specimens in universal testing machines. This circumstance coincides with the macroscopic experimental data about the study of dislocation mobility at room temperature using the method of selective corrosion under load, according to the three point bending method. Dislocation movement was observed at a value of $\sigma = 0.40 \text{ kg/mm}^2$ for a Mo [17], and $\sigma = 0.56 \text{ kg/mm}^2$ for W [18].

In the present experiments, in $[100]$ (011) and $[100]$ (001) , single crystal Mo shows that the ultimate tensile stress, determined approximately from the dislocation segment tension [6], has a value between 0.1 – 4.8 kg/mm^2 , *i.e.*, very close to the micro-yield limit values σ_{μ} , determined from quasi-relaxation experiments and hysteresis mechanisms.

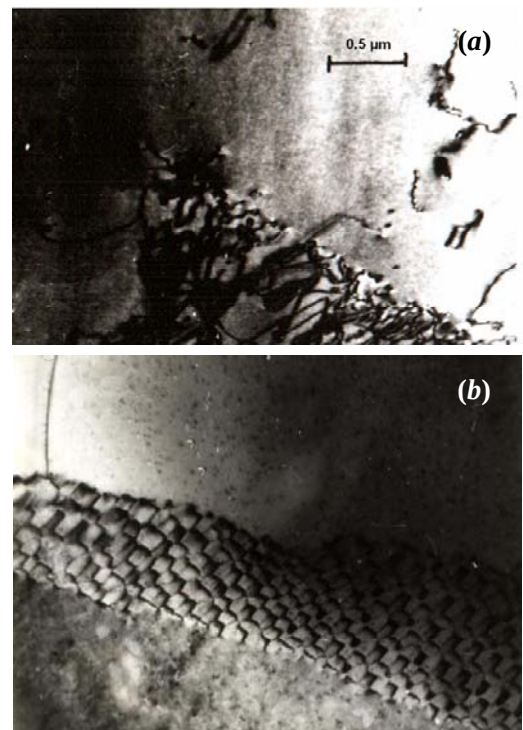


Figure 3. As-grown dislocation structure of a Mo single crystal: (a) Dislocation concentration, and (b) Sub-boundaries.

The equation that describes the deformation process of the specimens under quasi-relaxation conditions, was developed by us considering the following conditions: the length of the load loop of the testing machine is kept constant after turning off the system at a relaxation instant $t = 0$, and in another moment t ; in the most general case, the specimen begins to relax after a previous plastic deformation ε_p was performed. Hence, starting from the boundary condition that during the test the longitude of the mechanical force loop of the machine is kept constant, it is possible to obtain an expression for the deformation in the structure with the quasi-relaxation behavior that can be represented by:

$$\varepsilon = \left\{ \sigma_0 - \sigma(t) \left(1 + \frac{2 \varepsilon_n C_0}{\sum_{i=1}^n C_i} \right) \right\} \frac{\sum_{i=1}^n C_i F_0}{l_0} \quad (16)$$

where σ_0 is the initial stress level, ε_0 is the initial deformation of specimen, $\sigma(t)$ is the stress applied on specimen at time t , and $\sum C_i$ is the elastic coefficient of the mechanical loop considering the specimen elastics, and C_0 is the rigidity of the specimen.

Equation (16) is obtained from the comparison of the length of the loop of load of the test machine immediately after applying the stress on the specimen up to a value σ_0 , at $t = 0$, and then at a time t ; it is assumed that at t is plastically deformed with a deformation ε_0 .

At $t = 0$, the length of the loop of load of the test machine (L) is equal to the sum of all the

elongations of the machine elements that transmitted the load on the specimen; *i.e.* to the length of both grips, including the specimen, which are deformed both elastically as well as plastically ε_0 . If we designate the elastics of the whole machine as S_i , then:

$$L(0) = \sum_{i=1}^{n-1} l_i + P_0 \sum_{i=1}^{n-1} C_i + \frac{P_0 l_0}{F_0 E} + \varepsilon_0 l_0 \quad (17)$$

and after a time t , of stopping the machine, the same length can be expressed as:

$$L(t) = \sum_{i=1}^{n-1} l_i + P(t) \sum_{i=1}^{n-1} C_i + \frac{P(t) l_t}{F_t E} + \varepsilon_0 l_0 + \Delta l_r \quad (18)$$

being Δl_r the increase in the specimen length during the process of stress relaxation. Because the machine's loop length cannot vary, and

$$L(0) = L(t) \quad (19)$$

Equating the right hand side of equations (17) and (18), and upon reduction we obtain:

$$(P_0 - P(t)) \sum_{i=1}^{n-1} C_i = \frac{P(t) l_t}{F_t E} - \frac{P_0 l_0}{F_0 E} - \Delta l_r \quad (20)$$

Considering that the specimen's volume is kept constant during the plastic deformation, then $l_0 F_0 = l_t F_t$, and hence:

$$F_t = l_0 F_0 / l_t \quad (21)$$

During load, the specimen's elastic behavior, after an initial plastic deformation, can be obtained by mixing equations (8) and (21), which leads to equation (22):

$$\frac{l_t}{F_t E} = \frac{l_t^2}{l_0 F_0 E} = \frac{(l_0 + \Delta l_p)^2}{l_0 F_0 E} \approx \frac{l_0^2 (1 + 2 \varepsilon_0)}{l_0 F_0 E} = \frac{l_0 (1 + 2 \varepsilon_0)}{F_0 E} \quad (22)$$

After putting equation (22) in (20), and calling $\varepsilon = \Delta l_r / l_0$, followed by simple transformations the result acquires the following functionality:

$$\varepsilon = P_0 \sum_{i=1}^n C_i - P(t) (C_i + 2 C_0 \varepsilon_0) \frac{F_0}{F_0 l_0} = \left\{ \sigma_0 - \sigma(t) \left(1 + \frac{2 C_0 \varepsilon_0}{\sum_{i=1}^n C_i} \right) \right\} \times \frac{F_0 \sum_{i=1}^n C_i}{l_0} \quad (23)$$

i.e. equation (23), is the expected result.

In Ref. [12] it was demonstrated how it is possible to analyze the dislocations dynamics and realize a thermally activated analysis of the deformation under quasi-relaxation conditions using equations (1) and (2). *In situ* three point flexural bending tests, showed that the dislocations sliding start at very low stress values, several times lower than the proportionality limit as determined from the macroscopic tests, as mentioned above for Mo [15]. The stress that produces the break-up of the dislocation segments depends on the chemical purity of the metal and the dislocation's segments length. Considering that at the moment of edge dislocations breakup, the initial dislocation density ρ can increase by a factor not higher than $\pi/2$, and from the equation (1), then for Mo with starting ρ of 10^5 – 10^6 cm⁻², the micro-yield limit fluctuates between 0.05 to 0.15 kg/mm², which is very similar to the stress necessary to put into motion the screw dislocations. As a consequence, even in the plastic deformation regime, for macroscopic specimens, $\sigma_{pr} = 14 - 18$ kg/mm², an intense dislocation generation is produced by the accumulation of the tails of the non-screw mobile dislocation segments edge. When the deformation starts, the screw dislocation multiplication is the most efficient mechanism to increase ρ in micro specimens, as can be seen in Figure 4. To this mechanism corresponds up to 80% of the increase in mobile dislocation density.

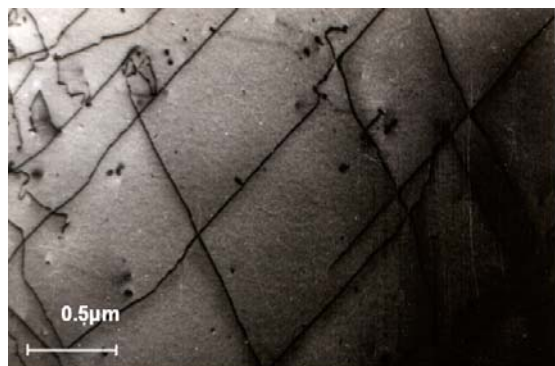


Figure 4. Dislocation structure in a Mo single crystal weakly deformed.

The remaining 20% corresponds to regenerative mechanisms of new dislocations; this mechanism is the Frank-Reed, with an anchoring spot, as shown in the schematic Figure 5, also to dislocation sources that act on stress concentrators at the specimen edges or in micro-cracks, as shown in the HVTEM

micrograph (Figure 6).

At the start of the deformation process, when the screw dislocations increase dynamically, which were initially generated by the sliding of the edge segments of type J and V, the increase in the moving dislocation density is also influenced, and when a micro-crack is present, the regenerative type sources prevail.

The results of these observations coincide with those of Japanese researchers which have confirmed many of the characteristics about the dynamic behavior of the individual dislocations and their inter-relationships, which were theoretically predicted [16,17]. When the load is increased, the number of edge dislocation segments increases which were involved during the deformation process and hence in a very intense way develops the increase in the screw dislocations density.

In the early stages deformation of the specimens, the sliding of dislocations in $\langle 111 \rangle$ {110}, was observed in which the planes of type {110} were show-cased.

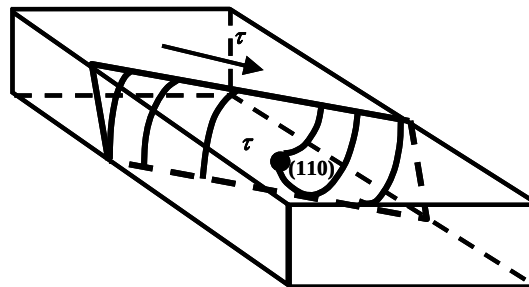


Figure 5. Schematics of the Frank-Reed source with an anchoring point.

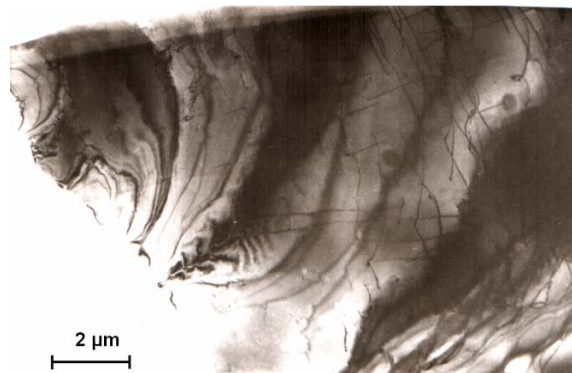


Figure 6. In situ observation of dislocation generation at the front of crack of concentrated stress in a Mo single crystal.

The dominant role of the non-screw (edge) dislocations, on the plastic deformation of micro specimens in the early stages of deformation, allows an association to the instant at which the micro yield limit appears. At that instant the non-screw dislocations break up and the massive sliding starts of the screw dislocations, originating the emergence of the yield tooth as a step of the micro yield [18,19].

The sudden increase in ρ of the dynamic dislocations at the stage, which from the view point of the macroscopic deformation laws define elasticity, allows an analysis as a stage of accelerated process of hardening. Problems related to the hardening coefficient at this stage and the relationship between stress and strain were analyzed before in [20] and by Yermishkin and Plastinin [23] for Fe. It is interesting to point out that Imura *et al.* [2] came to the same conclusions on single crystals of Fe. In the above references $\tau/\tau_s = f(\rho)$, describes the sliding dynamic dislocation density, which increases in well defined temperature ranges that for single crystalline Fe varies between $T = 153$ K and 293 K at the micro yield stage up to reaching the yield limit. It can be noticed that the dislocation multiplication in single crystals of Fe occurs at least, at a stress of $\tau/\tau_s \geq 0.25$.

As a support of the developments presented here, in Figure 7, $\tau = f(\rho_{\text{dyn}}^{0.5})$ is plotted for Fe specimens, using data obtained from tests done by the quasi-relaxation method, in which the experimental data from [2] has been used. The agreement between the data obtained from quasi-relaxation and that obtained by *in situ* HVTEM is remarkable so much qualitatively as quantitatively. Hence, we can point out without hesitation that the results shown in this paper support strongly the idea that the active dislocation multiplication is characteristic, not only of the macroscopic plastic deformation, but also of the micro plasticity stage [21]. If in the micro plasticity stage the deformation velocity is expressed $\varepsilon = b \rho v$, and is given by an enhanced sliding velocity of the non-screw dislocations of relative low density ρ , then when the macroscopic limit of yield is reached, this will yield a slow sliding of the screw dislocations with a high density ρ .

As a consequence of the above, the yield limit corresponds physically to the stress at which the

highest importance for the plastic deformation appears through the sliding of screw dislocations.

The emergence of the yield tooth in the stress-strain diagram is related to the fact that in absence of mobile dislocations, the disanchoring of sources that generate them requires considerable higher stresses than for the dynamic multiplication during the process of an ulterior deformation.

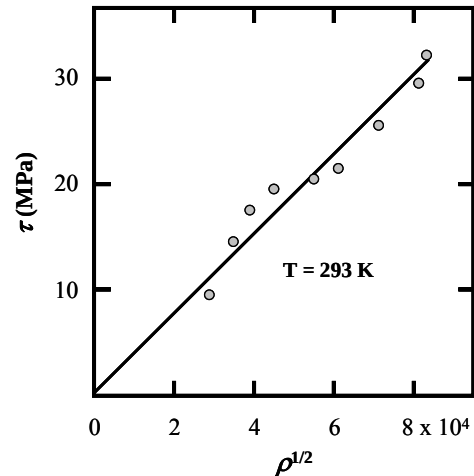


Figure 7. $\tau = f(\rho_{\text{dyn}}^{0.5})$ for single crystals of Fe, as measured from the quasi-relaxation data. Experimental points from Ref [2], at 293 K at the micro yield stage.

4. CONCLUSIONS

As results of HVTEM *in situ* experiments it has been established that:

- During load above the micro yield-point, elastic deformation happens through the dynamic dislocations which appear as a result of reproduction of the original dislocations contained in the sample, when sliding is activated of the edge dislocation segments, dragging along the tails of the screw dislocations.
- The dynamic dislocations present in crystalline materials under load conditions, reversibly are related to the dislocation structure that stays in the specimen after unloading;
- Equation (1) relates the applied stress with the dynamic dislocations density under loading conditions, so much in the elastic field, as well as during the plastic deformation of the

specimen.

- The concepts established in this work avoid the contradictions between the theoretical analysis of the function $\tau = f(\rho^{0.5})$ and the analogous data obtained from the experiments;
- The results from the studies on the dynamics of the dislocations based on the relations obtained from experiments under quasirelaxation conditions, were corroborated experimentally *in situ* in the HVTEM using Mo single crystals with identical chemical composition and crystallography.
- The *in situ* tests inside the HVTEM allow establishing an excellent correlation of the evolution of the structure of dislocations at two levels of resolution: In the atomic range of the order of 0.2-0.5 μm , and at the macro range, *i.e.*, several microns.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to the High Voltage Electron Microscopy facility of the Russian Academy of Science where the in-situ experiments were performed. We also thank Mr. Josue Romero (UNAM) and Maria Conchita Diaz Aguilar, IPN ESIME-Azcapotzalco for technical support.

6. REFERENCES

- [1] Luft A, Kaun L, *Phys. Stat. Solidi B* 1970; **37** (2): 781-793.
- [2] Imura T, *Dynamic Study of the Dislocation Progress of the Plastic Deformation and Fracture by High Voltage Electron Microscopy*, London-New York (U.K.-USA): Academic Press, 1974, p. 179-188.
- [3] Gan G, Gilbert A, Gaffi P, "Vliyanie Rastvorimosti Elementov na Perejod Tugoplavkij Metallov iz Plasticheskogo v Jrupkoye Sostoyaniye". *M: IMET* 1964, p. 57.
- [4] Fugita H, "Applications of an Ultra-High Voltage Electron Microscope to Metal Physics". In: *Proceedings of 4th Congress International on Electron Microscopy*. Toulouse (France): 1975, p. 237-242.
- [5] Hirth JP, Lothe J, *Theory of Dislocations*, Institute of Physics, Oslo University. New York (USA): McGraw-Hill Book Company, 1972, p 599.
- [6] Ikeda S, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1969; **27** (6): 1564-1578.
- [7] Trefilov VI, Milman YF, Firtsov SA, *Fizicheskie Osnovy Prochnosti Tugoplavkij Metallov*. Kiev (Ukraine): Naukova Dumka, 1975, p. 314.
- [8] Dingley DJ, McLean D, *Acta Metall.* 1967; **15** (5): 885-901.
- [9] Edington JW, *Philos. Mag.* 1969; **20** (165): 531-538.
- [10] Ivanova VS, Goritski VM, Orlov LG, *Fizika Metallov i Metallovedenie* 1973; **T35**: 1291-1298.
- [11] Nabarro FRN, Bazinskii ZS, Holt DB, "Plastichnost Chistij Monokristallov", *M: Metallurgia* 1967; p. 213.
- [12] Geminov VN, Yermishkin VA, "Quasirelaxation as a powerful method of a steady-state creep characteristics prediction". In: *Proceeding of II International. Conference on Mechanical Behavior of Materials*. Boston (USA): American Society for Metals, 1976, p. 138-154.
- [13] Ivanova VS, Ermishkin VA, *Prochnost I Plastichnost Tugoplavkij Metallov I Monokristallov*. Moscow (Russia): Ed. Metallurgiya, 1976, p. 80-101, and Ivanova VS, Yermishkin VA, Smirnov EG, *Fiz. J. O. Metal.* 1978; **5**: 133-136.
- [14] Ivanova VS, Ermishkin VA, Plastinin VM, *Metallofizika* 1981; **T3** (3): 100-108.
- [15] Savitsky EM, Ivanova VS, Yermishkin VA, *Struktura I Svoystva Monokristallov Tugoplavkij Metallov*. M: Nauka, 1973, p. 139-143.
- [16] Fuyita H. In: *Proceeding of 4th ICEM*. Toulouse (France), 1975, p 237-242.
- [17] Prekel HL, Conrad H, *Acta. Metall.* 1967; **15** (5): 955-958.
- [18] Nabarro FRN, Basinski ZS, Holt DB, *Adv. Phys.* 1964; **13** (50): 193-323.
- [19] Lee KS, Eckert J, Chang YW, *J. Non-Cryst. Solids* 2007; **353** (26): 2515-2520.
- [20] Cottrell AH, Nabarro FRN. In: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Cottrell AH (ed.). Oxford (UK): Clarendon, 1953, p 98.
- [21] Suzuki T, Takeuchi S, Yoshinaga H, *Dislocation Dynamics and Plasticity*. Berlin

(Germany): Springer-Verlag, 1991.

- [22] Tamayo Meza P, Yermishkin V, Bulnes Aguirre F. In: Proceedings of *First International Workshop in Applied Mathematics*. México DF (México): Instituto Politécnico Nacional, 2003, p. 239-254.
- [23] Yermishkin VA, Plastinin VM, Monokristally tugoplavkij i redkij metallov, splavov i soyedininii. M: Nauka, 1077. Pgs.157-159.

EFFECTOS SUPERFICIALES DEL BRUÑIDO POR RODILLO EN EL ACERO AISI 1045

Silvio Díaz ^{1*}, Teresita Robert ^{2*}, Ortelio Boada ¹

1: Dpto. de Procesos Tecnológicos, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Las Villas. Santa Clara, Cuba.

2: Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., México.

* E-mail: silviodr@uclv.edu.cu, robertn@servidor.unam.mx

Recibido: 08-Jul-2008; Revisado: 14-May-2009; Aceptado: 22-May-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

El bruñido por rodillo simple es un proceso de deformación plástica que mejora la calidad superficial y las propiedades mecánicas de los materiales. Se realizó un estudio experimental en piezas simétricas rotativas de acero AISI 1045 en un torno paralelo convencional, empleando una herramienta de bruñir por rodillo simple construida para tal efecto. Las variables empleadas en el proceso son las consideradas más importantes: fuerza compresiva, avance y número de pasadas de la herramienta. Los modelos estadísticos que describen el efecto de las variables del proceso en el incremento de la dureza superficial y la calidad superficial y en la variación del diámetro exterior fueron procesado por el software STATGRAPHICS® Plus v.4.1. Se muestra un gráfico que toma en consideración una combinación de los contornos en isolíneas de las superficies de respuesta estimada de los incrementos de la dureza y de la calidad superficial, de donde de una manera fácil, se obtienen las combinaciones de fuerza compresiva y avance para obtener los resultados buscados.

Palabras Claves: Bruñido por rodillo simple, Deformación plástica superficial, Rugosidad superficial, Dureza superficial

Abstract

Single roller burnishing is a plastic deformation process which improves surface quality and some mechanical properties of materials. An experimental study in AISI 1045 steel axisymmetrical pieces is performed in a conventional parallel lathe with a burnishing roller tool fabricated for this experimentation. The process variables used, are those considered as the most important: compressive force, feed and number of passes of the burnishing tool. Statistical equations describing the effect of the process variables on hardness, surface quality and external diameter increments are processed by STATGRAPHICS® Plus v.4.1. From the estimated surface responses, shown in contour isolines of hardness and surface quality increments, a combined graph is produced, where the compressive force and feed combinations are easy to locate for obtaining the targeted burnishing results.

Keywords: Single roller burnishing, Surface plastic deformation, Surface roughness, Surface hardness

1. INTRODUCCIÓN

El acabado superficial de piezas metálicas es de vital importancia en el mundo actual, ya que los fenómenos físicos, químicos y mecánicos que afectan su desempeño generalmente se inician en la superficie. Se necesitan, más que antes, ingenieros e investigadores dedicados a estos temas con una buena preparación teórico-práctica, ya que los metales siguen representando una parte muy importante en el consumo mundial de materiales [1].

La deformación plástica superficial (DPS) constituye un método de tratamiento superficial de las piezas para incrementar sus cualidades físico-mecánicas, específicamente la dureza [1-3], el

acabado superficial [1-6] y las tensiones residuales compresivas [4] aprovechando la plasticidad de los metales, lo que permite también incrementar la resistencia al desgaste [3], a la fatiga y a la corrosión [1].

Aunque el bruñido por rodillo se viene empleando desde inicios del pasado siglo en múltiples aplicaciones, aún no se utiliza de manera sistemática, fundamentalmente por desconocimiento [7]. Asimismo, se requiere del uso del herramental específico para su aplicación y de la correcta selección del régimen apropiado de trabajo, a partir del tipo de material tratado y del resultado deseado [8].

Existen diversos procedimientos para el empleo de la deformación plástica superficial como alternativa para el acabado de las piezas, siendo el bruñido por rodillo simple un proceso muy empleado que resulta sencillo, de fácil aplicación y es posible emplearlo en una gran cantidad de tipos de piezas y de metales [1-4,6,9,10].

Entre los parámetros que más influyen en el proceso se encuentran la fuerza compresiva [1-3,6,9], el avance [1,3,6], el número de pasadas [1-4,6], la velocidad del bruñido [3-6,9], la profundidad de penetración [4,11], el tiempo [11], la dureza superficial inicial [11], el material de la pieza [2,10,11], la lubricación [9], la combinación con otros tipos de tratamientos [5,10], el ancho de contacto del rodillo [9], la orientación del bruñido [9] y el acabado superficial inicial [2-4,10,12], entre otros. En estos trabajos se ha podido analizar el comportamiento de diferentes parámetros como la rugosidad superficial [1-6,9,10], la dureza superficial [1-3,9], la microdureza [1,4,6,10,11], la profundidad de la capa endurecida [1,10], la disminución del diámetro exterior [1,11], la resistencia al desgaste [3,9], las tensiones residuales [4,6] y las propiedades tribológicas [9].

Este tratamiento mecánico aumenta la resistencia al desgaste, porque al bruñirse la superficie casi se nivelan la altura de las crestas y la profundidad de los valles, reduciendo el desgaste de dicha superficie. La resistencia a la fatiga aumenta por la acritud y la aparición de altas tensiones residuales compresivas en la capa subsuperficial. El bruñido ayuda a disminuir las imperfecciones como son los poros, las hendiduras y las marcas o huellas dejadas por la herramienta durante la elaboración de la pieza a bruñir. También aumenta la resistencia a la corrosión, porque al reducir la porosidad y las marcas de herramientas, las sustancias reactivas o contaminantes tienen menor posibilidad de corroer a la superficie bruñida.

El bruñido es una operación secundaria de acabado superficial, menos nocivo para el medio ambiente que los esquemas tecnológicos tradicionales utilizados para endurecer y mejorar las superficies; lo cual resulta en un motivo más para que se estudie como alternativa tecnológica por las ventajas en el orden técnico, económico y ambiental.

Este artículo estudia el empleo del bruñido por rodillo simple para mejorar las características superficiales, acabado o rugosidad y dureza, en probetas cilíndricas de acero AISI 1045 utilizando

un torno paralelo convencional.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material

Se selecciona para la experimentación un acero de contenido medio de carbono, AISI 1045, cuya composición química se muestra en la Tabla 1. Este acero ha sido empleado en experimentaciones similares [1,10,13,14], porque es representativo en la fabricación de piezas de la industria mecánica [6,10], específicamente de piezas tipo ejes y, además, es de fácil deformación.

Tabla 1. Composición química del material de la probeta.

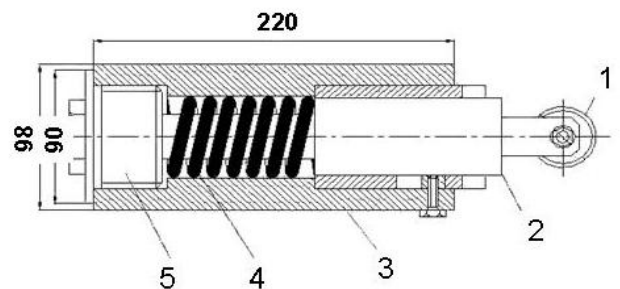
C	Mn	Si	P	S
0,48%	0,63%	0,369%	0,027%	0,037%

2.2 Herramienta de Bruñir

Para la experimentación se diseñó y fabricó una herramienta que se puede clasificar de rodillo simple, con un sistema de carga mecánico (Figura 1) [1-3,6,9,10].



(a)



(b)

Figura 1. (a) Herramienta de bruñido por rodillo. (b) Esquema de ensamblaje de la herramienta de bruñir por rodillo simple: (1) rodillo, (2) vástago, (3) cilindro, (4) muelle, (5) calibre roscado.

En la Figura 1(b) se muestra el cilindro (3) que está firmemente instalado en el porta-herramienta del torno paralelo. El muelle helicoidal de compresión (4) (41 mm de diámetro, 14 mm de ancho, acero AISI D2, dureza 58 HRC y acabado Ra 0,8 μm) ejerce la fuerza durante el tratamiento, la cual se transmite a través del vástago (2) al rodillo (1). El calibre roscado (5) se pone en contacto con un reloj comparador de una apreciación de 0,01 mm para medir el desplazamiento axial. El valor de la fuerza ejercida se determina mediante una carta dinamométrica, previamente calibrada, que establece la relación entre la fuerza de bruñido y el desplazamiento axial correspondiente.

2.3 Preparación de las Probetas

Se prepararon probetas (Figura 2), a partir de una barra laminada en frío de 65 mm de diámetro. El diámetro exterior de las probetas, D_p , es de 63 mm.

Este valor sigue la relación entre dicho diámetro y el diámetro del rodillo, D_{rod} , que según Odintsov [8] debe ser:

$$1,5 \leq \frac{D_p}{D_{rod}} \leq 2,5 \quad (1)$$

$$\frac{D_p}{D_{rod}} = \frac{63}{41} = 1,53$$

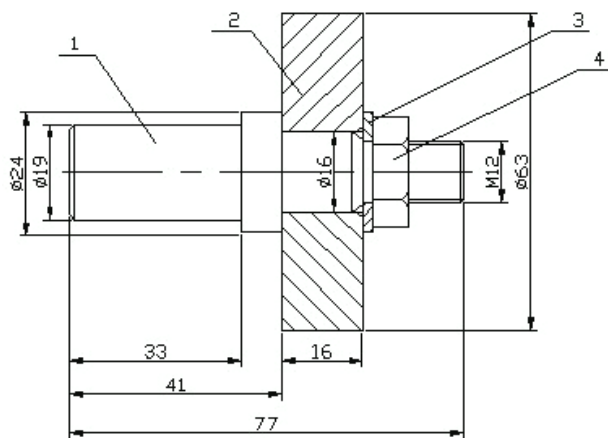


Figura 2. Esquema de montaje de la probeta: (1) mandril, (2) probeta, (3) arandela de sujeción, (4) tuerca.

Para garantizar el acabado superficial previo al tratamiento, la probeta se cilindró exteriormente con los siguientes datos de corte: avance de 0,09 mm/rev, 1 mm de profundidad de corte en una pasada, 850 rpm de frecuencia de giro y 173,57 m/min de velocidad de corte.

Las mediciones de la dureza superficial se realizaron con un durómetro Vickers HECKERT HMO 10 aplicando una fuerza de 98,1N (10 kgf) durante 15 s, de acuerdo a la norma ASTM E92-82(2003). En el inciso 5.1.2 de la misma norma, se establece que la superficie de la muestra debe estar preparada de tal manera que se definan claramente los extremos de las diagonales y se puedan medir con una precisión de $\pm 0,5\%$ de la longitud de las diagonales. Las mediciones efectuadas en este trabajo satisficieron dicho requerimiento.

La rugosidad superficial se determinó en un rugosímetro HOMMELWERKE T 1000. El diámetro exterior se midió con un micrómetro de exteriores MITUTOYO de 50–75 mm con una apreciación de 0,01 mm.

Las condiciones iniciales de las muestras a deformar fueron: dureza $216,81 \pm 11,865$ HV, rugosidad, $0,760 \pm 0,254$ μm y diámetro exterior de $62,320 \pm 0,493$ mm.

2.4 Máquina y Equipamiento

En la Figura 3 se muestra la instalación de una probeta en el torno convencional, con el rodillo simple acercándose a ésta.

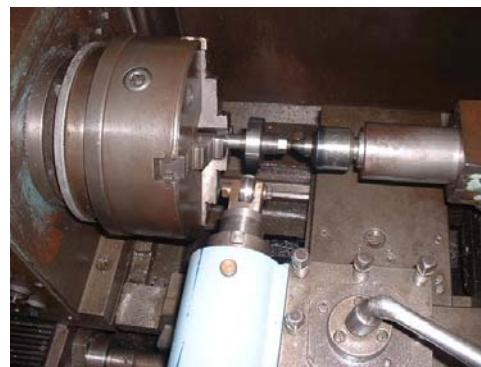


Figura 3. Proceso de bruñido por rodillo en el torno paralelo convencional

La herramienta de bruñir fue instalada en un torno paralelo convencional, modelo C-11 MT (Bulgaria), mostrado en la Figura 3.

Todas las mediciones, antes y después del bruñido, se realizaron cuidadosamente siguiendo los procedimientos normalizados y aplicando procesos estadísticos.

2.5 Procedimiento

Las variables independientes consideradas en el modelo experimental son: fuerza compresiva A (N), avance B (mm/rev) y número de pasadas C. En la

Tabla 2 se muestran los parámetros de entrada y sus niveles de variación.

Tabla 2. Parámetros de entrada del experimento.

Parámetros	Símbolo	Niveles		
		Min.	Med.	Máx.
Fuerza (N)	A	1000	1500	2000
Avance (mm/rev)	B	0,066	0,147	0,228
Número de pasadas	C	3	-	5

Otros parámetros empleados y que se mantuvieron constantes fueron:

- La velocidad de bruñido a una frecuencia de giro constante de 150 rpm, resultando en una velocidad de trabajo de 29,68 m/min. Estos valores se consideran bajos para evitar la posibilidad de falta de rigidez del sistema.
- La lubricación, en la que se empleó un aceite industrial soluble al 5% en agua.

Ambas variables se fijaron para obtener un modelo experimental con un número de corridas que no sea excesivo y que garantice confianza en los resultados.

Los parámetros del bruñido por rodillo empleados en este trabajo están resumidos en la Tabla 3, donde N = número de experimento, $\overline{Ra}_f$ = Rugosidad superficial media final (μm) medida en la dirección paralela a la dirección del movimiento de la herramienta, $\overline{HV}_f$ = Dureza Vickers media final, medida en seis lugares equidistantes de la superficie bruñida alrededor de las probetas, $\overline{De}_f$ = Diámetro exterior medio final en mm.

2.6 Diseño experimental

Se utilizó un diseño experimental del tipo factorial de múltiples niveles, por la utilidad de la información que proporciona y por la facilidad de procesamiento; también por existir referencias de su empleo en investigaciones de materiales sometidos a este tipo de tratamiento superficial [1,3,11,15].

Para definir y establecer el rango y los niveles de las variables se realizó un experimento previo [14], donde se constató que el número de pasadas de la herramienta, variando entre tres y cinco, tiene una influencia poco significativa en las cualidades superficiales de las muestras, Tabla 2, lo que permite disminuir la cantidad de ensayos

experimentales, ahorrar material, disminuir el tiempo en los ensayos y mantener un nivel satisfactorio de seguridad estadística en los resultados. Esto da un modelo con un diseño factorial que resulta en 18 experimentos. Cada uno de ellos se replicó 3 veces, para obtener un total de 54 ensayos experimentales.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 3 se presenta el promedio de los resultados experimentales asociados a los niveles aplicados de fuerza, avance y número de pasadas de la herramienta.

Tabla 3. Resultados experimentales.

N	A (N)	B (mm/rev)	C	$\overline{Ra}_f$ (μm)	$\overline{HV}_f$	$\overline{De}_f$ (mm)
1	1000	0,066	3	0,16	222	63,191
2	1500	0,066	3	0,13	222	63,273
3	2000	0,066	3	0,12	239	62,963
4	1000	0,147	3	0,22	245	62,858
5	1500	0,147	3	0,15	247	62,904
6	2000	0,147	3	0,16	253	62,965
7	1000	0,228	3	0,30	216	63,347
8	1500	0,228	3	0,21	219	63,217
9	2000	0,228	3	0,18	254	62,915
10	1000	0,066	5	0,11	220	63,197
11	1500	0,066	5	0,12	219	63,26
12	2000	0,066	5	0,11	240	62,916
13	1000	0,147	5	0,18	242	62,919
14	1500	0,147	5	0,16	245	62,928
15	2000	0,147	5	0,15	242	62,937
16	1000	0,228	5	0,27	222	63,263
17	1500	0,228	5	0,15	217	63,228
18	2000	0,228	5	0,17	241	62,903

Para el análisis estadístico de los valores obtenidos experimentalmente se utilizó el paquete estadístico STATGRAPHICS® Plus v.4.1; con el cual se determinó el comportamiento de la dureza superficial, de la rugosidad superficial y del diámetro exterior de la probeta en función de las variables de entrada mencionadas, mediante diagramas de Pareto, las superficies de respuesta producidas y modelos matemáticos obtenidos.

3.1 Dureza Superficial

El modelo matemático, Ec. (2), que describe la influencia de las variables independientes consideradas, así como de las interacciones entre ellas, sobre el incremento de la dureza después del tratamiento, $dDureza$, tiene un coeficiente de regresión de 89,75%.

$$\begin{aligned} dDureza = & 60,38 - 0,06 A - 220,43 B + \dots \\ & \dots 0,24 A B + 0,013 A C + 255,07 B^2 + \dots \\ & \dots 24,26 B C + 0,00000001 A^2 C - 0,42 A B^2 - \\ & \dots 0,02 A B C \end{aligned} \quad (2)$$

En la Figura 4 se muestra el *Diagrama de Pareto*, que ilustra los efectos estandarizados de las variables. Los parámetros que influyeron significativamente en el incremento de la dureza son: el avance en su componente cuadrática y en su interacción con la fuerza y la interacción de la componente cuadrática de la fuerza con el número de pasadas. En un segundo grupo hay una influencia de la componente lineal del avance y de la interacción de la componente cuadrática de dicho avance con la fuerza, así como la de las tres variables, posteriormente la de la componente lineal de la fuerza y de su interacción con el número de pasadas de la fuerza. El efecto menos significativo lo tiene la influencia de la interacción del avance y el número de pasadas.

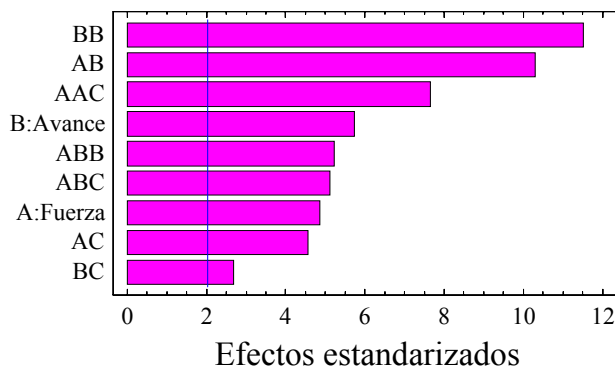


Figura 4. Diagrama de Pareto indicando la influencia de los parámetros de entrada en el incremento de dureza.

La cantidad de pasadas es estadísticamente significativa solo en sus interacciones con las variables restantes, dureza y avance. Como se puede apreciar en la Ecuación (2), no están incluidas las variables cuyas influencias no son significativas, lo cual se corrobora en el diagrama de Pareto.

En la Figura 5 se muestra la superficie de respuesta estimada para el incremento de la dureza al variar la fuerza, el avance y manteniendo constante 3 pasadas de la herramienta. Los mayores incrementos de dureza se obtienen para la mayor magnitud de la fuerza aplicada, 2000 N y valores de avance entre 0,17-0,18 mm/rev. Además, se observa que los valores de los incrementos menores también corresponden al mayor valor de la fuerza aplicada, pero con la menor magnitud del avance (0,06 mm/rev.). En la Figura 6 se muestran los contornos de la Figura 5, en forma de isolíneas de incremento de dureza que representan todas las posibles combinaciones de avance y fuerza para obtener un incremento de dureza determinado.

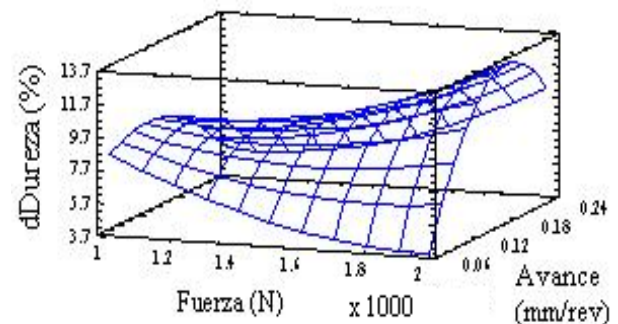


Figura 5. Superficie de respuesta estimada de la variación de dureza, para tres pasadas de la herramienta.

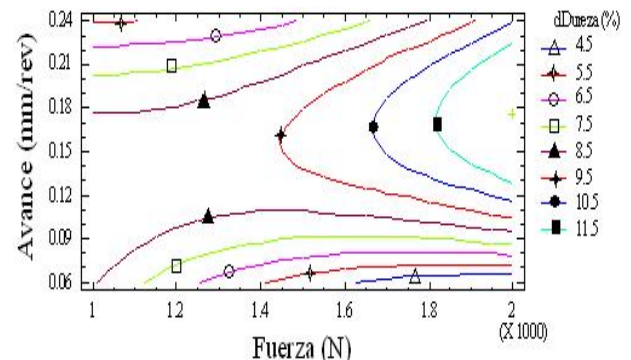


Figura 6. Contornos de la superficie de respuesta estimada, para tres pasadas de la herramienta.

La Tabla 4 ofrece los valores óptimos de los parámetros de entrada, estimados a partir del modelo matemático obtenido para maximizar el incremento de la dureza.

Tabla 4. Respuesta optimizada de los parámetros para el incremento de la dureza (Objetivo: Maximizar dDureza)

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Fuerza	1000,0	2000,0	1999,89
Avance	0,066	0,228	0,177
Pasadas	3,0	5,0	3,0

Valor óptimo = 13,092%

3.2 Rugosidad Superficial

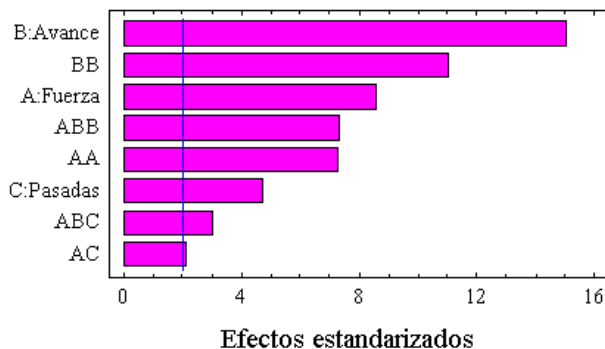
El modelo matemático que describe la influencia de las variables independientes y sus interacciones sobre el incremento de la calidad superficial, dRugosidad, se muestra en la Ecuación (3), con un coeficiente de regresión de 91,23%.

$$dRugosidad = 60,50 + 0,06 A - 1055,07 B + \dots$$

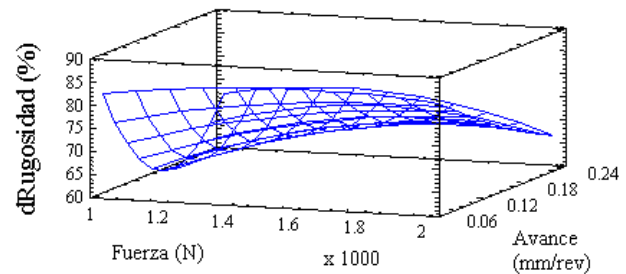
$$\dots 12,16 C - 0,00002 A^2 - 0,007 A C + 4084,22 B^2 - \dots$$

$$\dots 1,94 A B^2 + 0,04 A B C \quad (3)$$

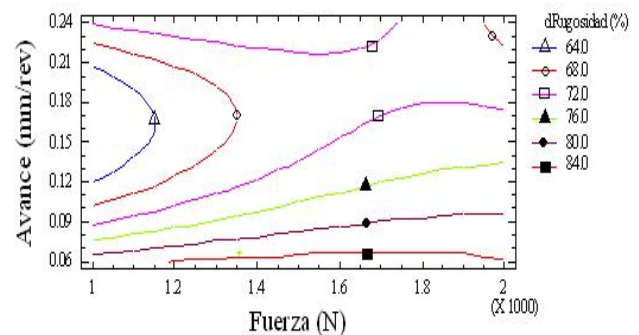
En la Figura 7 se observa que las componentes de los avances (lineales y cuadráticos) y de la fuerza tienen una influencia significativa en el mejoramiento del acabado superficial, también la interacción de la componente lineal de la fuerza y la cuadrática del avance, constituyendo de hecho las variables con los efectos mayores. En un grado menor resultan los efectos del número de pasadas y la interacción entre las tres variables independientes y casi despreciables los de la interacción entre la fuerza y el número de pasadas. La influencia de las restantes interacciones no es significativa desde el punto de vista estadístico.

**Figura 7.** Diagrama de Pareto indicando la influencia de los parámetros de entrada en el mejoramiento del acabado superficial.

En la Figura 8 se muestra la superficie de respuesta estimada. Las mejores calidades de la superficie se logran con magnitudes de fuerzas entre 1650 y 1750 N y valores de avance cercanos al límite inferior del intervalo analizado (0,066 mm/rev.).

**Figura 8.** Superficie de respuesta estimada del mejoramiento de la calidad superficial, para tres pasadas de la herramienta.

De forma análoga al incremento de la dureza, los contornos de esta superficie de respuesta, en forma de isolíneas de incremento de la calidad de la superficie, representan las posibles combinaciones de fuerza y avance que permiten obtener determinado mejoramiento de la calidad superficial para tres pasadas de la herramienta (Figura 9).

**Figura 9.** Contornos de la superficie de respuesta estimada, para tres pasadas de la herramienta.

Los valores de los parámetros de entrada, estimados a partir del modelo matemático, considerando el mejoramiento de la calidad superficial como criterio de maximización se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Respuesta optimizada de los parámetros para el mejoramiento del acabado superficial. (Objetivo: Maximizar dRugosidad)

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Fuerza	1000,0	2000,0	1356,29
Avance	0,066	0,228	0,066
Pasadas	3,0	5,0	4,99883

Valor óptimo = 88,4769%

No obstante, considerando que el efecto del número de pasadas es poco significativo y que su aumento no conlleva a un incremento sustancial en el mejoramiento de la calidad superficial y si inconvenientes desde el punto de vista económico, se decide repetir este análisis prefijando el número de pasadas de la herramienta en tres. Los resultados se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6. Respuesta optimizada de los parámetros para la máxima reducción de rugosidad, con tres pasos de herramienta (Objetivo: Maximizar dRugosidad)

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Fuerza	1000,0	2000,0	1715,18
Avance	0,066	0,228	0,066
Pasadas	3,0	3,0	3,0

Valor óptimo = 84,2845%

Con esta combinación óptima de los parámetros del régimen de bruñido, se mejora la calidad de la superficie casi en un 84,3 %.

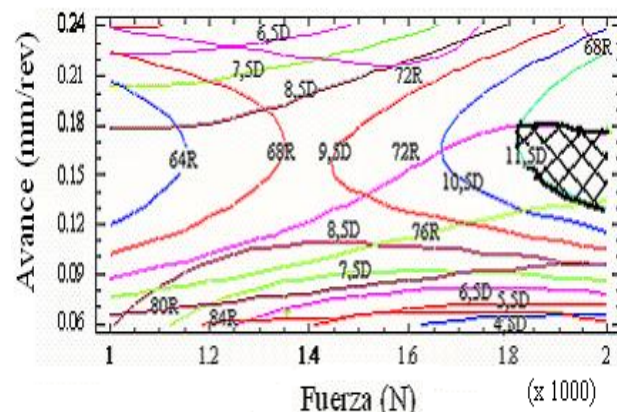
3.3 Análisis Combinado del Comportamiento de la Dureza y la Rugosidad Superficial

Después de analizados el comportamiento de la dureza y de la rugosidad superficial se obtiene la Figura 10, que muestra la superposición de las isolíneas de las Figuras 6 y 9.

Con esta gráfica es posible seleccionar las combinaciones de avance y fuerza que ofrezcan los mayores incrementos de dureza y de calidad superficial, para tres pasadas de la herramienta. Para simplificar la interpretación se ha establecido una notación: por ejemplo, 11,5 D indica que la isolínea representa un incremento de 11,5% de dureza superficial y 72R un incremento del 72% de calidad superficial.

A la derecha de la Figura 10 se muestra una zona achurada, donde se obtienen las combinaciones de

avance (entre 0,13 y 0,18 mm/rev) y fuerza (entre 1800 y 2000 N) que ofrecen los mayores incrementos de dureza superficial (superiores a 11,5%) y de calidad superficial (entre 72% y poco más del 76%).

**Figura 10.** Superposición de los contornos de las superficies de respuestas estimadas de incremento de la dureza y la calidad superficial, para tres pasadas de la herramienta.

3.4 Diámetro Exterior

Al procesar los resultados experimentales, no se encontró un modelo matemático capaz de describir la influencia de las variables independientes consideradas, ni de sus interacciones en la disminución del diámetro exterior, por lo que no existe un coeficiente de regresión ajustado para los grados de libertad ($R^2 = 0$).

Con el objetivo de determinar si el tratamiento influye significativamente o no en la variación del diámetro, se realizó un análisis comparativo de las magnitudes de los diámetros antes y después del tratamiento de bruñido de cada muestra, concluyéndose que no existen diferencias significativas antes y después según se demuestra en los resultados de las pruebas estadísticas.

También se analizaron los valores de la disminución del diámetro en cada una de las corridas experimentales mediante el ensayo de comparación de muestras pareadas con el objetivo de establecer la magnitud del intervalo de variación.

Puede asegurarse que el tratamiento no influye de manera significativa en la disminución del diámetro. La existencia de una pequeña disminución del diámetro está determinada por la capacidad del acero AISI 1045 para ser deformado bajo el efecto

de los parámetros de bruñido considerados en esta investigación experimental.

4. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron modelos matemáticos que indican la influencia de la fuerza, el avance y el número de pasos aplicados a las muestras en la dureza superficial y la rugosidad superficial.
- Se obtiene un aumento de la dureza superficial. El mayor valor incremental, 13%, se alcanzó con una fuerza de 2000 N, un avance de 0,18 mm/rev y 3 pasadas de la herramienta.
- Se logra un incremento considerable de la calidad superficial, el máximo fue 88,5%, se obtiene con una fuerza de 1356 N, un avance de 0,066 mm/rev y 5 pasadas de la herramienta; considerando el aspecto económico, se recomienda utilizar una fuerza de 1715 N, un avance de 0,066 mm/rev y 3 pasadas de la herramienta lográndose un aumento de 84,3%.
- En el análisis del comportamiento de la disminución del diámetro exterior no se halló un modelo matemático capaz de describir el comportamiento de esta variable por lo que se considera que el tratamiento aplicado no influye de manera significativa.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Orbis Pérez F., a Lázaro Pino R. y a Erandi González R. por su colaboración y útiles aportes en la elaboración de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Díaz S. *Implementación de un Procedimiento Metodológico para la Elaboración de Piezas por Bruñido con Rodillo Simple*, Tesis doctoral. Santa Clara (Cuba): Universidad Central de Las Villas, 2006.
- [2] Hassan AM, *J. Mater. Proces. Tech.* 1997; **72** (3): 385-391.
- [3] Hamadache H, Laouar L, Zeghib NE, Chaoui K, *J. Mater. Proces. Tech.* 2006; **180** (2): 130-136.
- [4] El-Khabeery MM, El-Axir MH, *Int. J. Mach. Tool Manu.* 2001; **41** (12): 1705-1719.
- [5] Ebeid S, El-Taweel TA, *Proc. IMechE, Part B, Journal of Engineering Manufacture.* 2005; **219** (5): 423-430.
- [6] El-Axir MH, *Int. J. Mach. Tool Manu.* 2000; **40** (11): 1603-1617.
- [7] Ogburn F, *Cutting Tool Engineering* 2001; **53** (6): 54-57.
- [8] Odintsov LG. *Endurecimiento y Acabado de Piezas por Deformación Plástica Superficial. Manual.* Moscu (URSS): Editorial Mashinostroenie, 1987, Cap. 2.
- [9] El-Tayeb NSM, Low KO, Brevern PV, *J. Mater. Proces. Tech.* 2007; **186** (1-3): 272-278.
- [10] Al-Qawabehe UF, *Mach. Sci. Technol.* 2007; **11** (1): 145-155.
- [11] El-Axir MH, El-Khabeery MM. *J. Mater. Proces. Tech.* 2003; **132** (1-3): 82-89.
- [12] Pacana A, Korzynski M, *The Third International Scientific Conference, MECHANICS 2002.* Scientific Bulletins of Rzeszów University of Technology **193**, Mechanics 58.
- [13] Lee SSG, Tam SC, Loh NH, *J. Mater. Proces. Tech.* 1992; **29** (1-3): 203-211.
- [14] Díaz S, Robert T, *Revista Ingeniería Mecánica. Tecnología y Desarrollo* 2005; **2** (7): 32-40.
- [15] Loh NH, Tam SC, Miyazawa S. *J. Mech. Work. Technol.* 1989; **18** (1): 53-61.

DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN FERROELÉCTRICA POR EFECTO FOTOACÚSTICO: LA FENOMENOLOGÍA INVOLUCRADA

Areli Huanosta-Gutiérrez ^{1*}, Rosalba Castañeda-Guzmán ², Santiago J. Pérez-Ruiz ²,
Thalía Huanosta-Gutiérrez ³, Alfonso Huanosta-Tera ¹

1: Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-360, C.P. 04510, México D.F., México.

2: Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-186, C.P. 04510, México D.F., México.

3: Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-472, C.P. 04510, México D.F., México.

* E-mail: azurin0000@gmail.com

Recibido: 25-Sep-2008; Revisado: 27-Ene-2009; Aceptado: 15-Mar-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Hasta donde sabemos, por primera vez se establecen las condiciones experimentales y se ofrece una explicación relativa al mecanismo utilizado para la determinación de temperaturas de transición ferroeléctrica por medio del efecto fotoacústico. La explicación involucra el análisis de la dependencia de la temperatura de un parámetro intrínseco del material; la compresibilidad. A temperatura constante, la razón de cambio $\Delta V/\Delta p$ determina la compresibilidad de un material, pero esta razón de cambio también está involucrada en el efecto fotoacústico, este hecho se utiliza aquí para analizar los resultados experimentales obtenidos. La relación encontrada permite explicar el comportamiento de una función de correlación construida con la respuesta fotoacústica de eventos sucesivos. El efecto fotoacústico se aplicó para obtener la T_c del BaTiO_3 . Como se muestra en este trabajo, la determinación de la temperatura de transición ferroeléctrica por medio del comportamiento de la permitividad, en función de T , es perfectamente compatible con la determinación de T_c obtenida utilizando el efecto fotoacústico. Sin embargo hay una ventaja, cuando se utiliza la fotoacústica, en la determinación de T_c , los resultados no se ven afectados por la presencia de componentes de conductividad elevados, como sucede con la permitividad. Desde nuestro punto de vista, la interpretación que se propone aquí puede ser aplicada a cualquier transición de fase que involucre un cambio en la compresibilidad.

Palabras Claves: Efecto fotoacústico, Compresibilidad, Ferroeléctrico, Temperatura de transición

Abstract

As far as we know, for the first time it is here stated the appropriate experimental conditions and offered an explanation to the mechanism for the determination of ferroelectric transition temperatures by photoacoustic effect. The explanation involves the analysis of the temperature dependence of an intrinsic parameter of the material: compressibility. At a constant temperature, $\Delta V/\Delta p$ determines the compressibility of a material, but this last ratio is also involved in the photoacoustic effect, these facts are used here to achieve the analysis of experimental results. The found relation explains the behavior of a correlation function constructed with the response of photoacoustic successive events. The photoacoustic effect is used here to obtain T_c in BaTiO_3 . Ferroelectric transition temperatures determined by the permittivity behavior, investigated as a function of temperature, are perfectly compatible with the obtained via photoacoustic experiments, as shown in this work. However, there is an advantage when photoacoustic is used; results are not affected by the presence of high conductivity components, as happens with permittivity determinations. From our point of view, the interpretation given here can be applied to every phase transition that involves a change in compressibility.

Keywords: Photoacoustic effect, Compressibility, Ferroelectric, Transition temperature

1. INTRODUCCIÓN

La fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva. Su origen es la interacción de radiación electromagnética, modulada y de baja energía, con

la materia. El resultado de la interacción es la generación, en el interior del material donde incide la onda electromagnética, de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior. Una descripción

muy completa y documentada respecto a la técnica puede encontrarse en la literatura y en particular en Castañeda [1]. Así, en este artículo, no será discutido el formalismo matemático involucrado en el tema.

Cuando ocurre el efecto fotoacústico por incidencia de un haz láser sobre un material pueden presentarse dos casos: régimen de ablación y régimen termoelástico. El primer tipo de régimen se logra cuando se utiliza alta potencia de radiación, la superficie irradiada se ve afectada al punto que se funde y se evapora; el evento es destructivo. El segundo tipo de régimen, el termoelástico, se logra utilizando una potencia de radiación que produzca pulsos láser de baja potencia, de suerte que no es destructivo. Este último régimen es el que se ha utilizado aquí para describir el trabajo de investigación de transiciones de fase ferroeléctricas.

El interés en este trabajo es proporcionar una explicación de la fenomenología involucrada en la obtención, por medio del efecto fotoacústico, de la temperatura de transición de materiales ferroeléctricos. En particular, aquí se hará referencia a los materiales cerámicos ferroeléctricos policristalinos. Estos materiales están jugando un papel de suma importancia en diversas áreas de la ciencia y la tecnología [2,3], se utilizan como dieléctricos, en transductores y sensores, en detectores de radiación infrarroja de baja frecuencia, en aplicaciones electroópticas, en moduladores, en la construcción de guías de onda y otros [4-9]. Se ilustra este trabajo con resultados obtenidos del BaTiO₃. Las propiedades ferroeléctricas del BaTiO₃ fueron descubiertas por los años 1944-45 y desde entonces se ha realizado un gran número de investigaciones, utilizando diversas técnicas, en torno a este compuesto.

1.1 El Fenómeno Fotoacústico

En términos sencillos, lo que ocurre en un experimento de fotoacústica es que, cuando en un material se hace incidir radiación electromagnética, pulsada, la energía es absorbida por un conjunto enorme de los átomos que forman el sistema. La energía debe ser suficiente para sacar a cada uno de estos átomos de su estado de energía estable. Los átomos serán excitados. Posteriormente, en tiempos muy cortos, los átomos volverán a sus estados energéticos normales; des-excitándose. El decaimiento energético puede ser de naturaleza radiativa o no radiativa, pero también puede ser una mezcla de decaimiento radiativo acompañado de

decaimiento no radiativo.

La componente radiativa del decaimiento vendría representada por luz re-emitida, tal como fluorescencia, en tanto que la componente no radiativa estaría caracterizada por señales acústicas ultrasónicas. La señal de interés, en este trabajo de investigación, es esta última. El proceso que da origen a la componente no radiativa se basa en un mecanismo de transformación de energía calorífica en energía mecánica. Esto es, en el seno del material, una cantidad de la energía que porta la radiación electromagnética se transforma en calor, suficiente para expandir la zona iluminada; se induce un pequeño cambio de volumen (ΔV). La energía necesaria para que se dé el cambio de volumen la proporciona la transformación de energía calorífica en una onda de presión. Es decir, la responsable del cambio ΔV es un cambio en la presión, Δp . Después de un tiempo, muy corto, el material se contrae a su estado natural. En este evento no se exceden los límites de elasticidad de los materiales.

Por una parte, la frecuencia de oscilación de la radiación electromagnética incidente determinará la frecuencia con que ocurrirá la expansión-compresión de la región iluminada. Pero por otra, este proceso de expansión-compresión constituye una fuente de ondas mecánicas. Las ondas mecánicas generadas viajarán en el interior del material a la velocidad del sonido. La velocidad de viaje, desde luego, estará determinada por las características propias del material que se esté irradiando. Esto es muy importante en materiales cristalinos, ya que el comportamiento del cociente $\Delta V/\Delta p$ también estará determinado por los valores que pueda adoptar ΔV . Para un valor dado de Δp , el cambio ΔV será diferente, dependiendo, si la estructura cristalina es cúbica, tetragonal u otra. Entonces, en un experimento de fotoacústica, tenemos tres puntos por destacar: i) el cociente $\Delta V/\Delta p$ puede considerarse como una fuente de ondas sonoras, ii) el comportamiento de $\Delta V/\Delta p$ determina la amplitud y fase de las ondas sonoras emergentes y iii) el valor de $\Delta V/\Delta p$ es característico de cada material, o de cada fase cristalina, en su caso.

En realidad no toda la energía calorífica es utilizada por el material para inducir la expansión-compresión. Parte de esa energía viajará también, a través del material, como energía radiante u onda de

calor. La velocidad de la onda de calor es órdenes de magnitud inferior a la onda mecánica. La velocidad de la onda de calor también dependerá de las características del material y de la distancia que viaje en el interior del mismo.

Así, los componentes no radiativos del efecto fotoacústico, esto es, las ondas mecánicas y las ondas de calor, son parámetros susceptibles de análisis. Lo que se requiere enseguida es un método de detección apropiado. En el caso de la onda de calor se podría usar un sensor piroeléctrico o algún otro dispositivo, aunque en el problema que nos ocupa no es necesario analizar este componente. Para detectar las ondas mecánicas se han utilizado diversas técnicas implementadas con elementos como micrófonos convencionales o de electrete, también con combinaciones micrófono/amplificador u otros. En la actualidad la detección de las ondas sonoras en fotoacústica se hace con sensores piezoeléctricos (PZT) [10,11].

El hecho de que, en los experimentos de fotoacústica, se utilice luz coherente de láser pulsado y que la onda acústica generada se localice en un espectro amplio de frecuencias, implica que la onda de salida, amplitud y fase, pueda monitorearse y analizarse en una región amplia del espectro. De aquí que, combinando esto último con el uso de sensores piezoeléctricos, resulta una combinación que favorece la relación señal/ruido propia de la técnica. La relación señal/ruido describe la relación entre la señal acústica observada en un osciloscopio, detectada por el piezoeléctrico (PZT) y el ruido acústico aéreo, más el ruido eléctrico que se pueda introducir en el proceso de medición. Con la combinación del láser pulsado y detectores piezoeléctricos se ha encontrado que la técnica es susceptible de múltiples usos [1,12].

1.2 El Contacto entre el Efecto Fotoacústico y una Propiedad Intrínseca

Como se ha mencionado ya, un experimento de fotoacústica involucra la detección de amplitud y fase de ondas de sonido que han viajado en el interior de un material. Cuando se trabaja con materiales cristalinos, la fuente de sonido es la compresión-expansión que sufre el material como resultado de un cambio en el volumen de las celdas cristalinas que hayan sido afectadas por la incidencia de un haz láser. La energía que se requiere para que ocurra el cambio de volumen (ΔV) la suministra la onda de presión (Δp), generada por

la componente no radiativa. De aquí que el parámetro importante es $\Delta V/\Delta p$. Como se expone enseguida, el cambio de volumen debido a la onda de presión, a nivel microscópico, en realidad determina una propiedad intrínseca del material; la compresibilidad.

Veamos, el coeficiente de elasticidad de un material es la razón de un incremento infinitamente pequeño de presión p a la contracción de la unidad de volumen V . Si el coeficiente de elasticidad se obtiene a temperatura constante, $-V(\delta p/\delta V)_T$, entonces este describe el coeficiente de elasticidad isotérmica. Al recíproco de este último parámetro se le conoce como compresibilidad. Así:

$$\beta_T = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_T \quad (1)$$

describe la compresibilidad isotérmica de un sistema físico.

Si la razón de cambio del volumen con respecto a cambios en la presión interna ocurre en condiciones adiabáticas, esto significa que en el evento no habrá intercambio de calor (Q) en el tiempo que dure el pulso de presión. Esto también significa que el cambio en la entropía (S) del sistema físico es nulo, puesto que, de acuerdo con el teorema de Carnot-Clausius, el cambio en la entropía para un sistema que está experimentando un proceso reversible, es $dS = dQ/dT$. En términos termodinámicos, un parámetro que también contiene la razón de cambio ($\Delta V/\Delta p$) se conoce como compresibilidad adiabática β_s y viene dada por:

$$\beta_s = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_s \quad (2)$$

Si realizamos experimentos a temperatura constante, no habrá duda de que estamos tratando con β_T . Sin embargo también es posible demostrar que β_T y β_s están relacionados.

Al volumen lo podemos escribir como función de las dos variables de estado, p y T , si, además, se impone la condición de que la entropía S se mantenga invariante, entonces se sigue que:

$$\left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_s = \left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_T + \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_s \quad (3)$$

Por otra parte, utilizando relaciones termodinámicas, se puede demostrar que:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_s = \frac{\alpha VT}{C_p} \quad (4)$$

donde $\alpha = (1/V)(\delta V/\delta T)_p$ es el coeficiente de expansión térmica volumétrica, C_p es la capacidad calorífica, restringida a que no ocurran cambios de presión en el sistema físico. La C_p está relacionada con la capacidad calorífica a volumen constante, C_v , a través de:

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2 VT}{\beta_T} \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones anteriores (Swalin [13]) se llega a que:

$$\left(\frac{\beta_s}{\beta_T}\right) = \frac{C_v}{C_p} \quad (6)$$

Evidentemente, β_s y β_T están relacionados por la constante C_v/C_p . Entonces, si en un experimento de fotoacústica llamamos PA a la señal acústica que llega al detector y si se designa con K a todos los parámetros no escritos explícitamente, excepto C_v/C_p , en primera aproximación, la señal fotoacústica susceptible de ser detectada debe ir como $PA = K(1)\beta_T$, en términos de la compresibilidad isotérmica, o como $PA = K(2)\beta_s$, en términos de la compresibilidad adiabática. Otros factores que también estarían contenidos en K(1) y K(2) serían parámetros propios del material de prueba, tales como los que se refieren a sus propiedades termoelásticas, la absorbancia del material, etc., además de algún parámetro relacionado con la respuesta del detector. Como veremos adelante, no es necesario conocer, específicamente, K(1) o K(2).

1.3 Determinación de la Temperatura de Transición Ferro-Paraeléctrica

1.3.1 El Parámetro de Orden

Primero recordaremos un par de aspectos importantes relacionados con la ferroeléctricidad. La fenomenología relacionada con la ferroeléctricidad involucra la descripción de un parámetro de orden; la polarización **P**. Este es el parámetro que marca la pauta en las propiedades físicas de un material ferroeléctrico. Por otra parte, la aparición de la

polarización en una estructura cristalina, que se va a convertir en ferroeléctrica, viene acompañada de una deformación de las celdas unitarias del cristal. La deformación ocurre por la transformación de una celda cristalina de alta simetría a otra celda de menor simetría, lo cual produce la polarización. La celda de alta simetría siempre se encuentra a temperaturas mayores que la celda de baja simetría. La ferroeléctricidad en un cristal surge debido a la existencia de correlación de interacciones de largo alcance entre celdas que ya han cambiado de simetría (interacciones dipolo-dipolo) [14] y que convierten finalmente a un cristal no polarizado en uno que puede tener una polarización neta. También sabemos que, en todo material en estado ferroeléctrico, cuando la temperatura se incrementa, existe una temperatura tal que el cambio de simetría de las celdas, el que dio origen al estado ferroeléctrico, se invierte y el material se convierte en un dieléctrico no polar ordinario. Esta es la temperatura de transición ferroeléctrica, T_c .

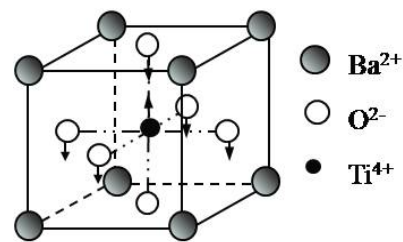


Figura 1. Desplazamiento de los iones O²⁻ y Ti⁴⁺ en la transición de fase cúbica-tetragonal del BaTiO₃.

En el caso que nos ocupa, si la transición de fase del BaTiO₃ ocurre en etapa de calentamiento el volumen disminuye, pero si la transición se da desde la fase de alta temperatura, en etapa de enfriamiento, el volumen aumenta. En la Fig. 1 se esquematiza el mecanismo de transición, los iones Ti⁴⁺ y O²⁻ pueden moverse en cualquiera de las direcciones $\langle 100 \rangle$. El cambio de simetría es del tipo $m3m \leftrightarrow 4mm$. La flecha hacia la derecha indica la etapa de calentamiento, el material deja de ser ferroeléctrico al pasar por la temperatura de transición, en el otro sentido de la flecha (enfriamiento) surge la polarización espontánea. Aunque lo que importa destacar aquí es: que la propiedad intrínseca, determinada por $\Delta V/\Delta p$, debe ser diferente para las distintas fases cristalinas.

1.3.2 La Técnica de Análisis

El análisis de la respuesta PA puede hacerse en diversas formas, una de ellas es construyendo una

función que compare resultados de eventos vecinos en función del tiempo o de la temperatura. Esto es, designemos primero por $PA_i(t, T_i)$ a la señal de respuesta promedio, producto de N señales detectadas en un intervalo de tiempo t y a una temperatura T_i . Segundo construyamos la señal $PA_{i+1}(t, T_{i+1})$ como aquella señal promedio que trae información a una temperatura cercana, sucesiva, a la anterior. El perfil de las ondas acústicas, amplitud y fase, a la temperatura T_i debe corresponder a ondas generadas por efecto fotoacústico en celdas unitarias estables a T_i . Por su parte las ondas acústicas generadas por efecto fotoacústico a la temperatura T_{i+1} podrían ser diferentes si entre las temperaturas T_i y T_{i+1} hubo algún cambio que afecte la compresibilidad de las celdas unitarias del sistema cristalino bajo estudio. De otra forma PA_i y PA_{i+1} serán esencialmente iguales.

Enseguida, para tener información de cómo cambia la respuesta del sistema bajo análisis, cuando la temperatura cambia, se puede poner en práctica algún tipo de comparación. A este respecto, es práctica común comparar, cantidades o funciones, por cociente o por diferencia, sin embargo en el caso presente es importante hacer un análisis estadístico, más sofisticado pero más completo, de las señales de respuesta fotoacústica. Esto también es una necesidad, debido a la gran cantidad de información experimental que contiene la respuesta fotoacústica.

Así, con todas las posibles señales generadas en un intervalo de temperatura dado, es posible construir una función que proporcione información del comportamiento de señales sucesivas. La función, que se podría escribir como:

$$H = f[PA_i(t, T_i), PA_{i+1}(t, T_{i+1})] \quad (7)$$

graficada en función de la temperatura, rastrearía, es decir, proporcionaría información del comportamiento de H en un intervalo de temperatura dado. La forma matemática de la función H es la de una función de autocorrelación, dada por:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t x(\tau) x(\tau + \Delta\tau) d\tau \quad (8)$$

donde $x(\tau)$ representaría los datos de un proceso aleatorio, continuo y estacionario propio de la señal fotoacústica. Además τ es la variable independiente para el tiempo. Entonces H debe representar una comparación de señales fotoacústicas que difieran

en temperatura por $T_{i+1} - T_i$.

Para propósitos de presentación de resultados, la correlación entre las funciones, PA_i y PA_{i+1} , se ha normalizado de modo que si estas son iguales $H = 1$, pero si hay algún cambio en la propiedad intrínseca entonces $H < 1$.

El punto interesante es que, como se estarían comparando las señales promedio de lo que ocurre en eventos sucesivos, eso es equivalente a decir que una curva H vs. T debe revelar todos aquellos cambios que le sucedan a un parámetro intrínseco del material, es decir, la compresibilidad.

Ahora debe ser claro que este mecanismo de análisis también tiene la ventaja de que no es indispensable conocer las características particulares de $K(1)$ y $K(2)$, mencionadas en la sección anterior, de los materiales. En general, esta función de correlación (H) es sumamente sensible a cambios en la estructura de los materiales y, naturalmente, dará cuenta de todo cambio que ocurra en la propiedad intrínseca determinada por $(\Delta V/\Delta p)$ del material que se estudia. En esta característica se sintetizan las posibilidades de análisis de H , por lo que se ha dado en llamarle parámetro de estabilidad [1].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Como hemos mencionado antes, ilustraremos el uso de la técnica con experimentos realizados en el $BaTiO_3$. El material que se utilizó en los experimentos que se mencionarán aquí fue sintetizado por la técnica de Sol-Gel. El gel se obtuvo partiendo de una mezcla de isopropóxido de titanio (ALDRICH 97%), disuelto en etanol y nitrato de bario (MERK 99%), disuelto en agua (Wright [15]). Para obtener la cristalización apropiada se calcinó el producto, a 650°C , durante 2 h. Posteriormente el material se sinterizó en forma de pastilla. El polvo de $BaTiO_3$ se prensó aplicando una carga de 5 toneladas por cm^2 y se sometió a una temperatura de 1200°C durante 19 h. El control del producto se hizo por difracción de rayos-X.

El diseño experimental, ideado para realizar los experimentos de fotoacústica, permite aplicar el estímulo (con el láser) cuando sea necesario, ya sea intermitentemente o de forma continua.

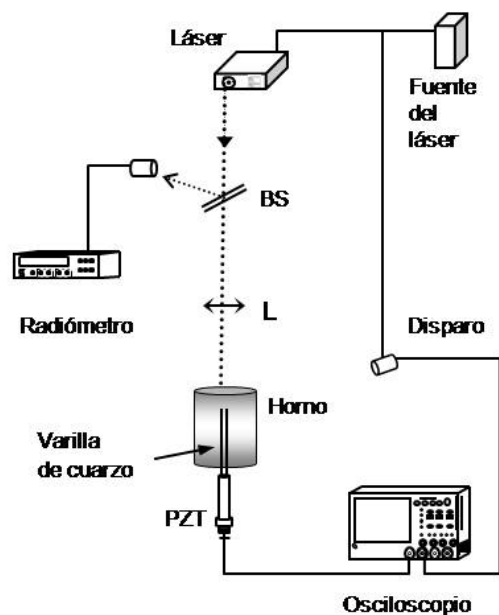


Figura 2. Esquema del arreglo experimental utilizado para las mediciones fotoacústicas. BS = divisor de haz, L = lente.

La fuente de excitación es un láser pulsado Nd:YAG (Mod. Minilite II), operando a una frecuencia de 10 Hz. Se trabajó con una longitud de onda de 1064 nm y con ancho de pulso de 7 ns. El transductor-detector es un PZT, tiene una frecuencia de resonancia de 240 kHz, utilizado por Castañeda [12]. En la Figura 2 se muestra un esquema del arreglo experimental. El horno utilizado en los experimentos puede controlarse con una precisión de $\pm 2^\circ\text{C}$, cuando se fija un valor de temperatura. Aunque también es posible utilizarlo en rampa de calentamiento.

En un extremo de la varilla de cuarzo, que se muestra en la Figura 2, se sujeta la muestra, mientras que el otro extremo se acopla perfectamente al detector PZT. El detector-transductor capta la señal acústica y la transforma en un pequeño voltaje. El osciloscopio (TEKTRONIC TDS5054B) registra la señal fotoacústica en forma de curva Voltaje vs. Tiempo. De esta forma se obtiene información de la respuesta fotoacústica del sistema que se investiga.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados Experimentales Primarios

En un experimento de fotoacústica se puede trabajar con materiales sinterizados o con los polvos obtenidos directamente de la síntesis.

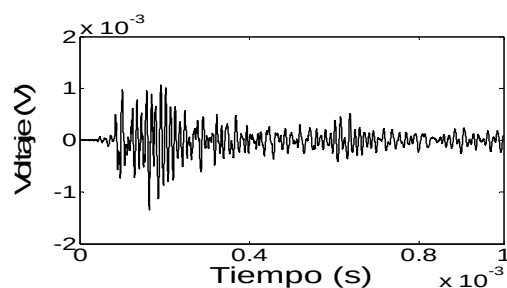


Figura 3. Respuesta fotoacústica $PA_j(t, T_j)$ del BaTiO_3 en polvo.

En la Figura 3 se muestra la gráfica de la respuesta fotoacústica primaria $[PA_j(t, T_j)]$ del BaTiO_3 , en polvo, a $T_j = 80^\circ\text{C}$. Si elegimos otra temperatura para hacer otro experimento y si ocurre que la amplitud y fase de las ondas emergentes $[PA_{j+1}(t, T_{j+1})]$ tiene características diferentes, notables, debe significar que las celdas unitarias del material se han transformado en otra estructura cristalina. La amplitud y fase de las ondas sonoras que emergen debe poseer características distintivas, propias del nuevo estado del material. En realidad, comparando todas las funciones obtenidas en todo el intervalo de temperaturas investigado, ya sería posible identificar cambios, de haberlos, en el comportamiento de $(\Delta V/\Delta p)$ y tal vez determinar alguna temperatura característica. Pero eso sería sumamente complicado y laborioso, por esta razón se decidió construir la función H.

3.2 Comportamiento del Parámetro de Estabilidad

Enseguida se muestra una gráfica (Figura 4), en función de la temperatura, del comportamiento esperado para el parámetro de estabilidad, H, de un material ferroeléctrico. Los puntos en estas gráficas representan una correlación entre respuestas fotoacústicas a temperaturas vecinas.

La curva de estabilidad debe comportarse, teóricamente, constante hasta cierta temperatura $T < T_c$. Esto significa que $PA_j \approx PA_{j+1}$ y entonces $H \sim 1$. En la vecindad de T_c , el comportamiento de H debe exhibir cambios sustanciales, esto es $PA_j \neq PA_{j+1}$ y $H < 1$, puesto que en el material está ocurriendo la transición de fase ferro-paraeléctrica. A temperaturas mayores que T_c la gráfica se comportaría nuevamente constante, así que $PA_j \approx PA_{j+1}$ y, por tanto, $H \sim 1$. Este es el comportamiento teórico esperado, pero, como veremos enseguida, los resultados experimentales obtenidos se ajustan bien a este esquema.

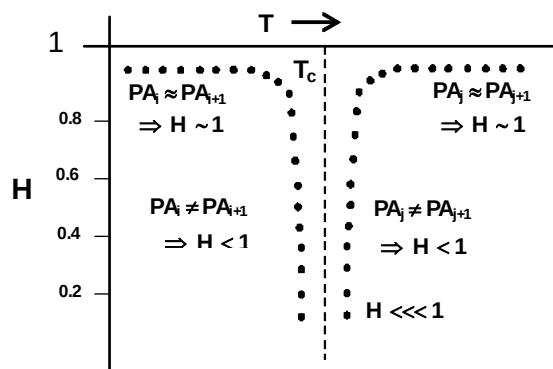


Figura 4. Descripción esquemática, en función de la temperatura, del comportamiento esperado de la función de correlación, H , para un material que sufre una transición de fase ferro-paraeléctrica.

En la Figura 5 se muestra el comportamiento de H para una muestra sinterizada de BaTiO_3 a 1200°C durante 19 hrs. En este experimento las mediciones se hicieron cada 3°C . Se dejó estabilizar el horno durante 20 min., entre medición y medición. El láser se hizo incidir en la muestra solamente el tiempo de medición.

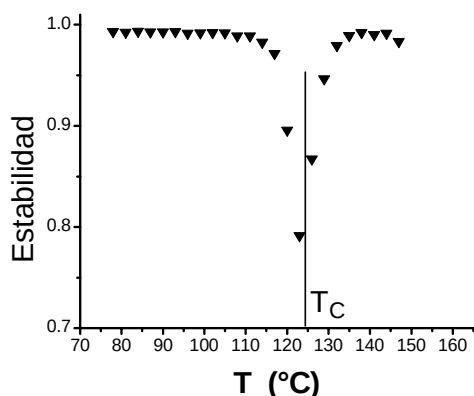


Figura 5. Curva de estabilidad del BaTiO_3 , sinterizado a 1200°C durante 19hrs.

En términos de la dinámica de transición de celdas unitarias de alta $\leftrightarrow$ baja simetría, lo que se observa en la gráfica es que, desde baja temperatura hasta 110°C , aproximadamente, esta actividad mantiene cierto equilibrio. Los valores de H no están lejos de 1, prácticamente no hay diferencia entre PA_j y PA_{j+1} , como se ve en la gráfica. Más aún, entre puntos H vecinos tampoco se nota diferencia.

A temperatura ascendente, en el intervalo 110 – 135°C , aproximadamente, los puntos H de la gráfica tienden a ser menores que 1. En este intervalo de temperatura las transiciones alta $\leftrightarrow$ baja simetría deben ocurrir preferencialmente en la dirección

baja $\rightarrow$ alta simetría. La cantidad de celdas cristalinas que cambian de simetría provocarán un cambio en el valor de $\Delta V/\Delta p$ y, por tanto, en el comportamiento de H . Esto es lo que permite obtener T_c , la cual está alrededor de 125°C en este caso. Arriba de 135°C , la función H está cerca de 1, el sistema tiende a ser estable de nuevo, $PA_j \approx PA_{j+1}$.

3.3 Permitividad vs. T

A fin de tener un punto de comparación, se corrió un experimento en el que se obtuvo el comportamiento de la permitividad relativa, a un 1 kHz, en función de T . Un experimento clásico. Aquí recordaremos un aspecto interesante de las transformaciones de fase ferroeléctricas. Por una parte, en una transición ferroeléctrica típica, la transformación de todas las celdas de alta simetría a celdas de menor simetría, o viceversa, no es un proceso que ocurra estrictamente a la temperatura T_c . Por otra parte, en un ferroeléctrico, la transformación de celdas de baja (o alta) simetría puede pasar a celdas de alta (o baja) simetría aun a temperaturas relativamente alejadas de T_c . Lo que se sabe de acuerdo a Strukov *et al.* [14], es que la polarización disminuye suavemente desde baja temperatura, pero la disminución de P es más rápida al acercarse a T_c , cayendo a cero cuando $T \rightarrow T_c$.

Los resultados de este último experimento se muestran en la Figura 6. Cada punto experimental se obtuvo en equilibrio termodinámico. La muestra utilizada en este caso se obtuvo estrictamente bajo las mismas condiciones que la muestra usada para obtener los resultados de la Figura 5. Es evidente que la temperatura de transición está alrededor de 125°C , esencialmente la misma que la obtenida mediante el efecto fotoacústico.

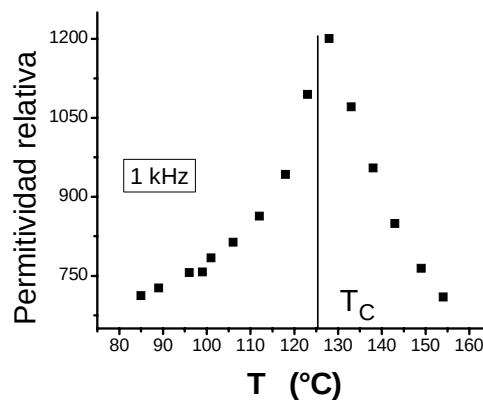


Figura 6. Comportamiento de la permitividad relativa del BaTiO_3 sinterizado.

Las fluctuaciones espaciales de **P** se reflejan en el comportamiento de la curva en la figura 6. El comportamiento de **H**, en la curva que se ve en la figura 5, refleja la dinámica de transformaciones alta↔baja simetría de las celdas cristalinas. En ambos casos la mayor alteración de las curvas correspondientes se da en la vecindad de T_c . En ambos casos se puede obtener un valor de T_c sin mayores dificultades. El punto por destacar es que, a diferencia de las determinaciones que se hacen analizando el comportamiento de la permitividad, en función de **T**, en el caso de la fotoacústica los resultados no se ven afectados por la presencia de componentes altos de conductividad eléctrica, como ocurre con la permitividad.

3.4 Otro Mecanismo de Análisis

Si en lugar de comparar eventos vecinos se compara el evento a la temperatura T_1 , $PA_1(t, T_1)$, con eventos subsecuentes, $PA_2(t, T_2)$, $PA_3(t, T_3)$, ..., $PA_i(t, T_i)$, ..., como se hace en una correlación estándar (CE), también se puede monitorear la evolución de la respuesta fotoacústica del sistema en función de **T**.

Cuando se grafica CE vs. **T**, la curva describe, obviamente, cómo va cambiando la respuesta $\Delta V/\Delta p$ del sistema, en función de **T**, en relación a una referencia. Lo que habría que esperar, teóricamente, es que si el sistema es muy estable en $\Delta V/\Delta p$ la curva será constante. Pero si la propiedad intrínseca del sistema va cambiando poco a poco con **T**, entonces la curva debe alejarse paulatinamente de la referencia, $PA_1(t, T_1)$. La pendiente de la curva se alejaría de la horizontal. Cuando la temperatura se acerca a la temperatura de transición del sistema, se esperaría un cambio de pendiente brusco, apropiado para determinar T_c . Al continuar calentando, la curva continuaría alejándose de la referencia y puede continuar cambiando monótonamente, pero si el sistema alcanza otro estado en que $\Delta V/\Delta p$ ya no varíe, la curva será constante de nuevo.

En la curva de la Figura 7 se grafica CE vs. **T** para el experimento con la muestra de BaTiO₃ sinterizada a 1200°C. La T_c , determinada de la Figura 7 es ~ 125°C. La curva experimental, en esta última figura, revela que la dinámica de transformaciones alta ↔ baja simetría realmente comienza desde temperaturas relativamente alejadas de T_c y continúa después de que ocurre la transición. Igual que ocurre con la permitividad.

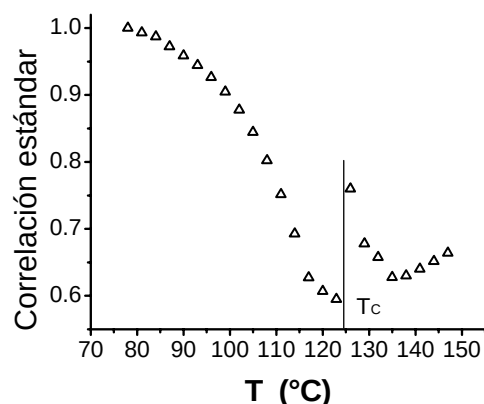


Figura 7. Comportamiento de la correlación estándar del BaTiO₃ sinterizado.

4. ADVERTENCIAS Y RECOMENDACIONES

Las advertencias se refieren a posibles problemas cuando se utiliza la técnica fotoacústica. Por ejemplo, un posible problema con sistemas policristalinos no bien estabilizados mecánicamente es que el sistema pueda cambiar su estado de entropía, entonces **H** puede fluctuar para reflejar esa inestabilidad. De aquí que, lo recomendable es trabajar con muestras sinterizadas. Otro problema se presenta cuando, al realizar el experimento, se elige una rampa de calentamiento, esto provoca un desfaseamiento entre la temperatura real de la muestra y la temperatura que se mide en el horno. Se debe garantizar que la propiedad intrínseca, determinada por $\Delta V/\Delta p$, sea monitoreada a **T** constante, como lo exige $(\delta V/\delta p)_T$. También hay que decir que, cuando se elige estabilizar la temperatura, la diferencia entre temperaturas elegidas no debe ser muy grande (2 o 3°C) a fin de evitar pérdida de información. Otra posible dificultad surge cuando se mantiene el haz láser incidiendo continuamente en la muestra mientras se realiza el experimento, aquí también hay otro componente de temperatura, debido a la energía del haz luminoso, que afecta a la muestra, que no se toma en cuenta y que ni siquiera se puede medir. Otros problemas pueden surgir si no se tiene cuidado extremo en la implementación experimental. Un aspecto crítico es el acoplamiento entre la varilla que soporta la muestra y el detector PZT. Aunque es posible trabajar con material en polvo sin sinterizar, en este caso es altamente probable que si se determina alguna temperatura característica el valor obtenido no será exacto. Cuando las muestras se corren en polvo surge un problema relacionado con la carencia de continuidad

en la constitución interna de la muestra. Puede ocurrir que la T_c se corra hacia una temperatura ligeramente mayor, debido a que las ondas acústicas generadas en granos vecinos no interactúan constructivamente en forma apropiada. Esto sucedería, particularmente, cuando la temperatura en cuestión se localice a bajas temperaturas. Respecto a las formas de analizar resultados, la determinación de T_c puede ser realizada usando tanto curvas de H vs. T como CE vs. T . Sin embargo la primera opción podría permitir la detección, más fácilmente, de un posible comportamiento relaxor de un material ferroeléctrico.

5. CONCLUSIONES

La técnica brinda una posibilidad excelente para determinar temperaturas de transición ferroeléctrica. Su utilización evita los problemas que surgen cuando se monitorea el comportamiento de la permitividad en sistemas ferroeléctricos que exhiben valores de conductividad elevados. Por primera vez se reportan las condiciones experimentales apropiadas y se ofrece una explicación de la fenomenología asociada con la determinación de temperaturas de transición ferroeléctrica mediante el efecto fotoacústico. La explicación involucra el análisis de la dependencia de la temperatura de un parámetro intrínseco del material; la compresibilidad. El seguimiento se realiza, en función de la temperatura, gracias al contacto que se establece entre la respuesta fotoacústica, PA, y el comportamiento de la razón de cambio $\Delta V/\Delta p$, obtenida a temperatura constante. Esto permite explicar el comportamiento de una función de correlación, H , construida con las respuestas fotoacústicas de eventos sucesivos. Por su parte, el comportamiento de H permite obtener la temperatura de transición ferroeléctrica de los materiales ferroeléctricos. La técnica se aplicó para obtener la T_c del $BaTiO_3$, y los resultados mostrados en las gráficas correspondientes corroboran la explicación fenomenológica que se propone aquí. Aunque, argumentos semejantes pueden invocarse para explicar cualquier transición de fase, estudiada por medio del efecto fotoacústico, que involucre un cambio en la compresibilidad.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la M. en C. María Castellanos por la asesoría en el manejo de la técnica Sol-Gel, a la Q. Leticia Baños y al Fís. Raúl Reyes por apoyo técnico brindado.

7. REFERENCIAS

- [1] Castañeda Guzmán R, *Análisis de Transiciones de Fase en Materia Condensada por Fotoacústica de Láser Pulsado*, Tesis Doctoral. México DF (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 2002.
- [2] Levinson LM, *Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications*. New York (EE.UU.): Marcel Dekker, 1987, Cap. 1.
- [3] Adair JH, Anderson DA, Dayton GO, Shrout TR, *J. Mater. Ed.* 1987; **9**(1,2): 71- 118.
- [4] Nowotny J, Rekas M, *Key Eng. Mater.* 1992; **66/67**: 45-143.
- [5] Cho C-R, Shi E, Jang M-S, Jeong S-Y, Kim S-C, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994; **33** (9A): 4984-4990.
- [6] Pithan C, Hennings D, Waser R, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005; **2** (1): 1-14.
- [7] Moulson AJ, Herbert JM, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., West Sussex (U.K.): John Wiley & Sons Ltd., 2003, p. 159-173.
- [8] Sakabe Y, *Curr. Opin. Solid St. M.* 1997; **2** (5): 584-587.
- [9] Kishi H, Mizuno Y, Chazono H, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003; **42** (1): 1-15.
- [10] Jackson W, Amer NM, *J. Appl. Phys.* 1980; **51** (6): 3343- 3353.
- [11] Etxebarría J, Uriarte S, Fernández J, Tello MJ, Gómez Cuevas A, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984; **17**(36): 6601-6610.
- [12] Castañeda Guzmán R, *Fotoacústica Aplicada al Estudio de Transiciones de Fase en Materia Condensada: Transiciones de Fase Estructurales en Cerámicas Ferroeléctricas*. Tesis de maestría. México DF (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 1997.
- [13] Swalin RA, *Thermodynamics of Solids*, 2da Ed. New Jersey (EE.UU.): John Wiley & Sons Inc., 1972, Cap. 4.
- [14] Strukov BA, Levanyuk AP, *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations*, Berlin (Germany): Springer-Verlag, 1998, Cap. 1.
- [15] Wright JD, Sommerdijk NAJM, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, 1ra Ed. Amsterdam (The Netherlands): Gordon & Breach Science Publishers, 2001, Cap. 1.

AN ATTEMPT TO SYNTHESIZE MnNb_2S_4 AND THE STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MnNb_3S_6

Jines Contreras¹, Belkis Ramírez¹, Luis Nieves², Héctor Romero², José M. Delgado^{1*}

1: Lab. de Cristalografía, LNDR-X, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

2: Lab. de Magnetismo en Sólidos, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

* e-mail: miguel@ula.ve

Recibido: 11-Jul-2008; Revisado: 05-May-2009; Aceptado: 05-May-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

Abstract

In spite of several attempts at synthesizing MnNb_2S_4 , a II–III₂–VI₄ semiconducting material with potentially interesting magnetic properties, MnNb_3S_6 , a closely related compound was always prepared as the majority phase. The material was characterized using X-ray Powder Diffraction data. The refinement of the structure of this material carried out by the Rietveld Method produced results consistent with a previously reported study. The unsuccessful attempts of producing MnNb_2S_4 raise doubts about the existence of this compound.

Keywords: Semiconductors, X-ray diffraction, Crystal structure

Resumen

A pesar de numerosos intentos realizados en la preparación del MnNb_2S_4 , un material semiconductor del tipo II–III₂–VI₄ con propiedades magnéticas potencialmente interesantes, siempre se obtuvo como producto mayoritario MnNb_3S_6 , un compuesto estequiométricamente relacionado. El material obtenido se caracterizó mediante técnicas de difracción de Rayos-X. El refinamiento de la estructura, realizado por el Método de Rietveld, produjo resultados consistentes con un estudio previamente reportado. La imposibilidad de obtener MnNb_2S_4 , luego de numerosos intentos, genera dudas acerca de la existencia de este compuesto.

Palabras Claves: Semiconductores, Difracción de Rayos-X, Estructura Cristalina

1. INTRODUCTION

Semiconducting compounds of the II–III₂–VI₄ family of materials have been extensively studied because of the diverse structural characteristics and the great variety of physical properties of technological interest they display. Particularly, interesting magnetic behaviors such as low dimensionality, spin glass, among other phenomena, have been reported for some of the compounds containing a transition 3d element [1]. These materials are members of one of four possible families of four-fold defect derivatives of the II–VI binaries in which the II cation has been substituted by two or three types of cations and an array of vacancies is introduced (the other families are II₂–IV–VI₄, I–III–IV–VI₄ and I–II–V–VI₄) [2].

Structural characterization studies of several members of the II–III₂–VI₄ family of semiconductors, based on single crystal and powder diffraction techniques, indicate that they crystallize predominantly in three main structure-types, all with

a closed-packed array of anions:

- A spinel-type structure (a cubic structure with the cations partially occupying the available octahedral and tetrahedral sites in a 2:1 ratio),
- Two sphalerite-related structures: stannite- and kesterite-derivative structures (tetragonal structures with the cations solely occupying some of the tetrahedral sites).
- A set of layered structures of the ZnIn_2S_4 -type (different polytypes with the cations partially occupying, in different ratio, the octahedral and tetrahedral sites available).

It has been our interest to expand the knowledge about the structural characteristics of tetrahedral and other related semiconducting compounds. In this work, the results of the attempts to prepare a II–III₂–VI₄ compound in the Mn–Nb–S system are presented. Since the compound synthesized in these attempts was in fact MnNb_3S_6 , its structure was characterized by X-ray Powder Diffraction Techniques.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Synthesis

Several experiments were set up intending to prepare MnNb_2S_4 using conventional solid state reaction of the constituent elements in stoichiometric proportions. In a typical run, the reaction was carried out in a quartz ampoule evacuated to approximately 10^{-5} torr, sealed, and gradually heated from room temperature at the following rate: the reacting mixture was heated slowly to 220°C in 10 hours, to 440°C in 15 hours, where it stays during 24 hours. Then, the temperature was raised to 750°C in 15 hours, staying there 5 hours. Finally, it reached 1100°C in 16 hours. The sample was maintained at this temperature for 8 hours. Then, the ampoule was slowly cooled down to 850°C where it stayed for 10 days. It was finally brought to room temperature at a rate of 2°C per minute. A few different heating regimes were also tried. Several attempts performed to grow single crystals of MnNb_2S_4 using vapor transport techniques were unsuccessful.

2.2 X-Ray Diffraction

X-ray powder diffraction patterns of the most homogeneous products were collected at room temperature with a SIEMENS D5005 diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$ radiation and equipped with an incident beam $\text{Ge}(111)$ -Johannson-type monochromator ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). This instrument was working in a $\theta/2\theta$ configuration, at 40 kV and 30 mA. The specimen was scanned in the 2θ range of 5° - 100° , the scan step was 0.02° , and the time of counting in every step was 40 s.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The patterns recorded were processed and analyzed with the package JADE 5.0 (MDI) [3]. A qualitative phase analysis of the diffraction patterns of the products (Figure 1) led to the identification of MnNb_3S_6 , as the major phase after search/match procedures carried out with the JADE program. A large number of peaks of the diffraction patterns recorded are consistent with the peaks contained in entry PDF-4+ No. 00-022-0723 [4], corresponding to the above mentioned phase. A small number of additional weak diffraction maxima, present in most of the patterns registered, suggests the presence of MnS [PDF-4+, No. 00-006-0518] and a NbS_2 -based

misfit layer structure similar to $(\text{NdS})_{1.18}\text{NbS}_2$ [PDF-4+, No. 00-081-1272] as minor phases. The number of peaks belonging to MnS in the different patterns was always greater than the number of peaks assigned to the NbS_2 -based composite.

In spite of several attempts to prepare MnNb_2S_4 by solid state reaction, this compound was not obtained. In the product of the reactions, the primary phase was always MnNb_3S_6 . It is noteworthy that similar results have been reported by van Laar *et al.* [5] after trying to prepare compounds of compositions $\text{M}_{0.50}\text{NbS}_2$ for $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni . These authors reported that in all their attempts with Mn the resulting phase was $\text{Mn}_{0.33}\text{NbS}_2$; that is, MnNb_3S_6 . It must be noted that Eibschütz *et al.* [6] reported the preparation and X-ray powder diffraction pattern of several sulfides with composition MNb_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cu). The X-ray patterns were indexed on the basis of an orthorhombic unit cell having about the same unit cell constants as berthierite (FeSb_2S_4). Later, van Laar and Ijdo [7] indicated that the powder patterns of these compounds could be indexed on the basis of a hexagonal cell. The results of the powder diffraction studies presented in the last two publications have been incorporated in the last release of the Powder Diffraction File, PDF-4+ [4], as entries 00-021-0552 and 00-026-1243, respectively. The “Quality Mark” assigned by the Editors of the PDF-4+ database to these patterns are: “B” (Blank) for the first one and “O” (Low precision) for the second one. Furthermore, in the comment section of entry 00-026-1243, it is stated that the “O” mark was assigned because of the very bad fit of the data.

On the other hand, the powder diffraction pattern calculated, assuming that MnNb_2S_4 exhibits the berthierite-structure type, as stated by Eibschütz *et al.* [6], is notably different to the experimental pattern registered, presented in Figure 1. This fact clearly indicates that it is not true that the structure of berthierite (FeSb_2S_4) is the base of the structure of the material synthesized by these authors.

The indexing of the most intense diffraction maxima of the patterns performed with the computer program DICVOL04 [8] consistently produced the hexagonal unit cell reported for MnNb_3S_6 (Table 1). The de Wolf (M_{20}) [9] and Smith-Snyder (F_{33}) [10] figure-of-merits are included.

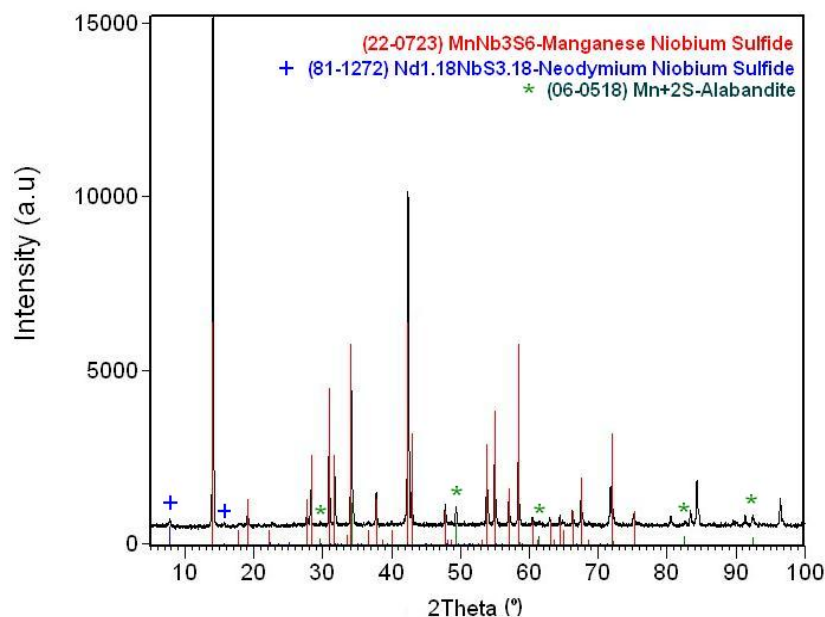


Figure 1. Powder Diffraction Pattern recorded showing the presence of MnNb_3S_6 and the minority phases (+ and *).

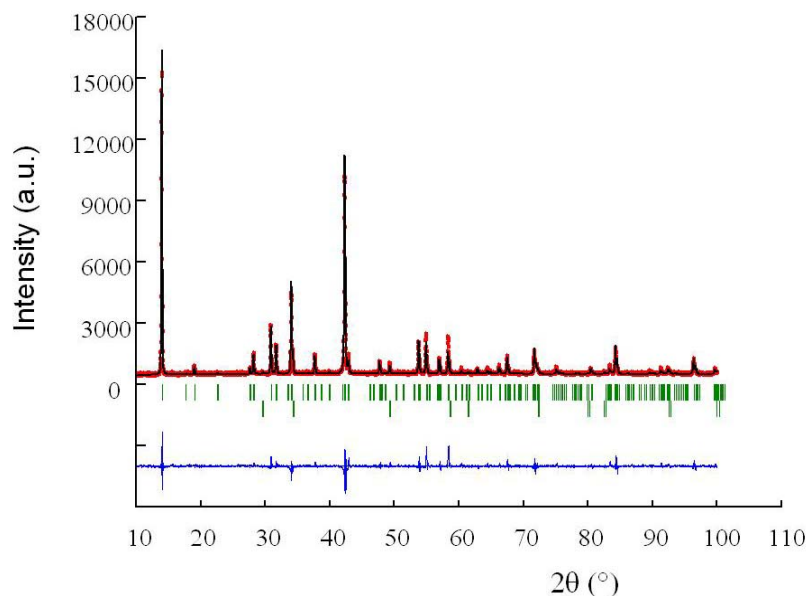


Figure 2. Rietveld refinement plot for MnNb_3S_6 showing the peak positions (discrete marks) and the difference plot at the bottom (continuous trace).

Table 1. Indexing and evaluation of the pattern recorded for MnNb_3S_6 .

	DICVOL06		NBS*AIDS83
<i>a</i>	5.7787(4) Å	<i>a</i>	5.7768 (4) Å
<i>c</i>	12.626(2) Å	<i>c</i>	12.623 (2) Å
V	365.13 Å ³	V	364.82 Å ³
M ₂₀	39.7	M ₂₀	44.3
F ₃₃	19.0 (0.0156, 43)	F ₃₀	20.7 (0.017, 85)

Table 2. Powder diffraction data obtained after the evaluation with NBS*AIDS83 of the pattern recorded

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	Int (%)	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
14.037	6.3023	100	0 0 2	14.016	6.3117	-0.021
17.743	4.9934	3.80	1 0 0	17.709	5.0029	-0.034
19.086	4.6450	5.9	1 0 1	19.061	4.6509	-0.025
27.697	3.2173	5.4	1 0 3	27.671	3.2202	-0.026
28.261	3.1544	10.1	0 0 4	28.248	3.1558	-0.013
30.926	2.8883	18.8	1 1 0	30.925	2.8884	-0.001
31.742	2.8159	12.6	1 1 1	31.745	2.8156	0.003
34.117	2.6251	29.5	1 1 2	34.099	2.6265	-0.018
36.594	2.4529	4.1	2 0 1	36.582	2.4537	-0.012
37.773	2.3790	9.5	1 1 3	37.735	2.3813	-0.038
39.968	2.2533	4.2	1 0 5	39.956	2.2539	-0.012
42.374	2.1307	66.7	1 1 4	42.375	2.1307	0.001
42.968	2.1027	9.7	0 0 6	42.942	2.1039	-0.026
47.801	1.9007	7.4	1 1 5	47.797	1.9009	-0.004
53.845	1.7008	13.6	1 1 6	53.851	1.7006	0.006
54.984	1.6682	16.1	3 0 0	55.004	1.6676	0.020
57.042	1.6128	8.4	3 0 2	57.061	1.6123	0.019
58.413	1.5782	15.4	0 0 8	58.423	1.5779	0.010
60.444	1.5299	5.2	1 1 7	60.454	1.5297	0.010
62.987	1.4741	5.0	3 0 4	62.972	1.4744	-0.015
64.440	1.4443	5.3	2 2 0	64.446	1.4442	0.006
64.900	1.4352	4.4	2 2 1	64.918	1.4348	0.018
66.299	1.4083	6.3	2 2 2	66.323	1.4078	0.024
67.583	1.3846	9.0	1 1 8	67.575	1.3848	-0.008
71.848	1.3125	10.3	2 2 4	71.804	1.3132	-0.044
75.176	1.2625	5.5	0010	75.186	1.2623	0.010
80.569	1.1910	5.2	226	80.596	1.1907	0.027
83.448	1.1571	6.3	1 1 10	83.481	1.1567	0.033
84.303	1.1475	11.9	3 2 0	84.281	1.1477	-0.022
89.716	1.0918	4.4	4 1 0	89.721	1.0917	0.005
91.406	1.0759	5.3	4 1 2	91.427	1.0757	0.021
96.559	1.0317	8.4	4 1 4	96.559	1.0317	0.000
99.706	1.0074	5.2	3 2 6	99.689	1.0076	-0.017

Table 2 contains the results of the evaluation of the entire diffraction pattern and the final unit cell parameters obtained by least-squares refinement using the program NBS*AIDS83 [11].

The structure reported by Anzenhofer *et al.* [12] was used as the starting model in the refinement performed with the program FULLPROF, as implemented in computer package WINPLOTR [13]. The background (a fifth order polynomial in 2θ) was refined simultaneously with other profile and structural parameters. The peak shapes were modeled with a pseudo-Voight function. MnS was

incorporated in the refinement as a second phase. Its crystal structure data were taken from the PDF-4+ database [4] (space group: $Fm-3m$ (N° 225), $a = 5.2238(4)$ Å; Mn and S atoms at $4a$ and $4b$ sites, respectively). The data were corrected for preferred orientation (002) due to the presence of platy crystallites, following the Dollase formulism as implemented in WINPLOTR [13]. The refined pattern is shown in Figure 2. The crystal data obtained are contained in Table 3. The most relevant bond distances and angles are given in Table 4.

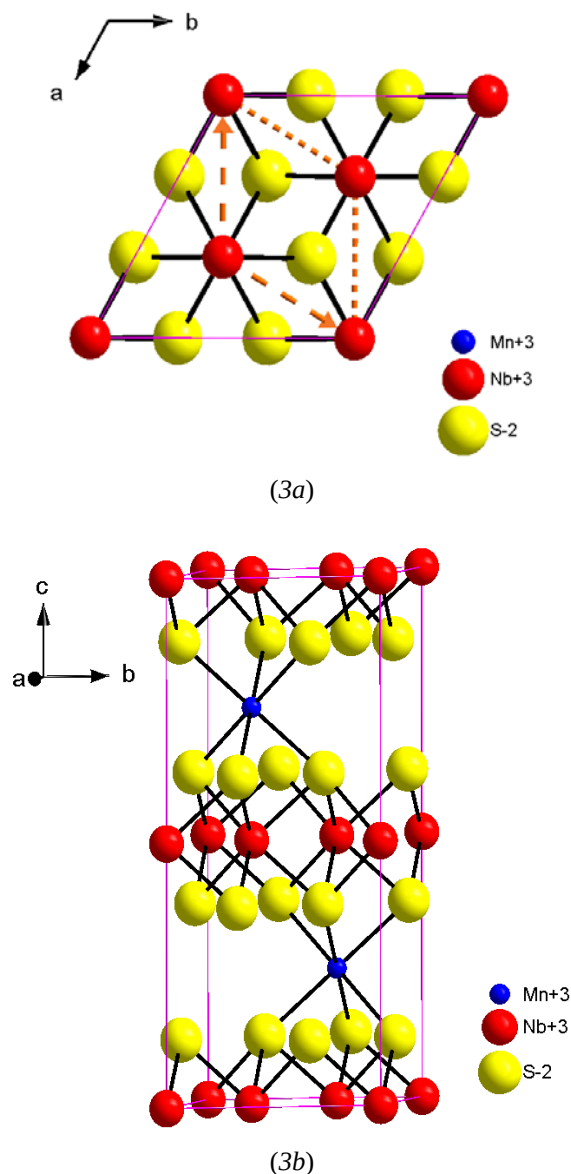
Table 3. Crystal data obtained for MnNb_3S_6 after the Rietveld refinement.

Space group: P6_322 [No. 182]					
$a = 5.7808(4) \text{ \AA}$, $c = 12.629(1) \text{ \AA}$, $V = 365,48(6) \text{ \AA}^3$					
Atom	Wyc Pos.	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Mn(1)	2(c)	1/3	2/3	1/4	1.0
Nb(1)	2(a)	0	0	0	1.0
Nb(2)	4(f)	1/3	2/3	0.9999(4)	1.0
S(1)	12(i)	0.337(3)	0.009(2)	0.3718(5)	1.5
$R_p = 8.9$; $R_{wp} = 12.4$; $R_b = 14.0$; $R_{\text{exp}} = 13.1$					

Table 4. Bond distances and angles of the structure of MnNb_3S_6 .

Characteristics	Values
<i>Bond: Distance ($\text{\AA}$)</i>	
Nb1-S1 $\times 6$	2.515(2)
Nb2-S1 $\times 3$	2.490(1)
Nb2-S1 $\times 3$	2.552(1)
Mn1-S1 $\times 6$	2.501(1)
<i>Atoms: Angle ($^\circ$)</i>	
S1-Nb1-S1 $\times 3$	80.23(3)
S1-Nb1-S1 $\times 3$	133.12(3)
S1-Nb1-S1 $\times 3$	136.95(3)
S1-Nb1-S1 $\times 5$	82.98(3)
S1-Nb2-S1 $\times 3$	135.92(3)
S1-Nb2-S1 $\times 3$	80.03(3)
S1-Nb2-S1 $\times 3$	133.99(3)
S1-Nb2-S1 $\times 3$	83.91(3)
S1-Nb2-S $\times 3$	82.31(2)
S1-Mn1-S1 $\times 6$	86.03(3)
S1-Mn1-S1 $\times 3$	93.39(3)
S1-Mn1-S1 $\times 3$	94.55(3)
S1-Mn1-S1 $\times 3$	179.15(3)

The atomic disposition in MnNb_3S_6 can be described based on the structure of NbS_2 . The relationship between the two cells in the basal plane is shown in Figure 3a. The Mn atoms ($\text{Mn}_{0.33}$) orderly occupy one of the three different octahedral sites available in the NbS_2 structure. These octahedral sites correspond to the 2c Wyckoff position of space group P6_322 (No. 182): 1/3, 2/3, 1/4. They are depicted in Figure 3b.

**Figure 3.** Relationship between the structure of MnNb_3S_6 and NbS_2 (dashes) along the c axis (3a), and view of the structure where the Mn atoms occupy some of the octahedral sites (3b).

4. CONCLUSIONS

In spite of numerous attempts at synthesizing MnNb_2S_4 , a II–III–VI₄ semiconducting material with potentially interesting magnetic properties, MnNb_3S_6 , a closely related compound was always prepared as the majority phase. These unsuccessful tries cast doubts about the existence of MnNb_2S_4 . The structure of MnNb_3S_6 , the resulting compound, was refined using the Rietveld Method.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by CDCHT-ULA (Proyecto C-961-99-05-A) and FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

6. REFERENCES

- [1] Nikirofov KG, *Prog. Cryst. Growth Ch.* 1999; **39** (1): 1-104.
- [2] Delgado JM, "Crystal Chemistry of Diamond-like and other Derivative Semiconducting Compounds". In: Tomlinson RD, Hill AE, Pilkington RD (eds.), *Ternary and Multinary Compounds: Proceedings of the 11th International Conference*, Institute of Physics Conference Series, Number 152. Bristol (UK): Institute of Physics Publishing, 1998, 45-50.
- [3] JADE 6.5, Materials Data Inc., 1224 Concannon Blvd. Livermore, CA 94550, 2003.
- [4] PDF-4+, International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3272, 2007.
- [5] van Laar B, Rietveld HM, Ijdo DJM, *J. Solid State Chem* 1971; **3** (2): 154-160.
- [6] Eibschütz M, Hermon E, Shtrikman S, *Acta Cryst.* 1967; **22** (6): 944-945.
- [7] van Laar B, Ijdo DJW, *Acta Cryst.* 1969; **B25** (5): 993-994.
- [8] Boultif A, Louër D, *J. Appl. Cryst* 2004; **37** (5): 724-731.
- [9] de Wolf PM, *J. Appl. Cryst* 1968; **1** (2): 108-113.
- [10] Smith GS, Snyder RL, *J. Appl. Cryst* 1979; **12** (1): 60-65.
- [11] Mighell AD, Hubbard CR, Stalick JK, *NBS*AIDS80: A FORTRAN Program for Crystallographic Data Evaluation*, Tech. Note 1141. Washington DC (USA): National Bureau of Standards, 1981.
- [12] Anzenhofer K, van Den Berg JM, Cossee P, Helle JN, *J. Phys. Chem. Solids* 1970; **31** (5): 1057-1067.
- [13] Roisnel T, Rodríguez-Carvajal J, "WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis". In: Delhez R, Mittenmeijer EJ (eds.), *Materials Science Forum: Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, volumes 378-381. Barcelona (Spain): Trans Tech Publications Inc., 2000, p.118-123.

ANÁLISIS DE LA CONDUCTA IÓNICA DEL SISTEMA HIERRO-OXÍGENO

Fidel Reyes C., Alberto Ingalls C., José Antonio Barrera G.*

Ingeniería de Procesos Metalúrgicos. Facultad de Química. UNAM. Ed "D" Cto. Institutos Cd. Universitaria, Coyoacán, México D.F. 04510, México.

* E-mail: barrerag@servidor.unam.mx

Recibido: Nov-2008; Revisado: 19-May-2009; Aceptado: 20-May-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y seleccionado para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Este trabajo presenta dos modelos iónicos complementarios entre sí, para representar a las distintas distribuciones aniónicas y catiónicas de especies simples, que resultan de considerar al sistema $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como un fundido iónico o una sal fundida en equilibrio. El primero emerge del modelo derivado para predecir la conducta molecular de los subsistemas: $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este se rige, al igual que el sistema iónico simple, por la regla de Temkin. Esto es, al considerar combinaciones ideales de iones entre los subsistemas: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}$ y $\text{Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$, se genera el modelo que predice la conducta cuasiternaria: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$ de iones simples. Es importante establecer que tanto los iones O^{2-} , como la masa no iónica, $\text{O}_{2(g)}$ y Fe^0 , en estos modelos coadyuvan a satisfacer los electrobalances y la estequiometría. El segundo modelo se fundamenta en la ocurrencia simultánea de dos eventos: La disociación de FeO y el complejamiento respectivo de Fe_2O_3 en proporciones molares críticas tales que se alcanza el equilibrio, entre los cationes Fe^{2+} y los complejos aniónicos del tipo $\text{Fe}_n\text{O}_m^{i-}$. La naturaleza de los equilibrios críticos de complejación se analiza a la luz tanto de las distribuciones molares, como iónicas simples, cuando a estas últimas se les considera como relaciones cuasiternarias; esto es, como $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ó $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$.

Palabras Claves: Sistema Hierro-Oxígeno, Equilibrio, Modelo molecular, Modelo iónico

Abstract

In this work two complementing ionic models are presented. A single anionic and cationic distribution of species results when the $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system is considered as an ionic melt or as an equilibrium molten salt. The first model was derived from the model based on the analysis of three molecular subsystems, namely $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The ionic model for each of the subsystems was found to be ruled by the Temkin principles which led to the prediction of the quasi ternary behavior of the $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$ ions. The O^{2-} ions as well as the nonionic species, $\text{O}_{2(g)}$ and Fe^0 , were involved in the model to satisfy the charge balance and stoichiometry. The second model is based on the occurrence of two simultaneous events: the FeO dissociation and the formation of complex species of Fe_2O_3 under critical molar proportions that lead to the equilibrium between Fe^{2+} and anionic complexes of the type $\text{Fe}_n\text{O}_m^{i-}$. The nature of these critical equilibria is analyzed under the light of molar, simple or superimposed ionic distribution when considered as the quasi ternary systems $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$.

Keywords: Iron-Oxygen System, Equilibrium, Molecular model, Ionic model

1. INTRODUCCIÓN

Estudios recientes [1-3] indican que los procesos tradicionales vinculados con la reducción de minerales de hierro constituyen una de las actividades industriales con mayor impacto en la emisión de atmosférica de gases de efecto invernadero [4-6]. Se estima que para producir una tonelada de acero de primera fusión, se producen 2.2 ton de $\text{CO}_{2(g)}$ y, si se toman las cifras globales, el sector del hierro y el acero emite actualmente, en su

conjunto, aproximadamente 650 millones de toneladas de CO_2 anuales, posicionándose en el cuarto lugar mundial en consumo industrial de combustibles fósiles. La emisión de CO_2 en los procesos de reducción-aceración se distribuyen de la siguiente forma: alto horno 69%, coquización, peletización y sinterización 20% y aceración 11% [1].

Una vía alternativa para la obtención de hierro y acero a partir de sus minerales la constituyen los, así

denominados, procesos “limpios” [7,8]. Estos procesos consisten en el abandono de las etapas reducción carbotérmica en favor de etapas de reducción de naturaleza electrolítica, es decir, mediante la aplicación de una fuerza electromotriz (FEM) en un medio constituido por los minerales de hierro en estado fundido.

Se sabe, que los procesos siderúrgicos electrolíticos presentan la tendencia a generar atmósferas iónicas enriquecidas en Fe^{2+} y Fe^{3+} en el fundido cerca de los electrodos [8]. Este fenómeno, sin importar si el proceso siderúrgico es primario o de refinación secundaria, o sin importar si éste se realiza con corriente continua o alterna, conduce a obtener una baja eficiencia de transformación.

A pesar de existir evidencias de reacciones ferroso/férricas influidas por asimetrías catódico/anódicas en los procesos de reducción electrolítica de minerales de hierro, su naturaleza sólo se ha ponderado cualitativa o indirectamente por la vía experimental. Por tal razón, en tanto no se identifiquen cuáles son las reacciones a través de las cuales se rigen estos fenómenos en los procesos de electrofundido y/o electrorrefinación, no se podrá incrementar su eficiencia y tampoco plantear procesos alternativos, tales como los híbridos, que conlleven, finalmente, al establecimiento de procesos siderúrgicos “limpios”.

Una manera de sobrellevar estas limitaciones consiste en representar de manera fidedigna cómo es el comportamiento termodinámico de los minerales de hierro (vale decir, óxidos de hierro) cuando se encuentran en estado fundido. Como la teoría molecular es en cierta medida menos compleja que la teoría iónica para representar el comportamiento de sistemas de óxidos o sales fundidas, la información disponible respecto a la primera es mucho más abundante que la referente a la segunda. Sin embargo, este juicio debe acotarse, ya que, por ejemplo, las contribuciones de Darken y Gurry [9] en el campo de la determinación de las relaciones de equilibrio en el diagrama de fases $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, se diseñaron para ser rastreadas a modo de relaciones iónicas. Estas relaciones, de la forma $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/\text{Fe}^{2+} = r$, $N_2/N_1 = (3r-1)/2r = (X_{\text{O}}/X_{\text{Fe}})$ y $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2(r-1)^{-1}$, son las que Darken y Gurry emplearon para determinar los equilibrios entre y dentro de los límites de fase.

La contraparte del desarrollo teórico experimental de Darken y Gurry fue realizada, contemporáneamente, por Temkin [10] y por Flood

y Grjotheim [11], con la finalidad de entender la naturaleza de los fundidos iónicos. A pesar de que los modelos de Temkin y de Flood consideran una mezcla ideal de iones, en el modelo de Flood se toma en cuenta la valencia de cationes y/o aniones. La discriminación de la conducta catiónica la realiza, principalmente, para satisfacer el balance de cargas eléctricas, para lo cual se establece un parámetro designado como “fracción iónica eléctrica equivalente”. La implicación de la inclusión de este parámetro en el equilibrio, en contraste con el modelo de Temkin, es que en el modelo de Flood las actividades no son linealmente proporcionales a las fracciones iónicas y/o moleculares.

En un intento por modelar la cinética de disolución de pelets de hematita, Ozturk y Fruehan [12] han propuesto una reacción que involucra un intercambio de Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} , $\text{O}_{2(g)}$ y Fe^0 . No obstante, y a pesar de que en tal reacción se haya considerado tanto un balance de cargas eléctricas como un balance estequiométrico, la misma no discrimina el efecto entre iones, ni tampoco cómo evolucionan específicamente los productos de reacción en los que se incluya a la actividad del hierro. Sin embargo, tales investigadores claman que el intercambio de las relaciones de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, (calculadas a partir de la evolución de $\text{O}_{2(g)}$) son congruentes con las obtenidas a través de análisis químicos en sus experimentos.

2. METODOLOGÍA

Con base en la problemática planteada, el propósito del presente trabajo consiste en generar un método para racionalizar la conducta iónica del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Tal objetivo no puede alcanzarse de una manera directa, es por ello que se evaluó primero la conducta entre iones simples con el propósito de sustanciar los resultados que se deriven al satisfacer las relaciones moleculares. El siguiente paso consistió en usar la información previa y el modelo de la acidez o de la incorporación de iones O^{2-} a un óxido para lograr su complejación. El resultado de este mecanismo de reacción fue mantener el balance de cargas eléctricas y la estequiometría tal que se mantenga el equilibrio entre aniones complejos y el catión Fe^{2+} que proviene de la disociación del FeO .

3. OBJETIVO

Demostrar que existe congruencia entre los modelos molecular y iónico, en tanto que los balances de

masa, carga y valencia se satisfagan. Un aspecto más a satisfacer es que no se subestime la aplicación de la regla de las fases de Gibbs. En este caso el grado de libertad a tomar en cuenta en un estado de equilibrio particular es el que corresponde a la variable temperatura.

Debido a que el sistema para el cual se ha desarrollado el método es el $\text{FeO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en el que la especie $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ representa a una espinela, este procedimiento consecuentemente puede aplicarse a especies complejas tales como: LiZnSbO_4 , LiCoSbO_4 , MgInS_4 , Mg_2TiO_4 , CuCr_2Te_4 , entre otros.

4. RESULTADOS

4.1 Modelos de Especies Iónicas Simples

Como el modelo originalmente desarrollado permite predecir satisfactoriamente las distribuciones moleculares [13], la misma metodología, conjuntamente con el principio básico de Temkin, se adopta para generar el primer modelo iónico. Esto es, primero se analizan las conductas iónicas binarias: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}$, y $\text{Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$; y posteriormente, se integran los tres subsistemas binarios descritos para conformar el sistema cuasiternario: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$. En este contexto, es importante: (i) Re-establecer que las fases FeO , Fe_2O_3 y asimismo Fe_3O_4 se consideran estequiométrica y electrónicamente balanceadas, y (ii) Describir que Fe^{M+} representa a la asociación iónica ferrosa-férrica con cuatro aniones O^{2-} con los cuales se constituyen o se disocia la fase magnética, electroneutralizada y/o estequiométricamente balanceada.

4.2 Modelo Iónico Simple

4.2.1 Modelo de los Balances de Masa Iónica y Carga

Las distribuciones iónicas binarias se calculan respectivamente vía los balances molares pertinentes y las relaciones siguientes:

$$N = 3 - 2X \quad (1)$$

$$N' = 4 - 3X \quad (2)$$

$$\eta = 3(X - 1) = 2(N^{-1} - 1)^{-1} \quad (3)$$

Note que éstos se establecen con una función de X , la cual se acota de la siguiente manera:

$$\text{si} \quad X = 1 \Rightarrow \eta = 0 \text{ ó } N' = 1 \quad (4)$$

$$\text{para} \quad 1 < X < 4/3 \Rightarrow \eta = 1 - N' \quad (5)$$

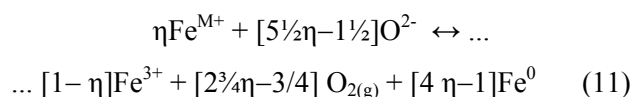
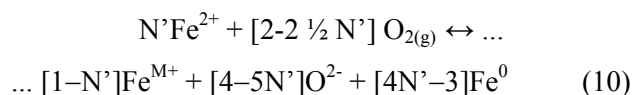
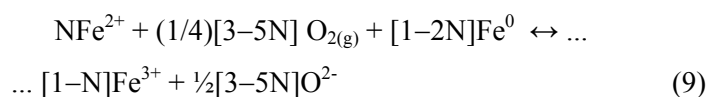
$$\text{si} \quad X = 4/3 \Rightarrow N' = 0 \text{ y } \eta = 1 \quad (6)$$

$$\text{para} \quad 4/3 < X < 3/2 \Rightarrow \eta + N' = 1 \quad (7)$$

$$\text{si} \quad X = 3/2 \Rightarrow \eta = 1 \text{ y } N' = 0 \quad (8)$$

Como se espera de las distribuciones iónicas calculadas con las ecuaciones 1 a 3, los desbalances catiónicos se compensan con O^{2-} ; y la estequiometría de las reacciones puntuales se satisfacen balanceando las reacciones con masa no iónica, esto es, con $\text{O}_{2(g)}$ y Fe^0 .

Las reacciones que se derivan de lo estipulado previamente mediante las ecuaciones 1 a 3, con las limitantes 4 a 8, son las que representan las condiciones de equilibrio para los subsistemas: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}$, y $\text{Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$; respectivamente. En este orden, las reacciones que representan a cada subsistema son las siguientes:



donde η también puede expresarse como:

$$\eta = 3N[1-N']^{-1} \quad (12)$$

REPRESENTACIÓN NOMOGRÁFICA DEL MODELO IÓNICO.

Si tal conjunto de reacciones se usan para describir íntegramente al sistema constituido por las entidades catiónicas: Fe^{2+} , Fe^{M+} , y Fe^{3+} , entonces es necesario conformar un triángulo en el que se ubique en cada vértice a cada una de las especies catiónicas puras o de fracción iónica unitaria (Figura 1).

En la Figura 1, la hipotenusa del triángulo representa al subsistema binario principal: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, el cateto adyacente representa al subsistema $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{M+}$, y el opuesto, al subsistema $\text{Fe}^{M+}\text{-Fe}^{3+}$. Es importante señalar que tanto la forma nomográfica, como las reacciones generalizadas 9 a 11 deben cumplir las condiciones límite 4 a 8. También se cumple que en cada vértice del ternario las fracciones molares respectivas son unitarias.

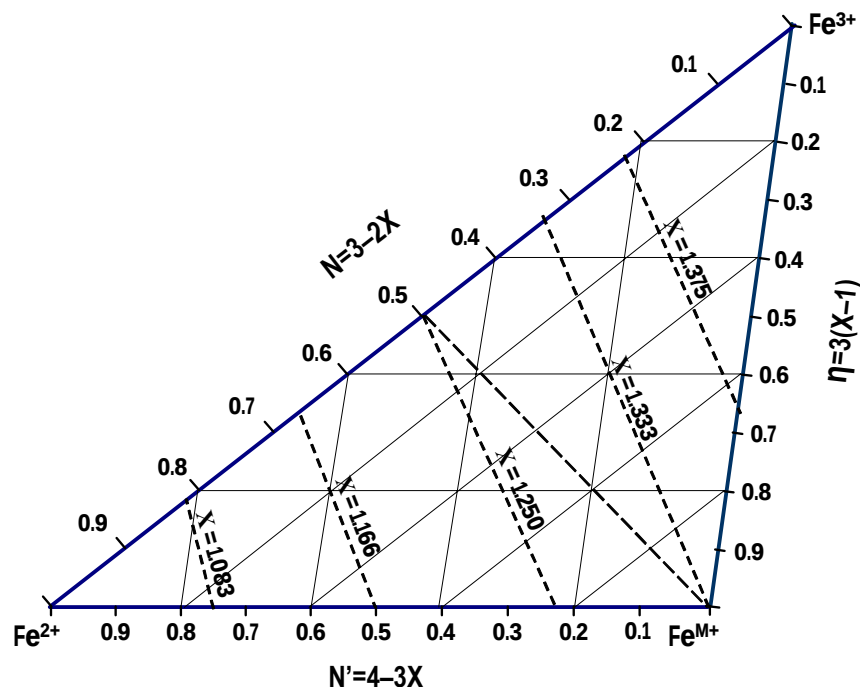
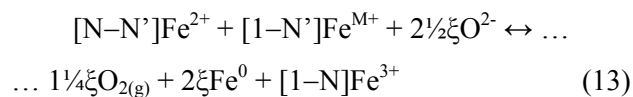


Figura 1. Distribuciones de fracciones de isoconcentración iónica e iso-X.

En la representación nomográfica ternaria del sistema global Fe^{2+} - Fe^{M+} - Fe^{3+} , también se localizan tanto las especies catiónicas puras como las reacciones entre ellas. Consecuentemente, los puntos intermedios entre vértices, se calculan y/o localizan con las ecuaciones 1 a 3, en las que los valores de X sirven como cursor para obtener las fracciones molares correspondientes.

Se debe mencionar que se pueden definir líneas de isovalores de X, las cuales al sustraer la ecuación 10 de la ecuación 9, la resultante se representa por la reacción siguiente:



donde

$$\xi = (1 + N - 2N') \quad (14)$$

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS INTERRELACIONES ENTRE ESPECIES IÓNICAS.

Es importante mencionar dos aspectos: (i) que en el marco de reacciones 9 a 11 existen transiciones críticas entre las especies que integran a cada subsistema; éstas ocurren sobre cada lado del triángulo que representa a la conducta ternaria. Estas están relacionadas con la ausencia de O^{2-} y consecuentemente de $\text{O}_{2(g)}$; así como con la ausencia de Fe^0 , y (ii) la reacción 13, tomando en cuenta las ecuaciones 1 a 3, se puede describir solo en función de $(X-1)$ (Figura 2).

Una vez que las relaciones primarias del conjunto iónico del sistema ternario se han establecido, se realiza un análisis para determinar las interrelaciones entre los subsistemas. Los resultados encontrados se muestran la Figura 1, como líneas de isoconcentración catiónica. La forma en que se obtienen estas líneas de isoconcentración iónica es, por ejemplo, vía la reacción 13

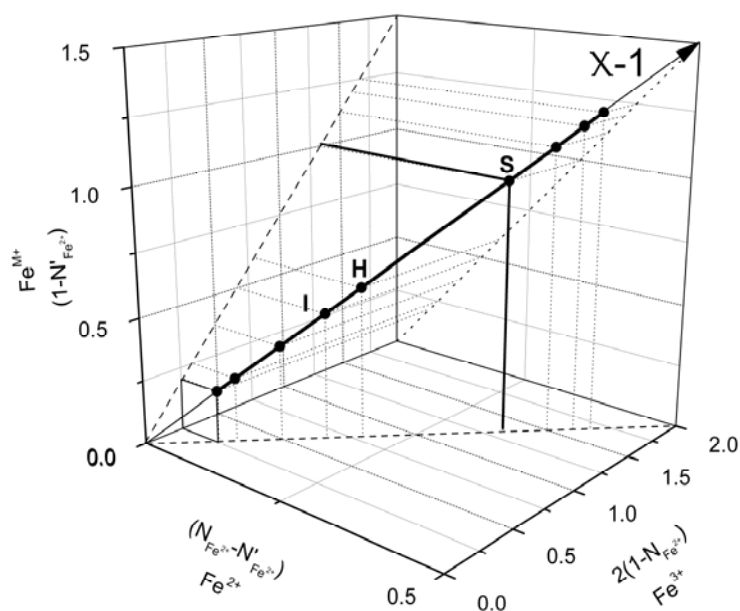


Figura 2. Linearidad de la conducta ternaria en función de los valores críticos de (X-1).

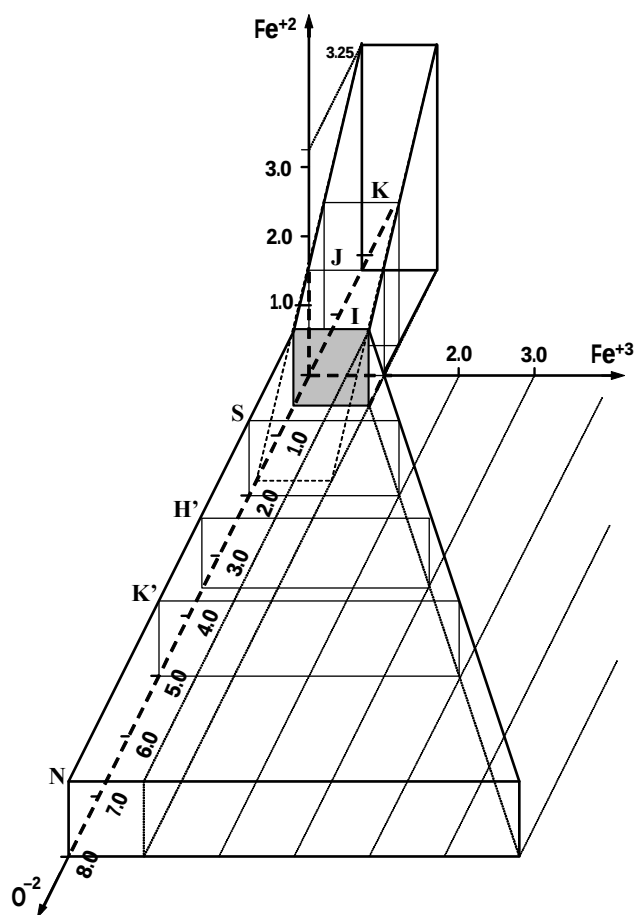


Figura 3. Conducta iónica ternaria yuxtapuesta Fe^{2+} , Fe^{3+} y O^{2-} .

Tabla 1. Reacciones generalizadas en el modelo de los valores iónicos yuxtapuestos.

	<i>Subsistema</i>	<i>reacción</i>	<i>Condicionantes</i>
I	$\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$,	$x\text{Fe}^{2+} + 1/2z\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow y\text{Fe}^{3+} + (x-y)\text{Fe}^0 + z\text{O}^{2-}$	$z = 3/2y-x$
II	$\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$	$x\text{Fe}^{2+} + (3x-y)\text{Fe}^0 + 1/2z\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow y\text{Fe}^{\text{M}+} + z\text{O}^{2-}$	$z = 4y-x$ $x-y+(3y-x) = 0$
III	$\text{Fe}^{\text{M}+}\text{-Fe}^{3+}$	$x\text{Fe}^{\text{M}+} + z\text{O}^{2-} \leftrightarrow y\text{Fe}^{3+} + (3x-y)\text{Fe}^0 + 1/2z\text{O}_{2(\text{g})}$	$z = 4x-3/2y$ $x-y-(3x-y) = 0$

En esta reacción se cumple que $N=N'$; por lo tanto, se puede definir $\alpha=1-N=1-N'$; y consecuentemente, se encuentra la relación siguiente.

Iso- Fe^{2+} :

$$\alpha [1/4\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{Fe}^0 + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{M}+} + 2/2\text{O}^{2-}] \quad (15)$$

De forma equivalente se obtienen las expresiones para

Iso $\text{Fe}^{\text{M}+}$:

$$\kappa [\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_{2(\text{g})}],$$

con $\kappa = N$ (16)

Iso Fe^{3+} :

$$\beta [\text{Fe}^{\text{M}+} + 3\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^0 + 3/2\text{O}_{2(\text{g})}],$$

con $\beta = N$ (17)

4.2.2 Modelo de los Valores Iónicos Yuxtapuestos

Con el objeto de reformular la conducta iónica simple, la alternativa que se desglosa a continuación parte de considerar que las mezclas iónicas, al igual que las representadas en el modelo anterior, se diluyen entre las especies que constituyen a un subsistema. Posteriormente, se considera que en tales subsistemas se integra un macro-sistema ternario tal como se realizó con el modelo descrito anteriormente.

Este modelo puede postularse como el resultado de diluciones iónicas puras de Fe^{2+} con cantidades discretas y gradualmente incrementadas de Fe^{3+} . De la misma manera, se puede pensar en el caso contrario; esto es, a una cantidad fija de Fe^{3+} a la cual se le adicionan discretamente cantidades incrementadas de Fe^{2+} (Tabla 1 y Figura 3).

Es importante describir que a diferencia del modelo iónico anterior en el que se usó un cursor

representado por X. para obtener N y de ahí N'; en este caso, de un solo paso se establece el equilibrio deseado. Sin embargo, dicho equilibrio debe satisfacer simultáneamente tanto el electrobalance, como la estequiometría entre especies iónicas y no iónicas. Este requisito se cumple al satisfacer inherentemente los parámetros condicionantes mostrados en la Tabla 1.

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL MODELO DE YUXTAPOSICIÓN IÓNICA.

De las condiciones anteriores, se deduce que es posible representar a todo el espectro de relaciones iónicas en las que por supuesto se satisfagan los balances de carga y masa. Sin embargo, para lograr tal propósito se requiere yuxtaponer los equilibrios representados por la reacción I de la Tabla 1, en el que existe un punto de simetría catiónica tal que se satisfaga la relación de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ de 1:1. La forma gráfica de representar a estos resultados como las variaciones de la terna de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y O^{2-} , se muestra en la Figura 3.

De los resultados predichos por la ecuación I de la Tabla 1, se establece que existen dos rutas iónicas convergentes de valores hacia el punto I, en la que, como se espera, obedecen a dos conductas monotónicas definidas. La tendencia a la que obedecen estas conductas iónicas, vistas desde los extremos, es a alcanzar el equilibrio en el que prevalecen las fracciones iónicas unitarias de Fe^{2+} o Fe^{3+} .

4.2.3 Modelo de los Iones Complejos

El principio básico a partir del cual se genera la sal fundida es el de la disociación del “FeO” para complejar la “ Fe_2O_3 ”, en forma tal que el equilibrio resultante es aquel en que iones Fe^{2+} están en equilibrio con aniones complejos del tipo $\text{Fe}_n\text{O}_m^{i-}$. La forma en que dichas especies se manifiestan se muestra secuencialmente en la Figuras 4 a 7.

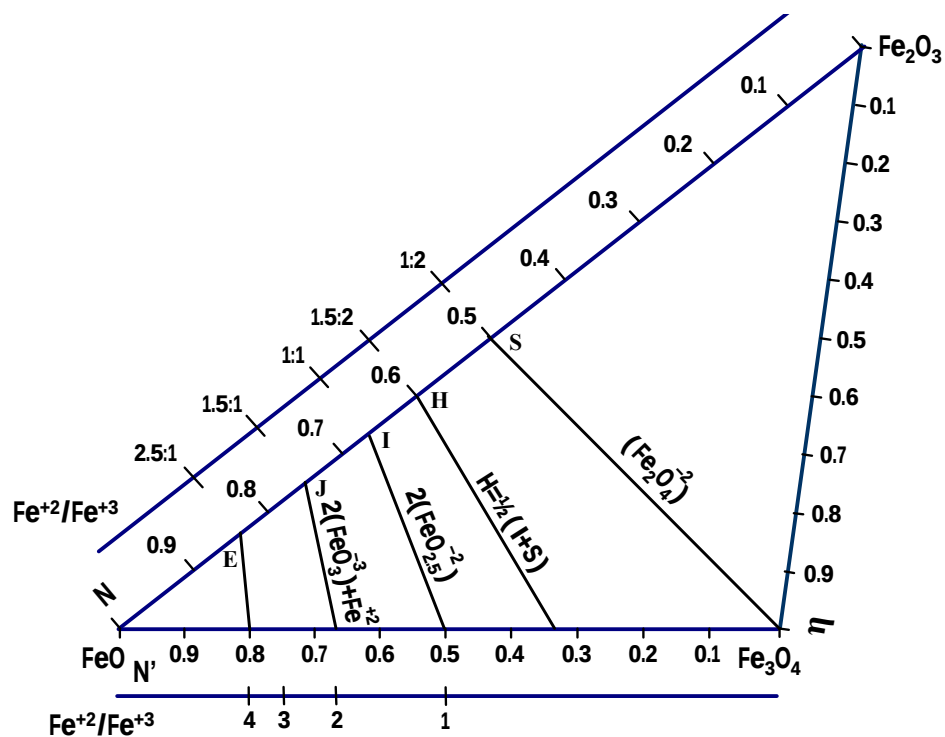


Figura 4. Transiciones críticas de los complejos iónicos.

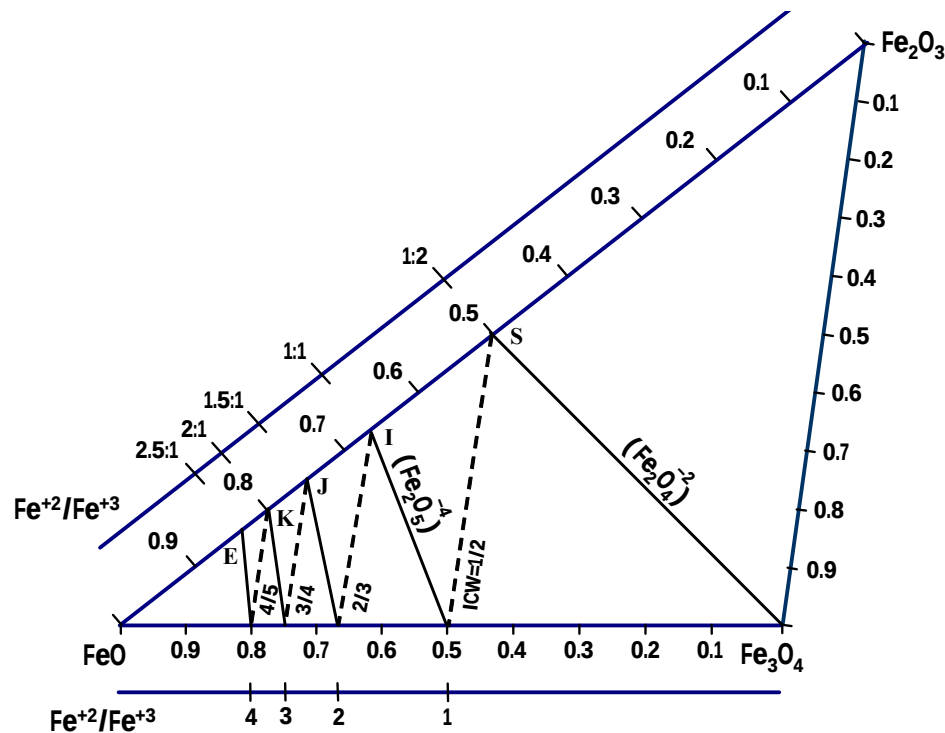


Figura 5. Transiciones de los complejos iónicos asociados a valores ICW.

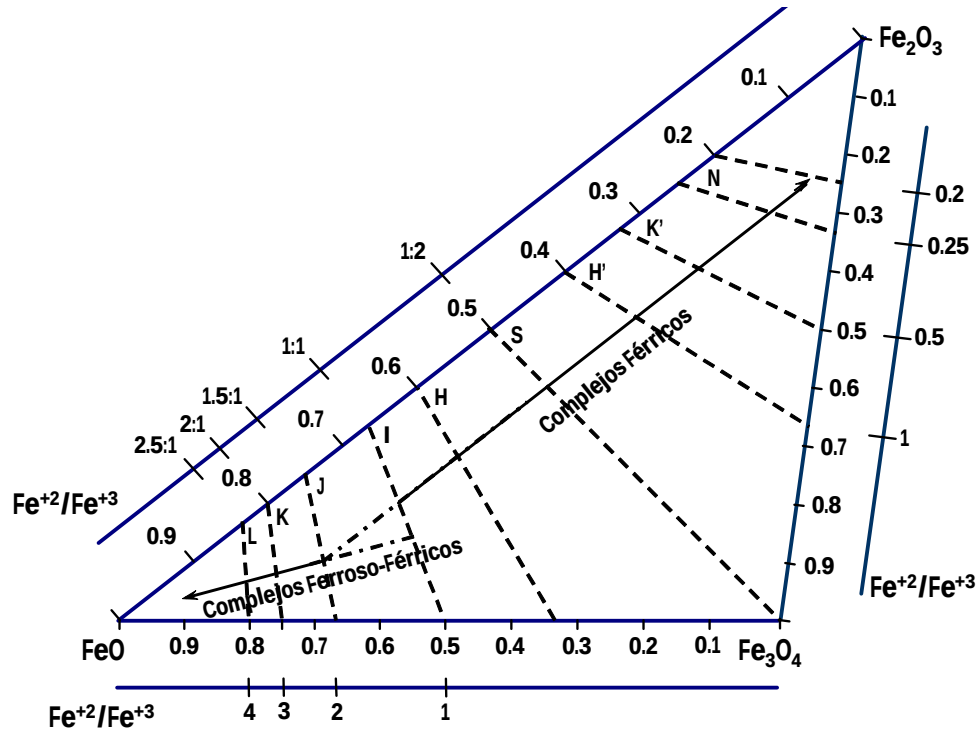


Figura 6. Distribución de los isococientes de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ en relación a $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{M+}$ y $\text{Fe}^{M+}:\text{Fe}^{3+}$.

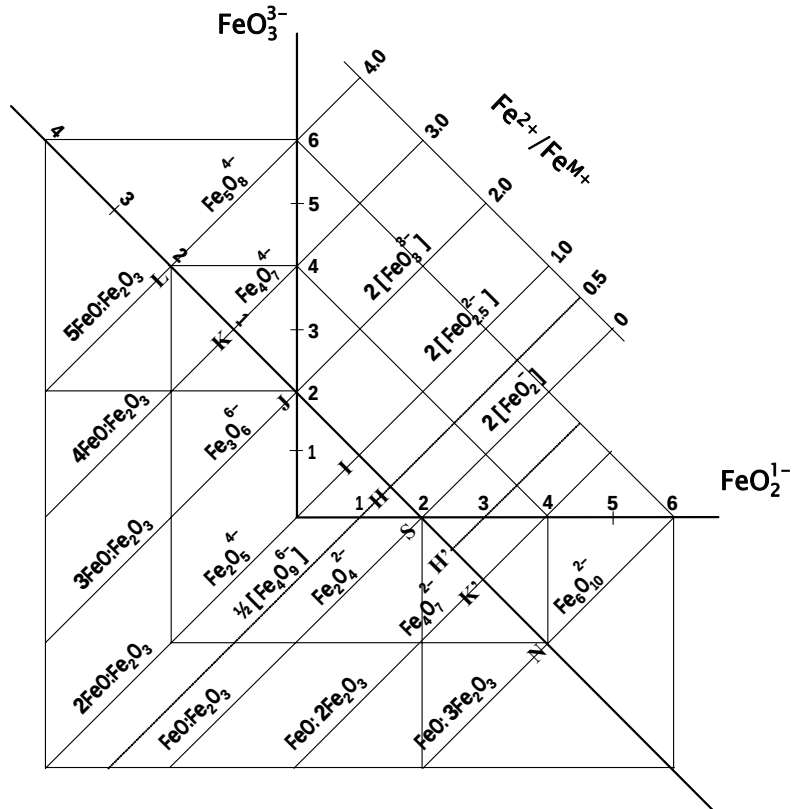


Figura 7. Relación entre las conductas molecular, iónica yuxtapuesta y de los iones complejos

En las Figuras 4 a 7, se muestra que al considerar las relaciones iónicas básicas de los complejos, que inducen composiciones moleculares críticas, obedecen a patrones de conducta bien definidos. Es importante señalar que la naturaleza zigzagueante de las especies complejadas, en conjunto con el potencial de oxígeno, se acotan con líneas de iso- Fe^{2+} , no obstante las pendientes de los óxidos complejos sean diferentes (Figura 5). En el marco ternario de reacciones, se localizan los invariantes del diagrama $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ con los que se identifica a la reacción peritética, (I-H-S). Sin embargo, la reacción con la que se identifica el punto peritético, resulta de un patrón diferente con el que se identifica a las reacciones I y H (Figura 7).

5. DISCUSIÓN

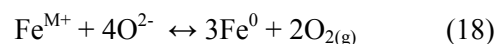
5.1 Modelo Iónico Simple

Si en primera instancia se equipara el modelo iónico contra el molecular, se encontrará que la diferencia principal que existe entre éstos es que mientras el primero debe satisfacer los balances de masa y carga, el segundo sólo debe satisfacer el requisito estequiométrico que demanda el balance molecular. Sin embargo, el modelo iónico, en primera instancia, debe satisfacer el electrobalance y posteriormente el másico. El punto inicial de cálculo en ambos modelos para los subsistemas es el cómputo de la fracción molar o iónica; y posteriormente se evalúa la fracción complementaria del subsistema que se trate. Es importante destacar que el electrobalance en cada subsistema se complementa con aniones O^{2-} ; y éste aparece para contrarrestar el efecto de los cationes.

El segundo aspecto a evaluar del modelo iónico, el cual es coincidente con las predicciones del modelo molecular [13], es el relativo a los dobles puntos de transición que emergen directamente de la evaluación de las ecuaciones que representan a los subsistemas: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$, $\text{Fe}^{\text{M}+}\text{-Fe}^{3+}$. Esto es, las referidas a los puntos en los que las reacciones son independientes ya sea de O^{2-} (y consecuente-mente de $\text{O}_{2(\text{g})}$) o Fe^0 . En particular resulta ser más importante destacar los valores de $N=3/5$ y $N'=3/4$, los cuales están directamente relacionados con el punto peritético y con el eutéctico del sistema $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ [14,15].

Otro punto importante, a través del cual se valida el modelo iónico simple, es el referido a la naturaleza

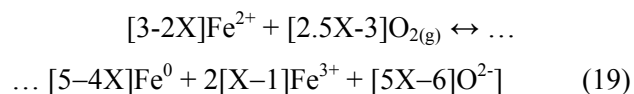
ternaria de la fase intermetálica magnética, la cual se ubica en la representación nomográfica ternaria, en el vértice en el que $\eta = 1$ y donde $N = 0 = N'$. Sin embargo, su correspondencia con el subsistema binario principal $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, se encuentra exactamente en $X=1,333=4/3$. Es importante notar que también en este punto se satisfacen los valores siguientes: $N = 1/3$, $(1-N) = 2/3$ y $(1-N)/N = 2$. Si tales valores se introducen en las reacciones 9 y 10, y posteriormente se sustraen apropiadamente de la otra, se encontrará que, de acuerdo a la regla de las fases, el equilibrio iónico único será el que se represente por



Si el análisis de este modelo, se realiza con los valores de $X > 1,333$, primero tendrá que observarse que a $X = 1,333$, el valor de la fracción de Fe^{2+} , N , en el eje $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$, vale cero. Por lo que, a valores de $X > 1,333$, las fracciones iónicas de este catión calculadas a partir en de la ecuación 10, adquirirán un valor negativo, siendo este valor máximo a $X = 1\frac{1}{2}$, donde $N' = -0,5$. Sin embargo, como en todo caso, el cálculo de los coeficientes iónicos y el de la masa sin carga dependen de $(N-N')$, dados por la reacción 13, dichos coeficientes siempre serán positivos. De aquí que con tales resultados, el diagrama cuasiternario deberá incrementarse en el eje $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$ por medio orden de magnitud. Sin embargo, tal extensión es sólo aparente, ya que a $X > 1,333$, la correspondencia de $(N, 1-N)$ será con $\eta, (1-\eta)$ en lugar de $(N', 1-N')$.

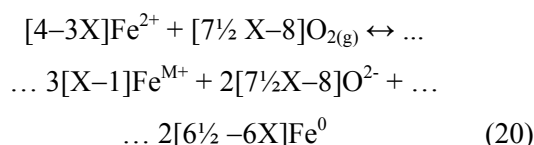
5.2 Modelos Iónicos Simples de Temkin Contra Yuxtapuesto

Si se analizan los resultados de los modelos presentados en la Tabla 1, y estos se comparan contra los obtenidos de las ecuaciones 9 a 11, se encontrará que al existir una equivalencia entre los coeficientes estequiométricos x, y, z con los valores de $N, 1-N$, etc., entonces se puede transponer una ecuación en la otra. El resultado que se encuentra se expresa a través de la reacción siguiente:

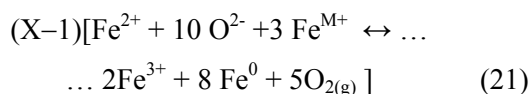


Si se analiza el subsistema: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$, bajo la misma metodología, y de datos de la Tabla 1, contra los resultados de la reacción 10, se encontrará que la

ecuación de transposición será la siguiente:



Y todavía más, si se explora la posibilidad de combinar estas dos reacciones mediante una sustracción. Esto es, si se sustrae la reacción 19 de la reacción 20 entonces se obtendrá la reacción siguiente, en la que se utilizó: $\text{Fe}^{M+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$.



Finalmente, es a través de estos resultados como se demuestra que ambos modelos para estos subsistemas Fe^{2+} - Fe^{M+} - Fe^{3+} ya sean evaluados por la reacción 21 o la reacción 13 producen resultados idénticos.

5.3 Modelos Iónicos Simples y Complejos

Con el propósito de demostrar tanto la congruencia de los modelos iónicos simples, en el que se incluye al modelo yuxtapuesto, con respecto al modelo de los complejos iónicos, ambos resultados se muestran en la Figura 7. En esta figura se aprecia que el punto de simetría química entre los complejos emerge de la disociación de dos moles de FeO y una de Fe_2O_3 , las cuales inducen la formación del complejo $(\text{Fe}_2\text{O}_5)^{4-}$ en presencia de 2Fe^{2+} . Sin embargo, un ión complejo puede considerarse como el resultado de la adición de dos subespecies iónicas complejas que son $(\text{FeO}_3)^{3-}$ y $(\text{FeO}_2)^{-1}$.

De aquí que al considerar este resultado como el origen de una conducta aniónica compleja, que satisface tanto el balance de masa como el de carga, estos se muestran en la Figura 7. En esta figura se muestran tanto relaciones moleculares como la conducta de los iones predicha por el modelo iónico yuxtapuesto, ambas en amplia congruencia.

Finalmente, es importante estipular que existen dos comportamientos aniónicos complejos que se pueden categorizar como complejos de naturaleza ferrosa-férrica y sólo férrica. Tales equilibrios se pueden representar por reacciones que contabilicen los resultados mostrados en las Figuras 6 y 7.

6. CONCLUSIONES

El estudio de las reacciones químicas del sistema Fe-O , derivadas de los datos experimentales del

diagrama de equilibrio, permiten establecer las siguientes conclusiones:

- La conducta de las especies iónicas simples, Fe^{2+} , Fe^{M+} y Fe^{3+} , analizadas a la luz de la regla de Temkin y en paralelo con la naturaleza molecular de los óxidos principales FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , son ampliamente congruentes entre sí.
- La naturaleza iónica simple de este sistema se puede analizar usando el cursor deslizante designado como el cociente atómico de oxígeno a hierro o también el método del balance puntual del modelo yuxtapuesto. Sin embargo, en ambos debe satisfacerse tanto la estequiométrica como el electrobalance.
- El modelo iónico de especies complejadas es todavía mas congruente con los resultados obtenidos del modelo iónico simple yuxtapuesto. Estos, a su vez, son concordantes con el modelo molecular que obedece a la regla de Temkin.
- El modelo iónico, con el carácter de sal fundida, comprende dos tipos de reacciones; esto es, los que inducen complejos ferroso-férricos y los que inducen solo los férricos.

Nomenclatura

$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Especies iónicas ferrosa y férrica, respectivamente.
Fe^{M+}	Mezcla de especies iónicas Fe^{2+} y Fe^{3+} en la proporción de $2\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$, que representan al catión global representativo de la magnetita.
$r = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/\text{Fe}^{2+}$	Relación de iones ferroso-férrico empleada por Darken y Gurry.
$X = (X_o/X_{Fe}) = (3r-1)/2r$	Cociente de composición relativa, de oxígeno a hierro.
O^{2-}	Anión oxígeno.
$\text{O}_{2(g)}$	Oxígeno gaseoso.
Fe^0	Hierro neutro.
$N\text{Fe}^{2+} = f(X)$	Variaciones de Fe^{2+} con respecto a Fe^{3+} .
$N'\text{Fe}^{2+} = f'(X)$	Variaciones de Fe^{2+} con respecto a

	$\text{Fe}^{\text{M}+}$.
$\eta \text{Fe}^{3+} = f''(X)$	Variaciones de Fe^{3+} con respecto a $\text{Fe}^{\text{M}+}$.
$\alpha, \beta, \kappa, \xi$	Parámetros para correlacionar las isodistribuciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}^{\text{M}+}$ y X en el sistema cuasi-ternario, respectivamente.
z	Restricción impuesta a los subsistemas binarios para satisfacer los balances en el modelo iónico yuxtapuesto.
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$	Cociente de iones ferroso a férrico para generar una escala alterna.
$\text{ICW} = \text{Iso-Fe}^{2+}$	Isoconcentración de Fe^{2+} .
$\text{Fe}_x\text{O}_y^{\text{n-}}$	Iones ferrosos o férricos complejos, empleados en la Figura 5, para comparar los modelos molecular, iónico yuxtapuesto y el modelo iónico complejo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IISI Committee on Technology, *Energy Use in The Steel Industry*, Report. Brussels (Belgium) International Iron and Steel Institute, 1998, pp 1-259.
- [2] Förstner U, *Enviromental Protection Technology*. Budapest (Hungary): Springer Hungarica Press, 1993.
- [3] Sándor P, Aranyos J, Sevcsik M, Report. Miskolc (Hungary): TÜKI Research and Development Company for Combustion Technology.
- [4] Orth A, Anatasijevic N, Eichberger H, *Miner. Eng.* 2007; **20** (9): 854-861.
- [5] Buzoverya MT, Buzoverya VM, *Steel in Translation* 2007; **37** (6): 550-515, o *Stal* 2007; (6): 7-11.
- [6] Ziebig A, Stanek W, *Int. J. Energ. Res.* 2006; **30** (2): 101-114.
- [7] Dussault D, Powell A, Pal U. *Electric Smelting and Refining of Steel*, 2005.
- [8] Reyes-Carmona F, Mitchell A, *ISIJ Int.* 1992; **32** (4): 529-537.
- [9] Darken LS, Gurry RW, *J. Am. Chem. Soc.* 1945; **67** (8): 1398-1412; y *ibid.* 1946; **68** (5): 798-816.
- [10] Temkin M, *Acta Physicochim. URSS* 1945; **20**: 411-420.
- [11] Flood H, Grjotheim K, *J. Iron Steel Inst. Japan* 1952; **171**: 64-70.
- [12] Ozturk B, Fruehan RJ, *ISIJ Int.* 1992; **32** (4): 538-544.
- [13] Reyes F *et al.*, “Termoquímica en Lugar de la Termofísica del Sistema $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Parte I: Sistema Molecular”. En: *Memorias del XXV Simposio Nacional de Siderurgia*, Morelia (México): 2005.
- [14] Gaskell DR, “The Determination of Phase Diagrams for Slag Systems”. En: Zhao J-C (ed.), *Method for Phase Diagram Determination*. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier Ltd., 2007, Cap. 14, p. 442-458.
- [15] Rao YK, *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1985.

INFILTRATION OF MOLTEN Al-7wt.%Si INTO TiC BEDS WITH THE AID OF A K-Al-F BASED FLUX

Victor H. López ^{1*}, Andrew R. Kennedy ², Rafael García ²

1: Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), A.P. 888, Morelia, Michoacán, C.P. 58000, México.

2: Advanced Materials Research Group, School of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD, United Kingdom.

* E-mail: composito@yahoo.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 16-Abr-2009; Aceptado: 24-Abr-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y seleccionado para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Abstract

Trials to infiltrate TiC beds with and without flux were conducted with an Al-7wt.%Si alloy. The metal infiltrant is simply placed on top of the ceramic bed and the two are heated to 680, 820 and 1100°C in an Ar atmosphere or in atmospheric air and held at temperature for 1 hour. TiC powder was mixed with the K-Al-F flux in different ratios. Infiltrated specimens were microstructurally characterised using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and X-ray diffraction (XRD). It was found that TiC beds could not be infiltrated, with and without flux, across the interval of temperatures studied in air, only partial infiltration was seen with a high flux ratio. Conversely, when the flux was present in Ar, successful infiltration occurred at temperatures as low as 680°C and the single TiC bed was only infiltrated at elevated temperature. The K-Al-F flux, which is similar to cryolite and has high solubility for Al₂O₃, is thought to dissolve the oxide skin and prevent further oxidation of the melt enabling thus infiltration to occur as low as 680°C. The microstructural characterization revealed different levels of reaction depending on infiltrating temperature, the reaction products being Al₄C₃ and complex Ti-Al-Si intermetallics.

Keywords: Infiltration, TiC, Fluxes, MMC's, Interfacial reactions

Resumen

Se realizaron intentos para infiltrar camas de TiC con una aleación Al-7wt.%Si con y sin fundente. La aleación a infiltrar es colocada sobre la cama cerámica y el ensamble es calentado a 680, 820 y 1100°C en atmósfera de Ar o en aire atmosférico y es mantenido a la temperatura por una hora. El polvo de TiC fue mezclado con el fundente base K-Al-F en diferentes proporciones. Las muestras infiltradas fueron caracterizadas microestructuralmente por microscopia de barrido de electrones, análisis de energía dispersiva de rayos X (EDRX) y difracción de rayos X (DRX). Se encontró que las camas de TiC no infiltraron con y sin fundente en el intervalo de temperaturas evaluado en aire, únicamente se observó infiltración parcial con un alto contenido de fundente. Por el contrario, cuando el fundente estuvo presente en Ar, la infiltración fue exitosa a temperaturas de 680°C y la cama de TiC sin fundente únicamente infiltró a 1100°C. Se piensa que el fundente base K-Al-F, el cual es similar a los baños criolíticos y tiene una alta solubilidad por el Al₂O₃, disuelve la capa de óxido del aluminio líquido y previene su reoxidación, permitiendo que ocurra infiltración a temperaturas de 680°C. La caracterización microestructural reveló diferentes grados de reacción dependiendo de la temperatura de infiltración, siendo los productos de reacción Al₄C₃ e intermetálicos complejos Ti-Al-Si.

Palabras Claves: Infiltración, TiC, Fundentes, Materiales compuestos, Reacciones interfaciales

1. INTRODUCTION

TiC, a hard and stiff ceramic with low density, is known to be wetted by Al and Al-alloys at temperatures around 900°C [1]. Thus Al and Al-alloys infiltrate TiC preforms above 900°C, in inert conditions, without the need to apply pressure [2]. To decrease the cost of processing, however, lower

infiltration temperatures, similar to those used in Al casting (650-750°C), are required. In order to overcome difficulties imposed by the oxide layer and the poor wettability exhibited in Al/ceramic systems, procedures such as alloying of the melt, surface treating of the ceramic and the use of fluxes have been attempted. The use of fluxes, in

particular, has proved very effective [3,4]. The present study seeks to explore the possibility of infiltrating TiC beds by an Al-7wt.%Si alloy. In terms of the simplicity, versatility and cost, the use of a pressureless infiltration process is sought after at casting temperatures and preferably in air.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Materials

Angular TiC powder, with an average particle size of 18 μm , and, according to the specifications of the supplier (KENNAMETAL, Latrobe, USA), a chemical composition, $\text{TiC}_{0.96}$, a K-Al-F based flux (a mixture of KAlF_4 and KAlF_6 close to the eutectic composition in the KF-AlF_3 system) and an Al-7wt.%Si alloy were used to conduct infiltration trials. The alloy was made by melting pure Al (99.9%) and adding 99.99% pure Si. The flux employed in the present project is a by-product of the reaction of fluoride salts to produce Al-Ti-B master alloys. Chemical analysis of the flux revealed low impurity levels of 0.062wt.%Ti and 0.019wt.%B. The morphologies of the TiC and flux powders are shown in Figure 1 and the chemical analyses for the aluminium and the Al-7wt.%Si alloy are listed in Table 1.

2.2 Infiltration Trials

Infiltration trials were carried out without flux and with TiC/flux mixtures in different mass ratios. The initial TiC/flux ratio was 2:1 and, depending on the result of the trial, the flux content was either increased or decreased in the range 1:1 to 10:1. TiC powder and the mixtures were poured into graphite crucibles and tapped to increase the packing density to between 60-65% of theoretical. Metal pieces (between 4 and 5 g) were placed on top of the bed as shown in Figure 2. Adhesive tape on the bottom of the crucibles was used to prevent escape of the powders from the graphite crucibles when handling. The samples were placed in a stainless steel boat and positioned at the centre of a horizontal tube furnace either under flowing argon or in atmospheric air. The length of the hot zone in the furnace allowed the testing of four different samples at the same time. Processing was performed by heating from room temperature, at a rate of 20°C/min, to either 680°C, 820°C or 1100°C, holding for 65 minutes, and then furnace cooling. The temperatures reported correspond to actual temperatures in the hot zone of the tube.

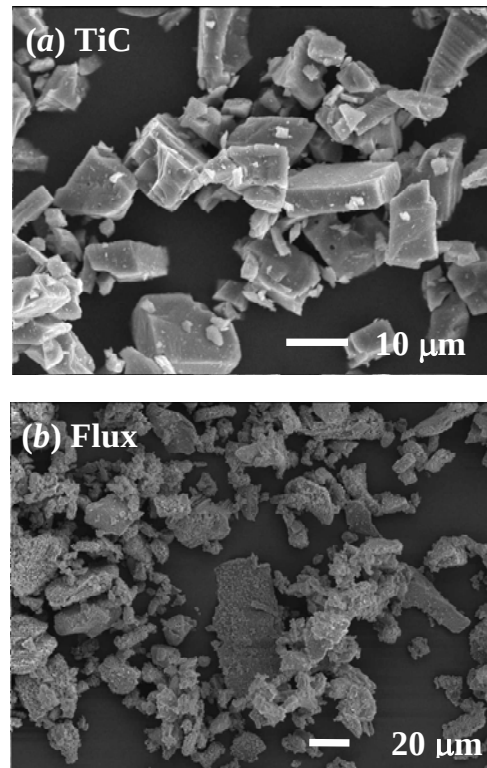


Figure 1. Morphologies of the (a) TiC and (b) flux powders.

Table 1. Chemical composition of the Al and Al-7wt.%Si alloy used (wt.%).

Ti	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Al
<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
<0.01	0.02	7.16	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

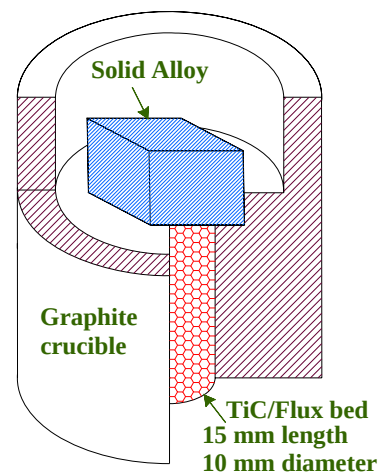


Figure 2. Experimental set up used in the infiltration trials.

2.3 Microstructural Characterization

Microstructural characterization of the infiltrated specimens was performed using a scanning electron microscope (SEM) with attached energy dispersive X-ray analysis (EDX) system. Metallographic preparation of the infiltrated samples was carried out by mounting the specimens in conductive bakelite. Rough grinding was performed using SiC paper grades 240, 400, 800 and 1200. Fine grinding was performed using hard polishing cloths with diamond compounds (9, 6, 3 and 1 μm), for less than four minutes for each step. Final polishing was carried out with a soft polishing cloth using 1 μm diamond paste for about 1 minute. Throughout the metallographic preparation the use of water was avoided to preserve the presence of any Al_4C_3 that might be present. Instead methylated spirit was used. Observations and analysis in the SEM were performed without coating the surface of the samples.

X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out to identify the phases present in the final product. Scanning was made at steps of $0.05^\circ/\text{s}$ for 2θ angles from 10 to 90° with a dwell time of 2 s using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Scans were made on planar solid samples ground using SiC papers up to 1200 (15 μm grit size), using methylated spirit as a cooling medium. The XRD patterns were compared with standard spectra from powder diffraction files

2.4 Thermal Analysis

Differential scanning calorimetric (DSC) experiments were carried out in order to follow the sequence of events during the infiltration process in both Ar and air, using a NETSZCH 404 DSC. Samples were placed in high purity graphite and BN crucibles for experiments under Ar and in air, respectively, and heated to 800°C , at a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Al_2O_3 crucibles could not be used due to their interaction with the flux. Graphite was used in Ar and BN was used in experiments in air, both did not show any “noise” in the traces as a result of interaction with the flux or oxidation in air. Runs with the individual materials were conducted in order to detect the thermal events that take place in each material during heating. The combinations involved in the infiltration process were then evaluated, namely TiC/flux, flux/Al-7wt.%Si and TiC/flux/Al-7wt.%Si.

3. RESULTS

3.1 Infiltration Trials

Table 2 shows the results of the infiltration trials. It was found that TiC beds with no flux present could only be infiltrated at 1100°C under a protective atmosphere of Ar. When the flux was present, successful infiltration occurred at temperatures as low as 680°C . Infiltration occurred at all temperatures under Ar even with a 3:1 mass ratio, but only partial infiltration was seen in air even at 1100°C with a 1:1 ratio. The non-infiltrated part of the beds crumbled readily indicating that flux was not longer present and a discoloration of the TiC powder was also evident.

Table 2. Results of the infiltration trials (TiC:Flux).

T ($^\circ\text{C}$)	TiC		(3:1)		(2:1)		(1:1)	
	Ar	Air	Ar	Air	Ar	Air	Ar	Air
680	×	×	✓	×	✓	×	–	✓×
820	×	×	✓	×	✓	×	–	✓×
1100	✓	×	✓	×	✓	×	–	✓×
✓ Infiltrated				✓× Partially infiltrated				
× Non-infiltrated				– Not performed				

Figure 3 shows the typical appearance of the infiltrated samples without and with a flux ratio of 3:1, both in Ar. A very different appearance between these samples can be noticed. Whilst the sample infiltrated without flux looks dark and rounded, the flux-assisted infiltrated sample exhibits a white-metallic surface with some irregularities. The dark color of the fluxless TiC bed is because the sample strongly adhered to the walls of the graphite crucible. This sample exhibited very little macroporosity as can be seen in its longitudinal cross section.

The samples with flux were readily removed from the crucibles due to a shrinkage effect caused by the displacement of the flux during infiltration. The flux-assisted infiltrated samples presented random presence of round macropores, irrespective of processing temperature and flux content. In many cases the presence of flux was evident within these pores.

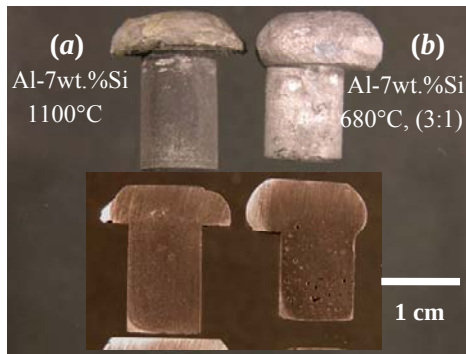


Figure 3. Appearance of the infiltrated samples.

3.2 Microstructure

Figure 4a shows a mixture of TiC and flux powders on the surface of a loosely compacted pellet. This image illustrates the type of microstructure expected in the bulk of the beds. Due to the large difference in particle size, 18 μm for TiC and from submicron to approximately 600 μm for the flux, mixing is not homogeneous and clusters of each phase can be observed. Figure 4b shows a cross section of the same pellet after heating it up to 680°C, holding for 15 minutes and cooling under flowing Ar. It can be seen that when the flux becomes liquid, it spreads throughout the TiC bed.

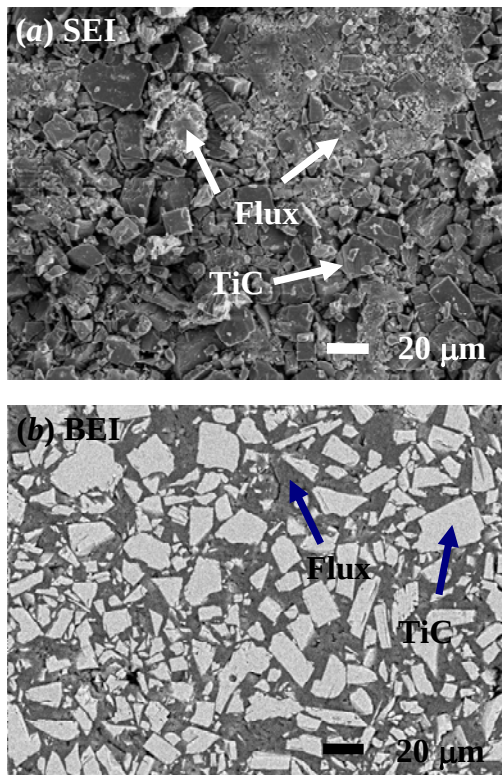


Figure 4. (a) TiC/flux mixture in the mass ratio 2:1 and (b) appearance of the same mixture after heating to 680°C, holding for 15 minutes and cooling.

Typical microstructures of the infiltrated samples are shown, in backscattered mode, in Figure 5 and a magnified view of these microstructures is shown in Figure 6. The white phase corresponds to the TiC particles embedded in the dark gray matrix (Al-7wt.%Si). SEM also showed the presence of discontinuities such as porosity and round defects, both small and large (such as those indicated by the arrow in Figure 5a), within the matrix. These round defects were found to be, according to EDX analysis, rich in K and F and are therefore most likely composed of flux.

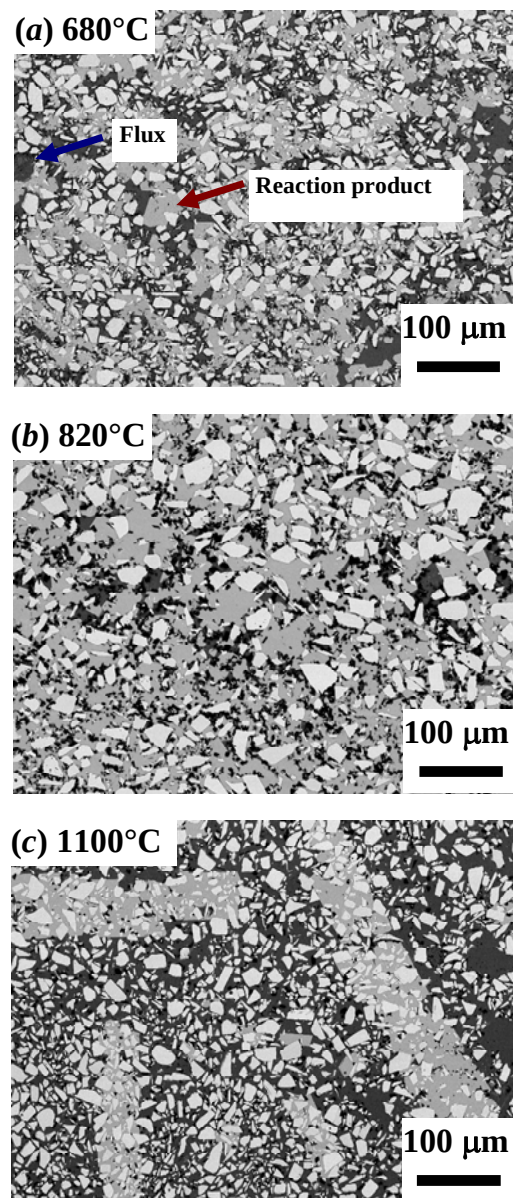


Figure 5. Typical microstructures of the infiltrated samples.

Microstructures of the Al-7wt.%Si-TiC composites show that the level of reaction taking place depended on the infiltrating temperature. At 680°C, besides the irregular white TiC particles, particles of a light gray blocky phase (several tens of micrometers in size), such as the one indicated by the arrow in Figure 5a, are present. At higher magnifications small (a few micrometers) black precipitates were observed, mostly located at the surface of the TiC particles.

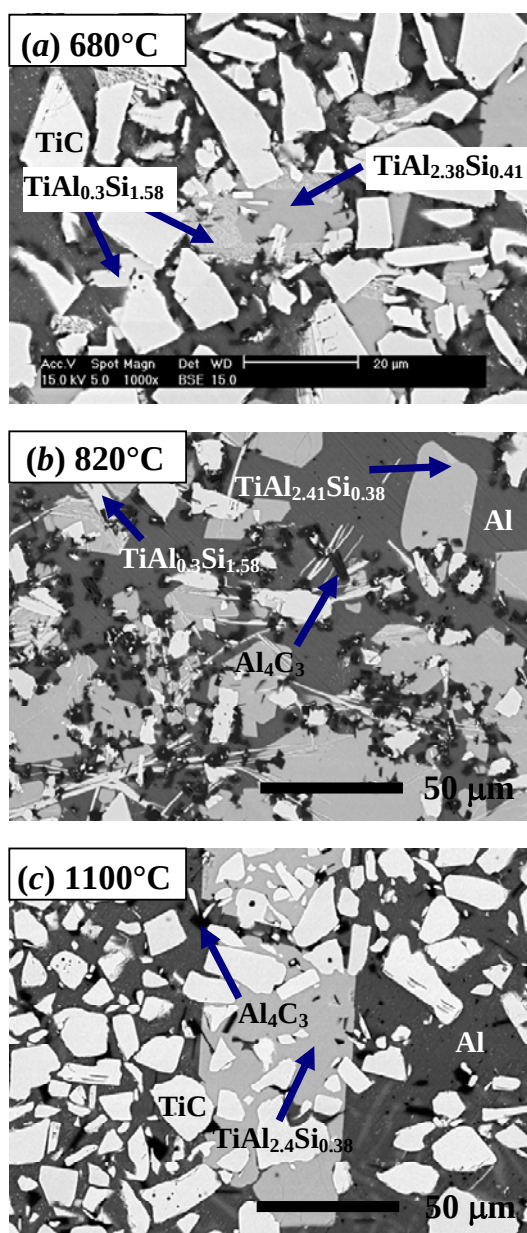


Figure 6. Microstructural details of the infiltrated samples.

At 820°C the microstructure was dominated by the presence of large light gray blocks which had coalesced to such an extent that in large areas of the sample the aluminium matrix was mostly replaced by this phase, as clearly observed in Figure 5b. The presence of the small black precipitates also considerably increased at this temperature and many TiC particles were found to be partly or fully surrounded by this phase.

At 1100°C no blocky particles of the light gray phase were seen. Instead, this phase appeared in the form of elongated large needle-shaped areas, several hundreds of micrometers in length. The number of small black precipitates was significantly reduced. A thorough examination of the reaction products was carried out using EDX analysis. These results revealed the small black phase to be an Al-C compound, most closely corresponding to Al_4C_3 and the light gray blocks and elongated needles to be ternary compounds with the average composition $\text{TiAl}_{2.39}\text{Si}_{0.39}$. Table 3 shows the average compositions of the complex intermetallic found in the different samples. At 680°C, besides the above ternary intermetallic, another ternary compound with the approximate composition $\text{TiAl}_{0.3}\text{Si}_{1.58}$ was also detected, the size of this intermetallic was far smaller than the $\text{TiAl}_{2.39}\text{Si}_{0.39}$ compound and most of the times the former was associated with the latter, as observed in Figure 6a. At 820°C, in isolated regions, thin needles with the approximate composition $\text{TiAl}_{0.3}\text{Si}_{1.58}$ were also detected (Figure 6b) but not observed at 1100°C (Figure 6c).

Table 3. Compositions for the intermetallic phases as measured by EDX analysis (at.%).

Temperature (°C)	Ti	Al	Si	Compound
680	26.34	62.83	10.83	$\text{TiAl}_{2.38}\text{Si}_{0.41}$
680	34.68	10.44	54.88	$\text{TiAl}_{0.3}\text{Si}_{1.58}$
820	26.28	63.58	10.14	$\text{TiAl}_{2.41}\text{Si}_{0.38}$
820	34.68	10.44	54.88	$\text{TiAl}_{0.3}\text{Si}_{1.58}$
1100	26.43	63.50	10.07	$\text{TiAl}_{2.4}\text{Si}_{0.38}$

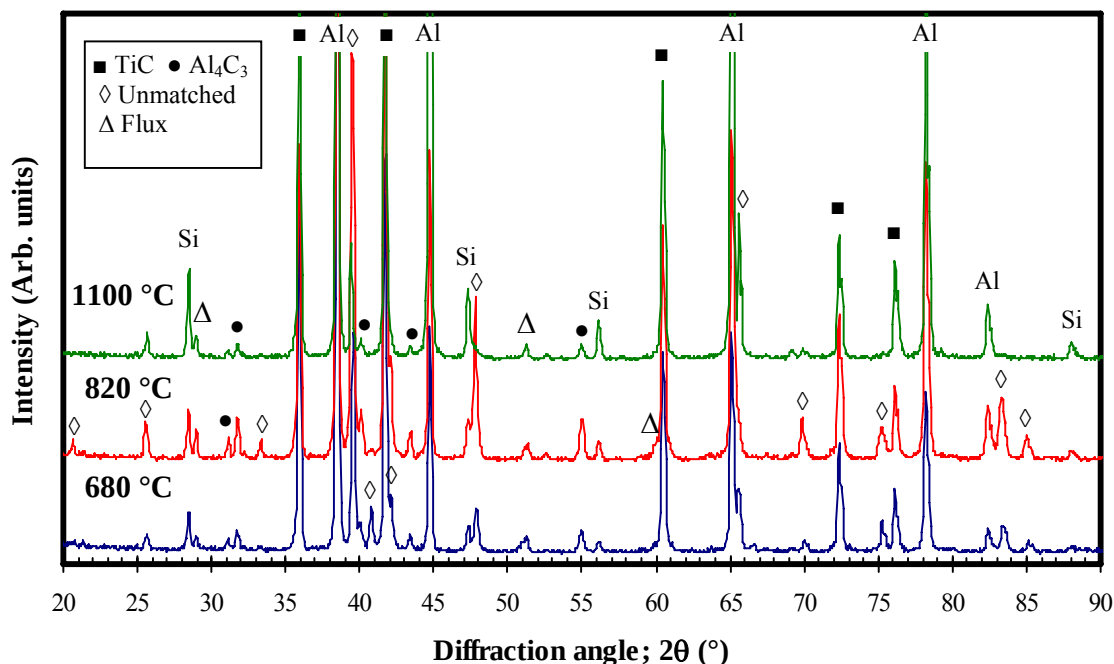


Figure 7. XRD patterns for the infiltrated samples in Ar using a TiC/flux ratio 2:1.

Complementary XRD analysis of the infiltrated samples confirmed the presence of some of the phases observed in the SEM, as shown in the XRD patterns in Figure 7. In addition to TiC and Al, reflections corresponding to the flux were present in all the patterns. The XRD patterns reveal the presence of Si, Al_4C_3 and a number of diffraction peaks that did not match with any of the JCPDS standards available. SEM-EDX characterization suggests that the unmatched reflections correspond to the ternary intermetallics. A semi-quantitative appreciation of the intensity of the peaks agrees well with SEM observations. At 820°C, the intensity of the diffraction peaks of Al_4C_3 and the unmatched reflections increase in comparison to 680°C, whilst conversely, at 1100°C, their intensity decreases, consequently, the intensities of Al and Si increase.

3.3 Thermal Analysis

Figures 8 and 9 show the DSC traces for the single components (TiC, flux, and the Al-7%wt.Si alloy) and for binary and ternary combinations of these phases when heating under flowing Ar and in air, respectively. Exothermic oxidation of TiC occurs in air but this was not observed when heating in argon and the trace is a straight line. Although an endotherm can be observed in the trace for the flux

at low temperature, followed by two minor events, these events correspond to the release of moisture from the flux and a number of solid state phase transformations. Melting of the flux occurs at approximately 545°C. Melting of the Al-7%wt.Si alloy exhibits two overlapping endothermic events, melting of the eutectic at 577°C and melting of primary aluminium at approximately 603°C. The Al-Si alloy is fully molten at 613°C.

Figure 8b shows the thermal events for the different binary combinations of TiC, flux and the Al-7%wt.Si alloy. Flux was present in all the samples and it was observed to melt at the same temperature in all cases, at 545°C. This melting event is overlapping with the Al-Si melting. In Ar, no interaction was observed between TiC and the flux and no obvious interactions were observed between the flux and the Al-7%wt.Si alloy. There were no obvious interactions in the ternary mixture, as shown in Figure 8c.

Figure 9 show the traces for the experiments conducted in air. Under this condition, the behavior described by the traces of the single components is as observed in Ar, except for TiC. Exothermic oxidation of TiC occurs in a number of stages, starting at approximately 430°C. In Figure 9b, the TiC/flux couples exhibit two consecutive

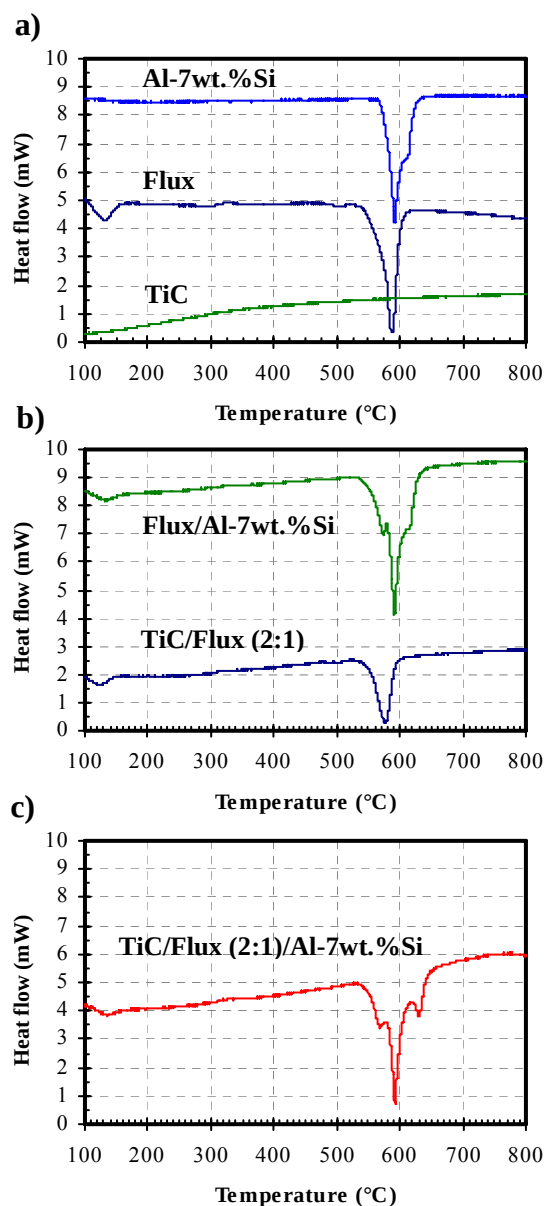


Figure 8. DSC traces for the single components and combinations of the phases involved in the flux-assisted infiltration process in Ar.

exothermic events, starting at approximately 430°C, followed by endothermic melting of the flux. For the 1:1 mass ratio, after flux melting, the trace returns to the baseline, whereas for the 2:1 mass ratio, an exothermic event is observed. In the flux/Al-7wt.%Si couple, melting endotherms of these phases overlap and after melting of the alloy is completed, there is an exothermic event and then the trace returns to the baseline.

Figure 9c shows the thermograms for the ternary mixtures heated in air. In all the samples TiC and flux are present, accordingly there are two

consecutive exothermic events followed by endothermic melting of the flux and the alloy. In the TiC/flux/Al-7wt.%Si system for a ratio 2:1, after melting of the alloy, the trace describes a large exothermic event which is interrupted by another small thermal event, after this, the trace seems to head back to the baseline. For the same combination, but for a ratio 1:1, the large exotherm observed for the 2:1 ratio after melting of the flux does not take place.

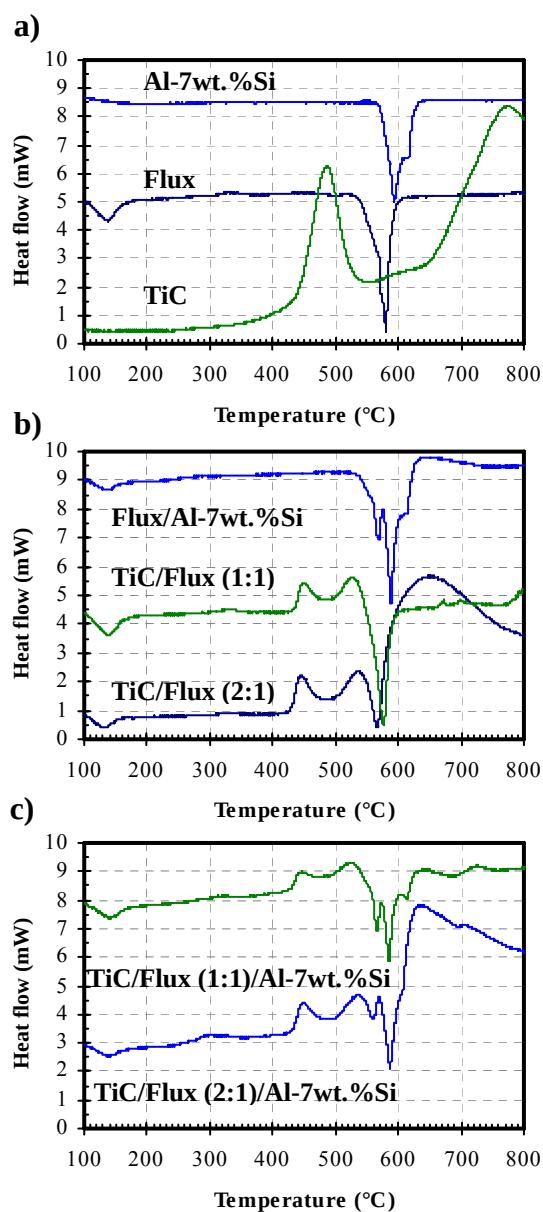


Figure 9. DSC traces for the single components and combinations of the phases involved in the flux-assisted infiltration process in air.

4. DISCUSSION

4.1 Infiltration

The presence of an oxide skin on Al melts represents a mechanical obstacle that has to be overcome before the actual wetting characteristics are exhibited in Al-alloy/TiC systems so that infiltration can occur. Since it was possible to infiltrate TiC beds with the aid of flux at temperatures as low as 680°C in both Ar and air (partially) and because it was impossible to infiltrate TiC beds without flux even at 1100°C in air, it is evident that the presence of flux in the TiC beds plays a decisive role in assisting the infiltration process. The K-Al-F flux, which is similar to cryolite and has high solubility for Al_2O_3 [5], is thought to dissolve the oxide skin and prevent further oxidation of the melt.

Thermal analysis indicated that on heating up to 800 °C in Ar, melting of the flux occurs first and, as revealed by the SEM, it spreads through the TiC network, forming a liquid coating on the surface of the particles. Melting of Al-7wt.%Si occurs when the temperature increases and the liquid flows by displacing the flux and filling the interstices left behind. It is thought that as soon as the flux melts and comes into contact with the aluminium, dissolution of the oxide skin can start [6]. After the Al-7wt.%Si melts, the presence of the flux and the Ar atmosphere prevents the Al from re-oxidising and intimate contact between TiC and a clean surface of Al-7wt.%Si is achieved. The fact that after heating the ternary mixtures in the DSC, TiC/flux/metal, a single metallic sphere coated by a thin and weak white film was obtained, suggests that wetting and spreading take place instantaneously and spontaneously and the bed is infiltrated without the need to apply pressure. Moreover, this fact also indicates that molten Al-7wt.%Si wets TiC at low temperatures if the oxide film is removed.

The sequence of events occurring during the infiltration process in air was found by DSC to firstly be exothermic oxidation of TiC, until the flux melts at 545°C, followed by endothermic melting of Al-7wt.%Si at 577°C. An exothermic event was observed in the Al-7wt.%Si/flux trace, which is thought to be combustion reaction between the melted flux, the surrounding air and solid or liquid alloy. This exothermic event may be related to the crust formation observed in the infiltration trials conducted in air. After the flux

melts and before it dissolves the Al_2O_3 layer, it spreads over the entire surface of TiC particles forming a liquid shield which protects the particles from further oxidation and cleans the particles of the light oxidation that had occurred up to that point. The different behavior described by the DSC traces for the TiC/flux mixtures suggests that a minimum quantity of flux is required to provide effective protection to the TiC particles from excessive oxidation which in fact agrees well with the results obtained in the infiltration trials.

It is known [7] that increasing the content of alloying additions to Al decreases the efficiency of the flux in dissolving the oxide skin. Molten Al-7wt.%Si infiltrated the TiC beds in Ar, but only partial infiltration was achieved when the trials were performed in air. A high content of Si and the enhanced oxidising conditions may have changed the composition of oxide film to such an extent that the flux could not efficiently remove it. It is known, however, that fluxes are capable of dissolving silicon oxides [8]. A possible explanation for partial infiltration of the Al-7wt.%Si alloy, could be due to interaction between the flux and the metal which consumes flux leaving the bed unprotected from oxidation. In the worst scenario such an interaction leads to the formation of a crust which impedes any infiltration.

4.2 Microstructure

The majority of the flux was displaced to the outer surfaces of the samples but there was a random macro and microscopic distribution of flux trapped within the Al matrix. The flux entrapment mechanism is not fully understood, liquid flux and Al are immiscible one in another, although, effects such as minimal difference in density between them (2.385 g/cm³ for liquid Al [9] and 2.2 g/cm³ for liquid flux [10]) and an increase in the viscosity of the flux due to dissolution of the oxide [11] are likely to contribute to flux entrapment. The presence of macropores may be ascribed to the wide particle size distribution of the flux and its entrapment during infiltration, so that these large pockets of trapped flux can readily come out during cutting and grinding of the samples.

SEM observations and XRD analysis showed different levels of TiC reaction with the matrix according to the infiltrating temperature, the reaction products being Al_4C_3 and $\text{TiAl}_{2.39}\text{Si}_{0.39}$, with the largest quantity of reaction products at 820°C. The reaction kinetics are slow in the pure

Al-TiC system with long holding periods being required to produce appreciable dissolution of TiC [12]. There is, however, a large interval above which TiC is thought to be thermally stable in molten Al and information about the kinetics of the reaction is limited. It is known, however, that the presence of Si accelerates the dissolution of TiC in liquid Al to produce Al_4C_3 and $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{Al}_{1-(x+y)}$ compounds [13,14]. Besides, the findings of this work agree well with the thermal stability of TiC particles in Al-7wt.%Si melts [15] in which the largest degree in reactivity was detected at 800°C, in a diluted system, with Al_4C_3 and $\text{TiAl}_{2.14}\text{Si}_{0.38}$ as the reaction products. It was determined that the ternary intermetallic has the crystalline structure of Al_3Ti with Si atoms partially replacing Al, which results in a sub-stoichiometric compound, a decrease in the lattice parameter and a shift in the X-ray reflections to higher 2θ angles. At higher temperatures the microstructure was characterized by intermetallics with an elongated needle shape and scarce Al_4C_3 , very similar to the microstructure of the sample infiltrated at 1100°C.

The formation of reaction products is of concern to the mechanical properties of the resulting composites. It is possible that reaction could be avoided with changes in processing parameters. Figure 10 shows the microstructure of Al-7wt.%Si-TiC samples infiltrated at 680°C when holding at temperature for 30 and 120 min. The crowded presence of reaction products when holding for 30 min confirms that the reaction occurs rapidly in this system and indicates that shorter times are required to minimize reaction. Alternatively, temperatures around 900°C with short holdings at temperature may also lead to composites with reduced levels of reaction products.

5. CONCLUSIONS

An Al-7wt.%Si alloy was successfully infiltrated into TiC beds at temperatures as low as 680°C in Ar with the aid of a K-Al-F based flux. With flux, partial infiltration was seen in air whilst the single TiC bed was only infiltrated in Ar at 1100°C.

When processing in Ar, the main function of the flux is to dissolve the oxide layer on the still solid Al-alloy and prevent any re-oxidation by isolating the surface from the surrounding atmosphere. When the Al melts and the oxide layer has been dissolved by the flux, intimate contact occurs between the liquid and the particles followed by

infiltration of the bed and the displacement of the flux to the outer surfaces of the sample. When processing in air, however, the molten flux also protects the TiC particles from heavy oxidation by spreading over the surface of the TiC particles.

Porosity and flux trapped in the aluminium matrix were observed in the microstructure. A significant degradation of the TiC particles to produce Al_4C_3 and $\text{TiAl}_{2.4}\text{Si}_{0.38}$ was seen at all processing temperatures with the largest quantity of reaction products observed at 820°C. The degree of reactivity and the reaction products are according to the findings in the thermal stability of TiC particles in Al-7wt.%Si melts.

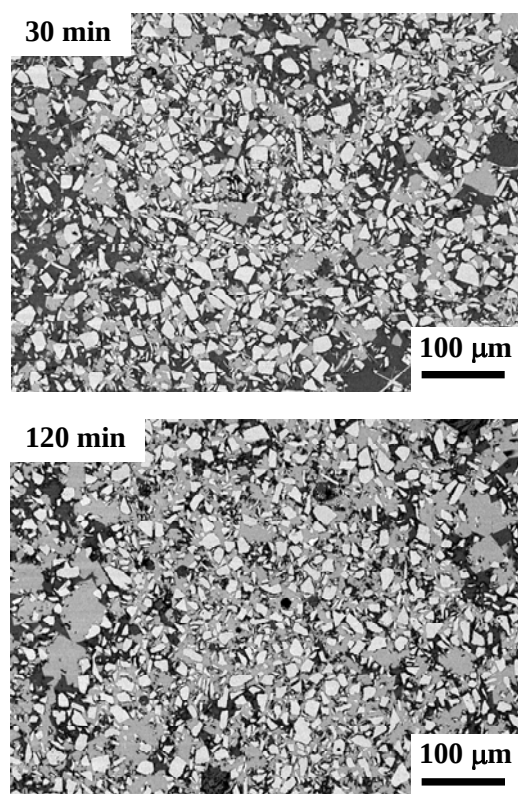


Figure 10. Microstructure of Al-7wt.%Si-TiC composites infiltrated at 680°C with different holding times.

6. REFERENCES

- [1] León CA, López VH, Bedolla E, Drew RAL, *J. Mat. Sci.* 2002; **37** (16): 3509-3514.
- [2] Contreras A, López, VH, León CA, Drew RAL, Bedolla E, *Adv. Technol. Mater. Mater. Proc. J.* 2001; **3** (1-2): 27-34.
- [3] Rocher JP, Quenisset JM, Naslain R, *J. Mater. Sci.* 1989; **24** (8): 2697-2703.
- [4] Jha A, Dometakis C, *Mater. Design.* 1997; **18**

- (4-6): 297-301.
- [5] Schamm S, Rabardel L, Grannec J, Naslain R, Bernard C, Relave O, *Calphad* 1990; **14** (4): 385-402.
 - [6] Roy RR, Sahai Y, *Mat. Trans. JIM*. 1997; **38** (6): 546-552.
 - [7] Field DJ, Steward NI, "Mechanistic Aspects of the Nocolok Flux Brazing Process". In: *SAE Technical Paper Series*, No. 870186. Detroit (USA): SAE International, 1987.
 - [8] Keller R, Welch BJ, Tabereaux AT, "Reduction of Silicon in an Aluminum Electrolysis Cell". In: Bickert CM (ed.), *Light Metals 1990* (Proceedings of the Technical Sessions of the Tms Light Metals Committee, 119th Annual Meeting). Warrendale (USA): The Metallurgical Society, Inc., 1990, p. 333-340.
 - [9] Brandes EA, Brook GB, *Smithells Metals Reference Book*, 7th Ed. Oxford (United Kingdom): Butterworth-Heinemann, 1992.
 - [10] Karantzalis AE, *Characterization of Al-TiC Composites Produced by a Flux-Assisted Casting Technique*, Ph D Thesis. Nottingham (United Kingdom): University of Nottingham, 1997.
 - [11] Torklep K, Oye HA, *Electrochim. Acta* 1980; **25** (2): 229-235.
 - [12] Kennedy AR, Weston DP, Jones MI, *Mat. Sci. Eng. A-Struct* 2001; **316** (1-2): 32-38.
 - [13] Mohanty PS, Gruzleski JE, *Scripta Metall. Mater.* 1994; **31** (2): 179-184.
 - [14] Mohanty PS, Gruzleski JE, *Acta Metall. Mater.* 1995; **43** (5): 2001-2012.
 - [15] López VH, Scoles A, Kennedy AR, *Mat. Sci. Eng. A-Struct* 2003; **356** (1-2): 316-325.

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

1. REVISIÓN DE TRABAJOS REMITIDOS

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 cuatro (4) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido, 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 de tres (3) 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 a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerando 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 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 el propio *Comité Editorial*.

Completado este proceso, los autores recibirán la

carta de aceptación respectiva donde se indicará 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.

2. INSTRUCCIONES GENERALES PARA LA ELABORACIÓN DEL MANUSCRITO

Con la finalidad de facilitar el proceso de revisión de los trabajos remitidos y lograr su rápida publicación, a continuación se dan un conjunto de instrucciones generales dirigidas a los autores para que desde el primer momento preparen sus manuscritos con el formato bajo el cual se espera presentar el artículo en su versión final. En la elaboración del manuscrito para el arbitraje y versión final de los artículos remitidos a la **RLMM**, se debe usar un **documento-plantilla de MS-WORD 2003** que se puede descargar en la Web de la revista, y que permite aprovechar las herramientas de este procesador de texto para facilitar la diagramación del manuscrito. Este "documento-plantilla" contiene las instrucciones detalladas de formato a seguir y sugerencias para el mejor uso del documento como una plantilla MS-WORD.

Los manuscritos que no cumplan con los aspectos básicos del formato establecido en el documento-plantilla, serán devueltos a los autores para que sean re-editados antes de ser enviados al arbitraje. A continuación se mencionan algunas de las instrucciones generales a seguir en la elaboración del manuscrito:

- Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.
- El título debe ser escrito en mayúsculas y negritas en el idioma utilizado para el texto general del artículo.
- El manuscrito debe ser preparado en hojas tamaño Carta (Letter) con un área de trabajo definida por las siguientes cotas: márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm. El encabezamiento del manuscrito es una sección de una columna, mientras que el texto principal del manuscrito va en una "sección continua" a dos columnas con espacio entre ellas de 1,00 cm.
- Usar letra Times New Roman y escribir todo el

texto a espacio simple. El tamaño de letra se indica en el documento-plantilla MS-WORD que se puede descargar al final de estas instrucciones generales.

- En el encabezamiento, el manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico de autor de correspondencia (máximo dos correos), resumen y palabras claves.
- El resumen presentado no debe superar las 200 palabras y debe ser escrito en dos idiomas (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
- El texto principal del artículo (sección de 2 columnas) debe estar estructurado en secciones y sub-secciones, correlativamente numeradas en arábigos. Las secciones a considerar son: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Para los títulos de las secciones usar letras en negritas, mayúsculas y alineados a la izquierda.
- El autor debe colocar las figuras, tablas y ecuaciones en el manuscrito en el lugar donde desea que aparezcan y debidamente numeradas en orden de aparición para cada caso. Las instrucciones generales de formato se presentan en la Sección 2.1 y 2.2.
- Las referencias serán listadas al final del manuscrito por orden de aparición, usando el número arábigo apropiado entre corchetes en la línea de base del escrito. El formato para listar las referencias como las citarlas en el texto del manuscrito se establece en la Sección 2.3.
- En la Sección Tabla de Contenidos puede descargar cualquier artículo correspondiente al año 2004 o posterior, como ejemplo de cómo son diagramados los artículos en su versión final bajo las instrucciones establecidas en esta sección

En la siguiente dirección puede descargar el documento-plantilla de MS-WORD con las instrucciones detalladas para la edición y diagramación del manuscrito del artículo a ser remitido:

www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/instruc.html#I

2.1 Formato de Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen el ancho de una columna en la sección de dos columnas (ancho: 8,00 cm). Aunque de ser necesario se pueden definir secciones en Word de una columna para colocarlas, preferiblemente al inicio o final de una página.

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. 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 (cuidar ajustes de tamaño realizados con las opciones de edición de reducción o ampliación de imagen que ofrece el MS-Word).

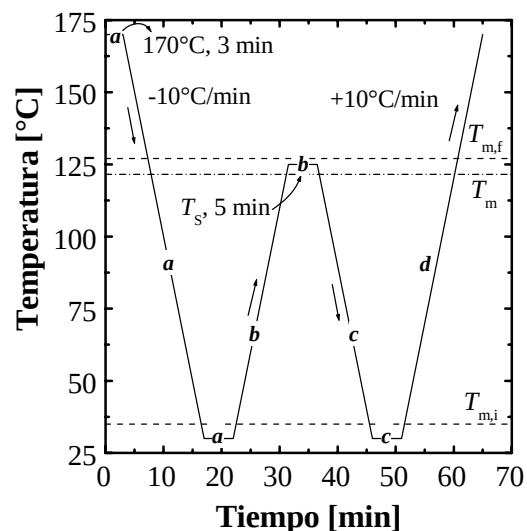


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En el caso de que la figura sea tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con indicar 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*.

En las tablas, 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.

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.

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-¹H) en solución.

2.2 Formato de 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.

2.3 Formato de Referencias

2.3.1 Citas en el texto del manuscrito

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, 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).

2.3.2 Listado de Referencias

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

- [1] Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1993; **31** (10): 1383-1393.

Nota: La mención al número de la revista, que aparece entre paréntesis, es opcional.

- [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]. Disponible en la web: <[http://www.springerlink.com/\(yoozcw4544xwuj3o2tcyhq45\)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,15,44;journal,2,639;linkingpublicationresults,1:100181,1](http://www.springerlink.com/(yoozcw4544xwuj3o2tcyhq45)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,15,44;journal,2,639;linkingpublicationresults,1:100181,1)>. 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 (Calif.).
- [9] Brian D. *The 16 Most Frequently Asked Questions about NASA*. En: The NASA Homepage [en línea]. 29-mar-1996. [citado 14-ago-1996]. Disponible en internet: <<http://www.nasa.gov/hqpao/Top10.html>>

Para más detalles sobre todo lo referente a formato y diagramación, revisar el documento-plantilla MS-Word ya mencionado para la elaboración del manuscrito.

3. ENVÍO DE MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, remitir vía correo electrónico (rlmm@usb.ve) el manuscrito en formato MS-WORD (*.DOC) y ADOBE ACROBAT (*.PDF), identificándose el nombre del archivo con el apellido del primer autor, separado por un guión de una palabra clave que indique el campo de materiales de interés (cerámica, metales, polímeros, biomateriales, nuevos materiales y procesos), la cual determinará el editor de campo que manejará el manuscrito. Ej.:

fernandez-ceramica.PDF
fernandez-metales.PDF
fernandez-polimeros.PDF
fernandez-biomateriales.PDF
fernandez-nuevosmyp.PDF

El *Comité Editorial* de la **RLMM** pone a consideración de los autores la opción de proponer posibles árbitros o evaluadores para sus trabajos, sin que ello obligue de ninguna manera a este *Comité* a seleccionar árbitros de los propuestos por los autores. Para ello, los autores deben ingresar a la Sección de “Instrucciones para Autores” en la Web de la revista para descargar la planilla MS-WORD respectiva para la “Proposición de Árbitros”, llenarla adecuadamente y remitirla en conjunto con el archivo del manuscrito del artículo a ser sometido a arbitraje. Esta planilla debe ser nombrada de la siguiente manera, según sea el caso:

fernandez-ceramica-arbitros.DOC

Una vez que los autores realicen las correcciones de contenido o formato que se les indiquen, deben remitir la “versión revisada” del artículo en formato

MS-WORD. En esta ocasión nombrar los archivos de acuerdo al código de identificación que le sea notificado, colocando al final las letras “rev” de versión final. Ej.:

RLMM-06-03-05-rev.DOC

Si el manuscrito para el arbitraje o para la versión revisada presenta un tamaño excesivo que dificulte el envío por correo electrónico (ej. > 3 ó 4 MB), se recomienda dividir el mismo en dos archivos debidamente identificados según el caso. Ej.:

fernandez-polimeros-1.PDF

fernandez-polimeros-2.PDF

o

RLMM-06-03-05-rev1.PDF

RLMM-06-03-05-rev2.PDF

Todas estas instrucciones se encuentran especificadas al final del documento-plantilla MS-WORD que sirve como guía para la diagramación del manuscrito y que puede descargar en la sección “Instrucciones para Autores” de la Web de la **RLMM**.

4. DERECHOS DE AUTOR

Las editoriales de revistas científicas al igual que los autores tienen especial interés en la protección de los derechos de autor de sus publicaciones. En especial, los autores se benefician al proteger sus trabajos de creación original de plagio y otros usos ilegales. Bajo un acuerdo de “Transferencia de los Derechos de Autor” la editorial de la **RLMM** y los autores acuerdan mantener la integridad del artículo luego de su aceptación y que la distribución del trabajo aceptado ocurra a través de medios impresos y/o Internet bajo la administración exclusiva de la editorial.

A fin de garantizar un proceso rápido de publicación y distribución de su trabajo aceptado para su publicación, el autor que representa el trabajo (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**, antes que el artículo sea publicado. Para ello, debe descargar la planilla de “Transferencia de Derechos de Autor” y enviarla vía fax (+58-212-9063388) o por correo electrónico (rlmm@usb.ve) bajo formato PDF. Se recomienda ingresar a la sección de “Instrucciones para

Autores” de la Web de la **RLMM** para descargar la Planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" o usar formato anexo.

5. PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

La reproducción de cualquier material publicado por la **RLMM** se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista. En la sección de “Instrucciones para Autores” de la Web de la **RLMM** puede descargar un archivo MS-WORD (planilla) para tal fin o usar formato anexo.