

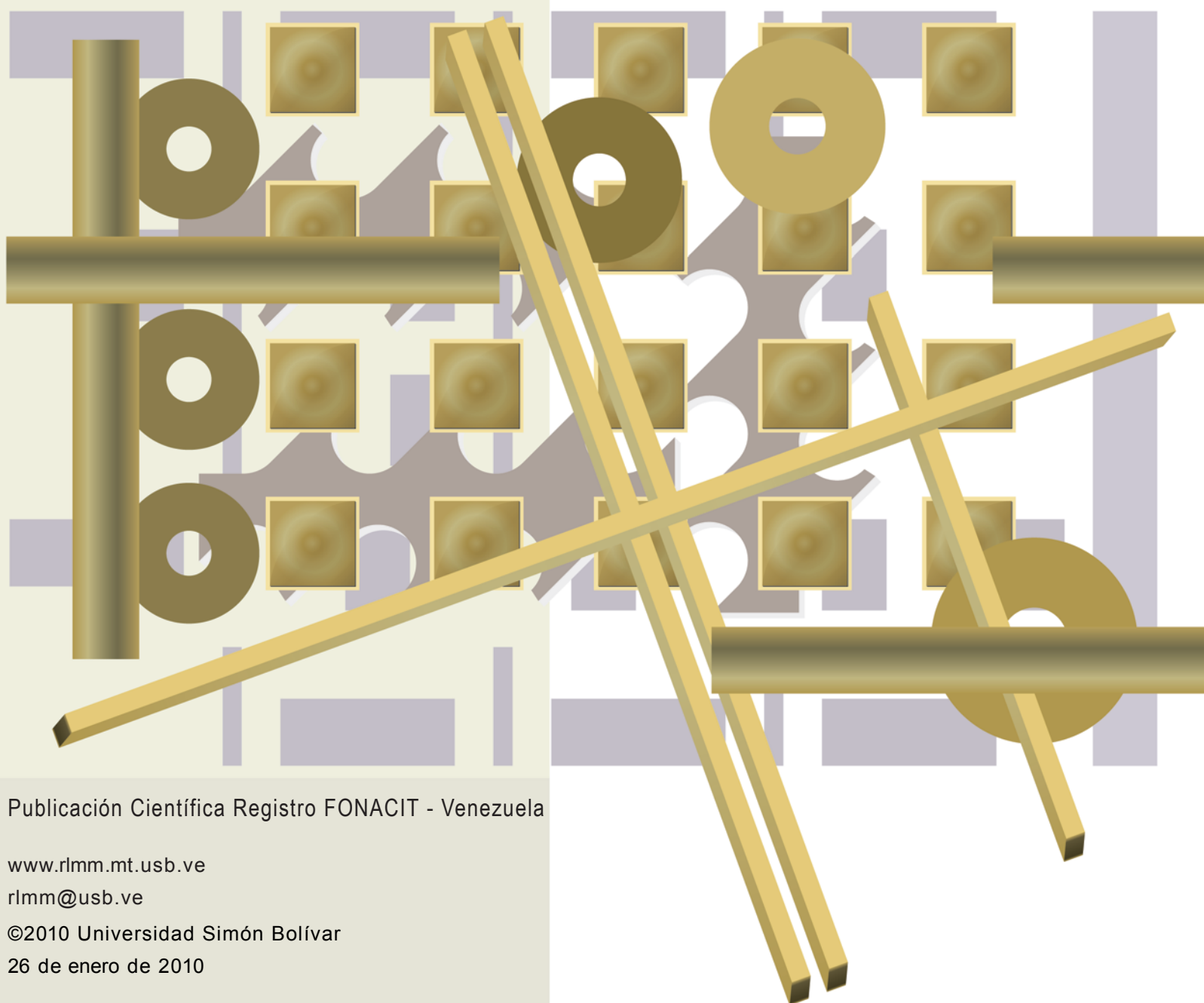
2009: Vol. 29 No. 2 (p. 65-155)
ISSN: 0255-6952



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela



Publicación Científica Registro FONACIT - Venezuela

www.rlmm.mt.usb.ve

rlmm@usb.ve

©2010 Universidad Simón Bolívar

26 de enero de 2010



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

www.rlmm.mt.usb.ve

ISSN 0255-6952

Volumen 29, No. 2 (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

Dra. Marta López

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica

Universidad de Concepción

Concepción, Chile

Nuevos Materiales y Procesos

(New Materials and Processes):

Dr. Pedro Delvasto

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

Dr. Sebastián Muñoz-Guerra

Dpto. de Ingeniería Química

Universidad Politécnica de Cataluña

Barcelona, España

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)

Manero, Octavio (México)

Manrique, Milton (Venezuela)

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, 26 de Enero de 2010

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.



CONTENIDO: Volumen 29, No. 2 (2009)
CONTENTS: Volume 29 Nr. 2 (2009)

Editorial RLMM	65
----------------------	----

CONTRIBUCIONES INVITADAS:

Modificación Superficial de Biomateriales Metálicos <i>S.E. Rodil (México)</i>	67
---	----

CONTRIBUCIONES ORIGINALES:

Efecto de la Perlita en Aceros Bandeados sobre la Resistencia a la Corrosión por CO ₂ <i>R. Quiroz, A. Rosales, E. Barón (Venezuela)</i>	84
Influencia del Contenido de Lodo Rojo (Residuo de Bauxita) en las Propiedades Físico-Mecánicas de Materiales Cerámicos Conformados por Extrusión <i>J.M. Rivas Mercury, L. Gomes Galdino, A.E. Macedo Paiva, A.A. Cabral Junior, R. Simões Angélica (Brasil)</i>	93
Influencia de las Condiciones Hidrodinámicas sobre la Formación de Películas Inhibidoras de Corrosión <i>M. Almeida, N. Ochoa, N. Pébère, A. Albornoz, J.L. Brito (Venezuela/Francia)</i>	101
Caracterización Raman y EDX de Películas Delgadas de CN _x Crecidas por Ablación Láser <i>J.L. Gallego, L.M. Franco, H. Riascos, C. Vargas-Hernández, R. Ospina (Colombia)</i>	109
Influencia del Sustrato, Espesor de la Capa y Técnica de Depósito en la Textura Cristalográfica de Películas Delgadas de TiN <i>M. Monsalve, E. López, F. Vargas, A. González, V. Benavides (Colombia)</i>	115
Estimación Vía Experimental de la Formabilidad de Láminas de Aluminio de Pureza Comercial <i>J.E. Barbosa, I.H. García, J.J. Fuentes (Colombia / Venezuela)</i>	128
Desgaste de Recubrimientos WC-Co-NiCrBSi Tratados Térmicamente <i>M. de los A. Rodríguez, L. Gil, R. Pérez, S. Ferrara (Venezuela)</i>	135
Instrucciones para Autores	151



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

www.rlmm.mt.usb.ve

ISSN 0255-6952

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2009; **29** (2): 65-66

El presente editorial de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (RLMM) corresponde al segundo número publicado del volumen 29, año 2009 (segundo semestre del año 2009), en el cual se presentan un artículo invitado y siete (7) artículos regulares 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 *IBEROMET*. El *X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales* 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 *IBEROMET* 2008 se escogieron dos grupos:

- (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 fue ya publicado. Este número especial constituyó el **Volumen Suplemento No. S1** (2009) de la RLMM, conformado por 4 números.
- (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 podemos reportar después de un año de haberlos recibido y procesado, lo siguiente: 14 han sido aceptados (2 fueron publicados en el volumen 29, número 1 y 3 aparecen en el presente número de la RLMM), 9 han sido rechazados, 2 fueron retirados por los autores, 2 siguen en proceso de arbitraje y 14 están en manos de los autores luego de recibir el primer conjunto de observaciones y comentarios de los árbitros (el Comité Editorial de la RLMM está a la espera de la recepción de las segundas versiones de estos artículos para continuar y culminar próximamente el proceso de arbitraje y eventual edición y publicación de los manuscritos).

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

Nuestra página web es ahora hospedada en los servidores centrales de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) y así garantizaremos que estará disponible ininterrumpidamente. Los invitamos a visitarla en:

<http://www.rlmm.mt.usb.ve>

donde encontrarán la versión digital correspondiente a este nuevo número de la *RLMM* junto a todos los números de los volúmenes 22 al 29 (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.

También tenemos el agrado de anunciar que la prestigiosa base de datos SCOPUSTM manejada por la casa editorial ELSEVIER B.V. a través de la división “Elsevier Bibliographic Databases” ya incluyó a la *RLMM* en dicha base de datos (a partir de 2009), por lo tanto encontrarán al número 1 del volumen 29 (2009) ya indexado en ella, así como también en un futuro todos los números subsiguientes que publicará la *RLMM*.

Finalmente queremos darle la bienvenida a nuestro cuerpo de Editores de Campo a dos reconocidos académicos, los profesores Marta López de Chile y Sebastián Muñoz-Guerra de España. Ellos se incorporan en las áreas de Metalurgia y Polímeros, respectivamente, para reforzar la conexión iberoamericana e internacional de nuestra revista y por ello les agradecemos mucho su valiosa colaboración.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

Artículo Invitado

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOMATERIALES METÁLICOS

Sandra E. Rodil

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D. F., México.

* E-mail: ser42@iim.unam.mx

Recibido: 12-Dic-2008; Revisado: 25-Jun-2009; Aceptado: 15-Jul-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

Resumen

El objetivo principal de este resumen es mostrar los puntos claves que justifican el desarrollo de modificaciones superficiales de los materiales, particularmente de los metales, para mejorar sus propiedades biomédicas. En la introducción se describe la evolución en el tiempo que ha sufrido el concepto de lo que es un material biocompatible, seguido de una clasificación de los biomateriales de acuerdo a su definición actual. En seguida se describen los procesos de interacción células-material para mostrar las propiedades superficiales que afectan dicho proceso biológico. En particular se revisa la interacción de biomateriales metálicos con el tejido duro y con la sangre, mostrando que uno de los grandes problemas a resolver es la corrosión que sufren al estar en contacto con los fluidos corporales. Finalmente se presenta un resumen de diferentes métodos de modificación de superficies metálicas que podrían aplicarse para mejorar la biocompatibilidad de los metales, dando como el ejemplo las películas de carbono amorfo.

Palabras Claves: Metales biocompatibles, Modificación superficial, Plasmas, Carbono.

Abstract

The main objective of this review is to show the importance of developing surface modifications of materials, particularly of metals, to improve their biomedical properties. In the introduction, the time evolution of the concept of a biocompatible material is presented followed by a classification of the biomaterials, according to the actual definition. Then, the surface-cells interaction processes are described to show the different surface properties that affect the biological response. Particularly, the interaction between metallic biomaterials and both hard tissue and blood are described, showing that one of the major problems associated to the metallic materials is the corrosion that they experienced when they are in contact with corporal fluids. Finally, a review of different methods that could be used to improve the biocompatibility of metallic materials is presented. Also the results for amorphous carbon coatings are shown as an example.

Keywords: Biocompatible Metals, Surface Modification, Plasmas, Carbon.

1. INTRODUCCION

El concepto de biomateriales ha ido evolucionando en el tiempo, de acuerdo a las necesidades y al entendimiento que se ha logrado de la interacción material-tejido vivo [1,2]. Inicialmente, los biomateriales se definían como materiales biológicamente inertes, utilizados para ser incorporados o implantados dentro de un sistema vivo para reemplazar o restaurar alguna función permaneciendo en contacto permanente o intermitente con fluidos corporales. Hasta hace unos años los biomateriales eran esencialmente materiales industriales seleccionados con el único criterio de que fueran biológicamente aceptables, es decir, no tóxicos (biomateriales de primera generación). Sin

embargo, actualmente los biomateriales son diseñados, sintetizados y procesados pensando en la aplicación médica a la cual serán destinados, es decir, los biomateriales deben ser bio-funcionales además de inertes, donde la funcionalidad se refiere a la habilidad del implante para realizar la función para la cual es diseñado. Es inmediato de esta definición que los requerimientos de los biomateriales de segunda generación son mayores, incluyendo: (i) biocompatibilidad; ser aceptado por el organismo sin provocar rechazo, no ser tóxico, ni carcinogénico, etc. (ii) ser químicamente estable e inerte, (iii) tener buenas propiedades mecánicas, tales como resiliencia, dureza, etc., (iv) tener buena resistencia a la fatiga de acuerdo al tiempo de vida

programado para el implante, (v) tener una densidad y peso adecuados, y (vi) finalmente estar diseñados adecuadamente y tener adaptabilidad. Por otro lado, en los biomateriales de tercera generación, es decir, los que se encuentran en etapa de investigación en el momento, se considera incluso que la biocompatibilidad no sea simplemente sinónimo de no-toxicidad, es decir, en lugar de materiales inertes, se plantea el reto de diseñar materiales bio-funcionales y bio-activos [3,4]. Un material bio-activo es aquel que se integra con las moléculas biológicas o células y regenera el tejido o bien es capaz de responder a señales provenientes del medio fisiológico induciendo una respuesta específica del tejido biológico circundante [5,6]. Para estos materiales de tercera generación hay dos vertientes:

- Producir implantes con propiedades que imiten la estructura jerárquica de los órganos que sustituyen, es decir, que tengan una organización-estructura-propiedades variables sobre diferentes escalas de longitud desde lo macro hasta lo nano-métrico. Por ejemplo, imitando al hueso, cuyas propiedades físicas internas son diferentes a las externas o superficiales [3,7-14].
- Producir materiales bio-activos para ingeniería de tejidos, cuyo principio básico es que el material funcione como un soporte para el crecimiento del tejido, pero que sea absorbido y reemplazado en el tiempo a una velocidad en sintonía con el crecimiento de tejido biológico nuevo, el cual es regenerado por el mismo cuerpo [15-19].

En el primer punto, la tendencia es pasar de biomateriales en bulto, es decir, aquellos cuyas propiedades físico-químicas son las mismas en todo su volumen (incluidos metales, polímeros, cerámicos, vidrios y composites) hacia biomateriales compuestos con propiedades superficiales diferentes a las del bulto [20-22]. Los estudios de los últimos años han determinado que un factor relevante a controlar es la superficie del biomaterial [23-30], la cual al modificarse física, química o topográficamente es capaz de inducir una respuesta específica de las células circundantes.

Por otro lado, para desarrollar la ingeniería de tejidos, se trabaja con materiales compuestos basados en polímeros degradables reforzados con algún mineral o cerámico bio-activo [15,31-36]. Aunque también se investiga la posibilidad de aleaciones basadas en magnesio con porosidad

controlada que permita el crecimiento celular, pero que a su vez se degrade en los medios fisiológicos sin inducir una respuesta biológica negativa [37-41].

En este resumen se mencionan algunos de los aspectos importantes a considerar para realizar una modificación superficial de biomateriales metálicos, buscando mejorar su funcionalidad en aplicaciones específicas, tales como implantes ortopédicos y cardiovasculares. A su vez, se plantean las peculiaridades de los implantes metálicos y las diferentes técnicas de modificación superficial, citando algunos ejemplos.

2. CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

Todos los materiales producen algún tipo de respuesta al estar en contacto con los tejidos orgánicos. De acuerdo a esta respuesta, se pueden clasificar a los biomateriales como:

- Tóxico cuando el tejido circundante muere. Es obviamente importante que ningún material implantado provoque una respuesta tal que mate a las células de los tejidos circundantes o bien que libere químicos que causen un daño sistemático de los tejidos.
- No-tóxico y biológicamente inactivo: inerte. La mayoría de los materiales inertes deben esta propiedad al hecho de que al colocar el implante en contacto con el cuerpo humano, se forma una cápsula de tejido fibroso no adherente de espesor variable alrededor del material de implante [42]. La cápsula de tejido fibroso es un mecanismo de protección que aísla al implante del tejido circundante. Los metales, cerámicos y la mayoría de los polímeros biocompatibles se pueden clasificar como “casi inertes”. En las aleaciones de titanio, alúmina o circonio la capa fibrosa que se forma es usualmente muy delgada, mientras que en materiales más reactivos, como las aleaciones Co-Cr o el acero inoxidable se forman capas de mayor espesor. Esto es consecuencia de la reactividad superficial, a mayor reactividad, más tiempo le toma a la capa fibrosa lograr un equilibrio químico entre la superficie del implante y el tejido circundante. El espesor de la capa fibrosa también depende del movimiento interfacial y este a su vez de que tan anclado se encuentre el implante. Si el movimiento interfacial tejido-implante es minimizado, la respuesta fagocítica será transitoria y el espesor de la capa será más delgada. Si por el contrario,

hay movimiento interfacial, se forma una cápsula completa con espesores de hasta cientos de micrómetros. Mientras mayor sea el espesor de la cápsula fibrosa es más probable que a largo plazo el implante se afloje, lo que puede producir fractura del hueso en la región adyacente al implante [43].

- No-tóxico y biológicamente activo: bioactivo. Un material bioactivo exhibe una reactividad química controlada que cambia con el tiempo y sufre reacciones químicas en la superficie que favorecen algún proceso biológico. Por ejemplo, se forma un enlace interfacial entre el tejido y el implante que previene el movimiento entre los dos materiales. El enlace interfacial formado imita el tipo de interfaz que se forma cuando los tejidos se auto-reparan o regeneran de forma natural [3,14,44-46]. Entre los materiales bioactivos se encuentran los vidrios cerámicos *Bioglass*[®], silica meso-porosa y los fosfatos de calcio.
- Biodegradable: un material biodegradable es no-tóxico y se disuelve al colocarlo en el medio biológico. La composición del material debe ser tal que pueda ser disuelto químicamente por los fluidos fisiológicos, o bien consumido por los macrófagos. Estos materiales se diseñan para degradarse gradualmente en el tiempo y ser reemplazados por tejidos naturales. Se utilizan para inducir la regeneración del tejido en lugar de sustituir a un órgano, las velocidades de reabsorción deben calcularse e igualarse a las velocidades de regeneración del tejido. Los ejemplos incluyen polímeros [36,47-52] y aleaciones de magnesio [41,53,54].

3. INTERFASE CÉLULA-MATERIAL

Del resumen anterior puede observarse que las características de la interfase tejido-material son de vital importancia para definir el funcionamiento de un biomaterial o dispositivo biomédico. Una interfase se define como la conexión física entre dos aparatos o sistemas independientes, en este caso los sistemas independientes son la superficie del implante y el tejido biológico circundante. El estudio de diversas interfases (implante-hueso, implante-sangre, implante-piel, etc.), así como estudios *in vitro* de la adhesión y proliferación celular sobre diferentes biomateriales, ha demostrado que los sistemas biológicos tienen la habilidad de reconocer cualquier detalle a nivel

molecular [55-62]. El reconocimiento está programado en las moléculas y células a través de la combinación de su arquitectura tridimensional, la arquitectura química y sus propiedades dinámicas. Entre las propiedades físico-químicas de las superficies que se ha determinado afectan la respuesta celular se encuentran: la mojabilidad (hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie), energía superficial, rugosidad, textura, composición química, carga superficial y morfología [63].

La energía superficial es uno de los factores superficiales más importantes en lo que respecta a la adhesión y proliferación celular y, sin embargo tiene menor influencia en la orientación celular. En términos de la orientación celular, factores como textura, morfología y rugosidad juegan un papel más relevante. Sin embargo, la orientación celular, a su vez, puede afectar a la diferenciación celular [64,65] y la rugosidad misma puede modificar la correlación entre energía superficial y proliferación celular. Aún no se han logrado establecer reglas generales [44,66], ya que la respuesta celular depende del fenotipo celular; fibroblastos, osteoblastos, etc., y también depende de la adsorción de proteínas y su conformación en la superficie [67-69].

Estos procesos han sido descritos por Kasemo *et al.* [22,43,70], resumidos en una serie de eventos que ocurren al colocar un biomaterial dentro del cuerpo humano y se describen a continuación tomando en cuenta las propiedades de los biofluidos, de la superficie misma y la escala de tiempo:

1. Las primeras bio-moléculas que alcanzan la superficie son las moléculas de agua (Figura 1a), lo cual ocurre en nanosegundos. Las moléculas de agua se adhieren a la superficie formando una mono-capa o una bi-capa, cuya estructura es diferente a la del agua líquida. El agua interacciona de manera diferente con las superficies de acuerdo a las propiedades de mojabilidad de estas; en una superficie hidrofílica las moléculas de agua pueden disociarse formando una superficie terminada en grupos $-OH$ o bien se adhieren fuertemente en forma de H_2O . Mientras que en una superficie hidrofóbica, las moléculas de H_2O sin disociarse se adhieren débilmente a la superficie.
2. Posteriormente se incorporan los iones hidratados presentes en el medio biológico (Figura 1b), tales como Na^+ y Cl^- formando la conocida doble-capa cuya extensión depende de las propiedades electrostáticas entre la solución

y la superficie del implante.

3. Un poco tiempo después, las proteínas y otras moléculas se acercan a la superficie donde se adsorben y/o de-sorben siguiendo la concentración relativa en la solución, su tamaño y las propiedades electrostáticas establecidas entre las biomoléculas y la capa de agua (Figura 1c). De hecho, las biomoléculas (incluidas las proteínas) también tienen una capa de hidratación superficial y es esta capa la que interactúa con el agua adsorbida en la superficie. El equilibrio termodinámico entre ambas capas interfaciales es el que determina la configuración final de las proteínas. Los

procesos de adsorción-desorción están controlados por el efecto Vroman [71], que relaciona las propiedades superficiales del material (energía y carga superficial) con la capa adsorbida de proteínas (concentración, conformación y tamaño). La capa de proteínas adsorbidas será una mezcla de diferentes proteínas en diferentes estados de conformación cuya composición depende en gran parte de las propiedades superficiales del implante, particularmente de la adsorción previa de las moléculas de agua (Figura 1d).

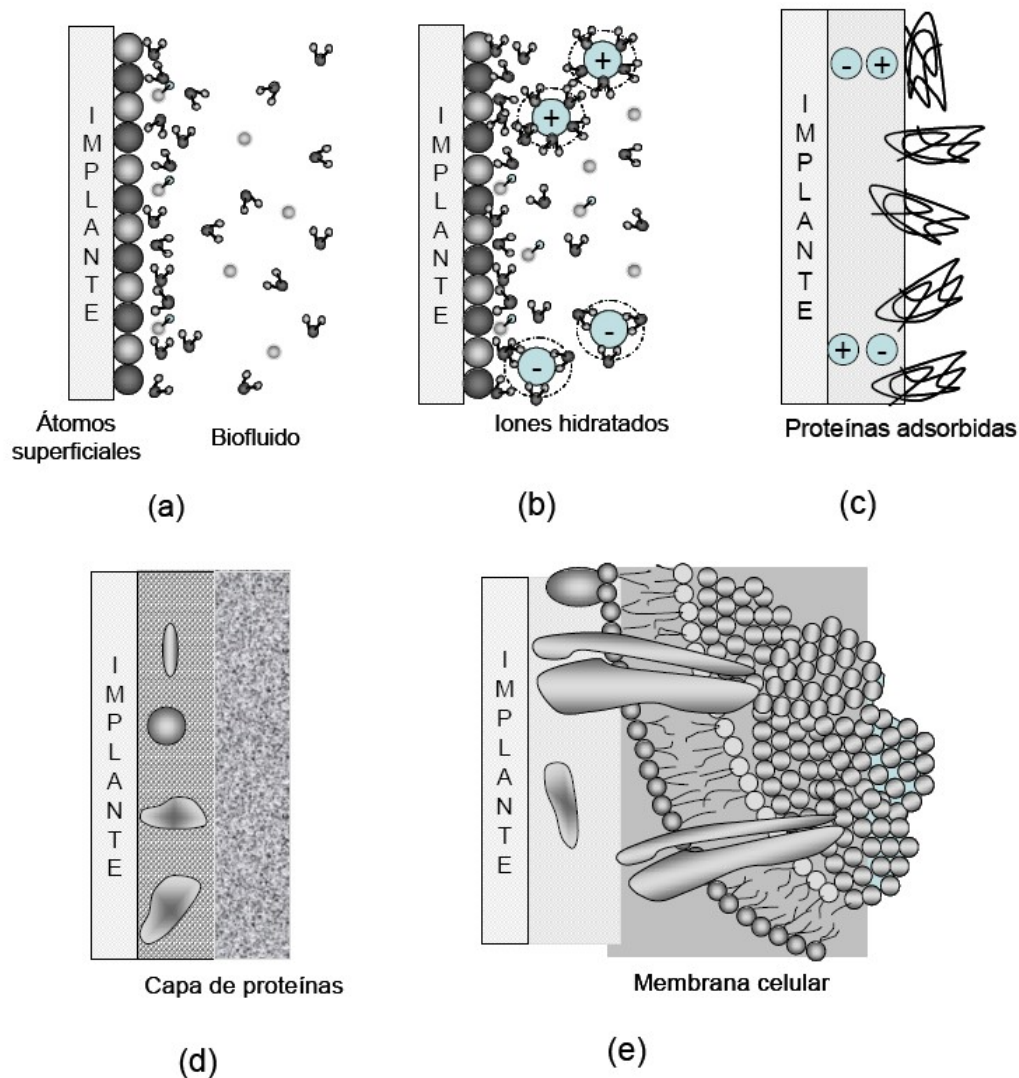


Figura 1. Secuencias de eventos que ocurren al colocar un biomaterial dentro del cuerpo humano.

4. Al acercarse las células a la superficie lo que “observan” es una superficie cubierta de una capa de proteínas cuya composición y conformación varía según las propiedades físico-químicas superficiales. Las células son mucho más complejas (en estructura y funciones) y grandes (100 a 10.000 veces mayores) que las proteínas e interaccionan con ellas a través de extensiones celulares, de la membrana celular, y de proteínas y receptores celulares (figura 1e). De modo que la respuesta implante-células dependerá, en gran parte, del tipo de proteínas y su conformación. El resultado de esta interacción puede ser la integración del implante o bien el encapsulamiento de éste en una capa fibrosa. Otros dos factores que influyen la respuesta celular ante las propiedades de la superficie son la liberación de iones [72,73] y la topografía [74-77]. La liberación de iones puede ser un estímulo positivo, como en el caso de iones fosfatos o calcio, hormonas de crecimiento o enzimas que favorecen algún proceso biológico. Sin embargo, en el caso de los metales, la liberación de iones debido a procesos corrosivos pueden producir una respuesta alérgica. La topografía (curvatura, rugosidad, porosidad, protuberancias, etc.) afecta la interacción células-superficie y proteínas-superficie, aunque en diferentes escalas (1-10 nm para las proteínas y 1-100 µm para las células).

El tipo de proteínas y células con que se dan estas interacciones biomaterial-cuerpo (huésped) dependerá del lugar donde se coloca el implante o dispositivo, por ejemplo, la cavidad oral, el tracto urinario, los diferentes tejidos del cuerpo humano o el sistema circulatorio. La composición (las proteínas) de la capa o película que se forma alrededor del implante (Figura 1c) depende del fluido circundante en el lugar de implante, el cual puede ser saliva, orina, fluido tisular, sangre o serum y también de las propiedades físico-químicas superficiales, tales como, composición, hidrofobicidad y carga. A su vez, durante el tiempo en el que el implante está siendo acondicionado por el bio-fluido, el sistema inmunológico es activado, como una respuesta normal hacia cualquier herida o cuerpo extraño. Por ejemplo, en sangre, la adhesión de plaquetas a la superficie del implante inicia una reacción en cadena de coagulación. Estos procesos

atraerán y activarán al sistema inmune, los macrófagos y células polimorfonucleares creando una inflamación. Esta respuesta inmune puede desaparecer cuando la herida ha sanado o, en el caso de los biomateriales inertes, cuando éste ha sido encapsulado. De otra forma el sistema inmune permanecerá en estado de inflamación crónica. La mayoría de los biomateriales actuales no son totalmente inertes en el ambiente húmedo, cálido y oxigenado los tejidos vivos, causando la liberación de productos de corrosión, iones metálicos en el caso de aleaciones metálicas, o de degradación, como plastificantes o monómeros residuales, en el caso de los polímeros.

Un material que cause la necrosis del tejido circundante se considera tóxico y su catalogación es relativamente fácil. Sin embargo, los signos de toxicidad media o baja son más complejos de definir dado que pueden manifestarse de diferentes maneras. La presencia de células gigantes o fagocitos¹ sugiere un rechazo del implante. La propagación de linfocitos¹ puede indicar la activación del sistema inmune en contra del material. La acumulación de neutrófilos¹ pueden ser signo de una infección o bien la resorción del tejido pueden indicar una respuesta negativa del material. En implantes ortopédicos, la osteólisis, resorción del hueso y la formación de una capa fibrosa gruesa entre el implante y el hueso reflejan una pobre biocompatibilidad.

El conocimiento adquirido sobre estos procesos que ocurren en la interfase implante-tejido, muestra que existe una relación causal importante entre las propiedades físico-químicas de la superficie y la respuesta celular y esta relación determina la biocompatibilidad y bioactividad de un material.

4. BIOMATERIALES METÁLICOS

La mayoría de los biomateriales metálicos [43,44,78] son considerados como casi inertes, su bioactividad en lo concerniente a la formación de una interfase hueso-implante es mucho menor que la de otros compuestos, tales como los fosfatos de calcio. Sin embargo, los metales siguen siendo los más utilizados en implantes donde se requiere el soporte de carga (dentales o artroplastias) debido a su alta resistencia mecánica [79], aunque se han

¹ Células del sistema inmune

aplicado también en tratamientos cardiovasculares [80]. Los principales metales biocompatibles son acero inoxidable, aleaciones basadas en cobalto y aleaciones basadas en titanio. Las aleaciones basadas en titanio tienen una alta resistencia mecánica y un módulo elástico bajo que se asemeja más al del hueso que otras aleaciones metálicas, y a su vez tiene una alta resistencia a la corrosión como consecuencia de la formación espontánea de la capa pasiva de óxido de titanio, lo que las ha convertido en las aleaciones más utilizadas para aplicaciones ortopédicas [78,81,82]

Como se discutió anteriormente, la biocompatibilidad del material está ampliamente relacionada con las reacciones entre la superficie del material y la respuesta inflamatoria del tejido huésped. Esta respuesta depende de varios factores, no solo relacionados con el biomaterial, sino también con características del paciente y el procedimiento quirúrgico [22,83]. Considerando solamente el material, la biocompatibilidad de los metales está principalmente determinada por la toxicidad de los metales individuales presentes, las reacciones químicas superficiales, la corrosión, la rugosidad, y la porosidad [24,25,63,73].

La respuesta casi-inerte de los metales es consecuencia del proceso de encapsulamiento que toma lugar después de la implantación, a través del cual el metal queda rodeado y aislado del tejido circundante [84]. El primer paso de éste proceso, es que el implante es cubierto por coágulos sanguíneos que contienen leucocitos, eritrocitos, trombocitos y proteínas coagulantes. Tanto el implante como la cirugía disparan una reacción inflamatoria que elimina al tejido dañado, coágulos y bacterias. Las células inflamatorias, primero en forma de granulocitos polimorfonucleares² y luego como monocitos², llegan a la zona dañada para expurgar los residuos y materiales extraños. Si hay demasiado material extraño para los granulocitos, los monocitos se diferencian en macrófagos². Al retardarse el proceso de limpieza, las enzimas de los macrófagos activados inducen a los fibroblastos (células propias de los tejidos conjuntivos o conectivos) a crear una capsula fibrosa alrededor del implante [55,85]. Mientras se mantenga la activación fagocítica, la capsula se irá haciendo más gruesa. El material inerte queda encapsulado por

una capa fibrosa delgada alrededor del implante, lo cual puede ser ideal para implantes en contacto o que sustituyan tejidos suaves. Por el contrario, en tejidos duros la capa fibrosa impide la integración del implante al hueso, debilitando la unión implante-hueso [86-88].

4.1 Metal-Tejido Duro

En un implante “ideal” en hueso se esperaría un comportamiento diferente; seguido de la reacción inflamatoria se inicia una respuesta reparativa entre los 2-3 días después de colocado el implante. Entonces, las células pluripotentes provenientes de la médula ósea se diferenciarían en osteoblastos, formando una capa cerca de la superficie del implante junto con los fibroblastos [89]. Los osteoblastos, fibroblastos y la capilares penetrarían en la capa de coágulo, reemplazándola y llenando el espacio entre el hueso y el implante con una matriz extracelular rica en colágena, la cual posteriormente mineralizaría [4,90]. El proceso de mineralización ha sido ampliamente estudiado con la finalidad de encontrar propiedades superficiales que induzcan dicho proceso [91]. Durante la mineralización se forman vesículas en la matriz que confinan al material calcificado. De modo que la presencia de vesículas sobre el biomaterial a corto tiempo del implante es un buen signo de aceptación primaria del material. Al romperse la membrana de las vesículas, emergen los cristales de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$) formando estructuras calcificadas. Estos continúan creciendo y mineralizando hasta alcanzar y unirse a la superficie del implante. En una situación óptima, el material estaría cubierto por tejido óseo y no por la capa fibrosa. La recuperación del tejido óseo continuaría al igual que durante la recuperación de una fractura ósea [92]. Los cambios en el entorno local, tales como, acidez, contenido de oxígeno, carga eléctrica, concentración iónica, enzimas, factores de crecimiento, etc. tienen un fuerte efecto sobre la diferenciación y migración de las células madre; precursoras de los osteoblastos [89,93,94]. La adhesión de estas células precursoras al sustrato junto con la formación de la matriz extracelular (ECM) mineralizada son esenciales para la diferenciación de los osteoblastos. En estos biomateriales ideales, hay una gran abundancia de ECM y de osteoblastos, lo cual se confirma a través de estudiar la adhesión [75] y proliferación de estas células sobre la superficie [94,95]. Clínicamente, este proceso por el que se forma una unión hueso-

² Células del sistema inmune

implante, en lugar de una capsula fibrosa, fue definido por Branemark como oseointegración [45], considerando la formación de una interfase mineralizada a nivel microscópico (0,5 μm). En situaciones óptimas, como lo que se ha observado con el titanio, el hueso acepta al implante como parte de su ECM estableciéndose una fijación rígida hueso-implante de manera progresiva a medida que se aplica carga al implante [96]. Los otros metales de uso médico, generalmente presentan una capa fibrosa entre el hueso y el implante que los hace “casi-inertes”, pero no oseointegrables, aunque con excelentes propiedades mecánicas para soportar cargas. Una situación contraria se observa con los vidrios bio-activos, que consiguen formar una unión química entre el implante y el hueso, pero cuyas propiedades mecánicas son inferiores a las de los metales [14,97].

Otra de las causas de rechazo de implantes metálicos es consecuencia de la liberación de sustancias biológicamente activas (iones metálicos) o bien de micro-partículas desgastadas de la superficie [72,73,98,99]. Aún micro-partículas de materiales que no son tóxicos, pueden disparar una respuesta inflamatoria debido a su tamaño. Estas partículas causan una irritación de las células fagocíticas y las activan, iniciando así la producción de factores inflamatorios, lo que conlleva finalmente a una inflamación crónica, fibrosis, osteólisis y porosidad en el hueso. Las partículas de desgaste impiden la formación de una interfase entre la prótesis y el implante, lo que induce la pérdida de la prótesis. Además el desgaste de la superficie metálica, aumenta su área superficial y en consecuencia la cantidad de iones metálicos liberados.

4.2 Metal-Sangre

Otra de las aplicaciones actuales de los biomateriales metálicos, incluidos acero inoxidable SS316L, nitinol, titanio y aleaciones, aleaciones de Co, aleaciones de platino-iridio y aleaciones de Mg, es en aplicaciones cardiovasculares, de particular interés es el desarrollo de stents [80, 100-102]. Los stents son utilizados para tratar la enfermedad coronaria arterial (ECA). La causa más frecuente de la ECA es una enfermedad denominada “aterosclerosis” que se produce cuando se forma una sustancia cerosa dentro de las arterias que riegan el corazón. Esta sustancia, denominada “placa”, está compuesta de colesterol, compuestos grasos, calcio y una sustancia coagulante denominada “fibrina”. A

medida que se acumula la placa, la arteria se estrecha, dificultando el flujo de sangre al corazón. A medida que aumenta el grado de obstrucción, se reduce el flujo de sangre al corazón y puede aparecer la angina de pecho. Con el tiempo, la arteria parcial o totalmente obstruida puede ocasionar un ataque cardíaco. Pueden emplearse varios medicamentos para aliviar el dolor de la angina de pecho ocasionada por la ECA. Sin embargo, como los medicamentos no pueden limpiar las arterias obstruidas, una arteria coronaria muy estrechada requiere una cirugía para reducir el riesgo de un ataque cardíaco. Una opción es realizar una intervención coronaria percutánea, tal como una angioplastia con balón o la colocación de un stent. El stent es una malla metálica de forma tubular, cuya función es actuar como un soporte o armazón para mantener abierto el vaso sanguíneo. El stent, al mantener abierto el vaso, contribuye a mejorar el flujo de sangre al músculo cardíaco y a reducir el dolor de la angina de pecho. Sin embargo, un alto porcentaje de pacientes corren el riesgo de sufrir obstrucciones adicionales en la zona tratada, es decir que la arteria se cierre de nuevo, proceso que se denomina “reestenosis”. La reestenosis está influenciada por las propiedades superficiales (la energía superficial, la textura, el potencial superficial y la estabilidad de la capa pasiva) del implante cardiovascular, ya que estas controlan la formación de trombos y la hiperplasia o crecimiento del tejido o pared interna de las arterias. La alta reactividad de los metales en la sangre provoca la adhesión de plaquetas y su agregación, lo cual inicia los procesos trombogénicos, que aún bajo medicación son difíciles de controlar. Las modificaciones superficiales de los stents tratan de evitar o minimizar las propiedades trombogénicas de los metales [103-105].

En los stents metálicos, la estabilidad de la capa pasiva influencia directamente a la biocompatibilidad del material, ya que la superficie actúa como una barrera para la liberación de iones del material en bulto bajo la superficie. El daño a células endoteliales causado por la liberación de bajas concentraciones de iones metálicos es considerado como un efecto tóxico potencial [80,106]. La estabilidad de la capa pasiva también es clave para mantener las características superficiales ya que influencia a la energía superficial dándole cierta hidrofiliicidad, y a la carga superficial ya que previene la liberación de electrones. Los stents son usados en aplicaciones a

largo plazo donde su estabilidad química es aún más cuestionable, ya que los procesos de corrosión pueden producir la liberación de gran variedad de iones metálicos en estados de oxidación variable [107,108]. La corrosión inducida por los fluidos en la sangre causa además una degradación de las propiedades mecánicas, que pueden inducir la falla total del dispositivo, con consecuencias letales.

De modo que en éste tipo de aplicaciones, el principal factor que determina la funcionalidad del biomaterial es la corrosión.

4.3 Corrosión y Superficie de Biomateriales Metálicos

Varios estudios han demostrado que los componentes metálicos de las aleaciones utilizadas en ortopedia pueden ser tóxicos y disolverse en los fluidos fisiológicos debido a la corrosión [109, 110]. Cada metal tiene su propia toxicidad intrínseca con las células, pero es la corrosión quien controla la concentración existente. De modo que la biocompatibilidad de las aleaciones metálicas está determinada por ambos, la resistencia a la corrosión y la toxicidad de los metales individuales.

La corrosión de los metales en soluciones acuosas tiene lugar vía mecanismos electroquímicos los cuales son específicos de cada metal [73,111]. Mientras más noble sea el metal, menor es su corrosión. Sin embargo, las reacciones que ocurren en la superficie del metal al estar en contacto con el medio específico pueden modificar radicalmente su “nobleza”. Después de la implantación, el metal está rodeado de iones de serum, proteínas y células, los cuales pueden modificar de manera local la resistencia a la corrosión del metal. De hecho, la resistencia del metal medida *in-vitro* en medios no fisiológicos, puede ser totalmente diferente de la resistencia medida *in-vitro* en medios fisiológicos y aún más diferente de la respuesta *in-vivo* [104, 112-114].

Después de la implantación, se han detectado altas concentraciones de iones metálicos incluso en órganos distantes del implantado debido al hecho de que las células fagocíticas circulan a las partículas metálicas y de óxidos metálicos en el torrente sanguíneo [107,115,116].

Hay una gran variedad de factores que afectan la corrosión del metal, desde factores superficiales del implante, como porosidad o corrosión, hasta características mismas de la distribución de cargas en el implante o la estructura, composición y

espesor de la capa pasiva del metal, la cual a su vez dependerá del procesamiento del metal y de sus propiedades superficiales. La resistencia a la corrosión de los metales y sus aleaciones está principalmente determinada por el proceso de pasivación de la superficie. La pasivación es la formación de una capa de óxido metálico compacta que protege al metal y cuyas propiedades y estructura varían de acuerdo al metal y son complejas. Durante el proceso de corrosión del metal en el cuerpo humano, el cual en general es altamente salino, los iones metálicos son disueltos de los puntos en los que la capa de óxido no está totalmente formada a través de la formación de un complejo metal-cloruro, que se disuelve en el fluido fisiológico. Esto limita la pasividad del metal de manera local, se crea una zona anódica muy pequeña rodeada de una zona catódica extensa y en consecuencia la corrosión local ocurre de manera rápida (pitting).

Un modo de evitar la corrosión de los biomateriales metálicos es el formar una capa pasiva o bien recubrir el metal con una capa protectora biocompatible, las cuales serían diferentes según la aplicación específica; ortopédicas o cardiovasculares. A continuación se presenta una descripción y ejemplos de los métodos propuestos para modificar la superficie de los biomateriales metálicos.

5. TÉCNICAS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Basados en la investigación básica que demostró la importancia de controlar las propiedades físicas, químicas y topográficas de las superficies de los implantes, en la actualidad se han desarrollado una gran cantidad de técnicas y metodologías de modificación superficial [30,117]. Dichas técnicas varían desde métodos específicos de limpieza hasta el depósito de una película delgada sobre el material en bulto.

De acuerdo a Kasemo y Gold [43] las modificaciones superficiales propuestas pueden dividirse básicamente en tres clases: (a) modificaciones topográficas, tales como tamaño y distribución de poros, rugosidad, etc., (b) modificación de las propiedades bio-químicas de la superficie; liberación de especies químicas (iones o medicamentos), adsorción de biomoléculas (proteínas o factores de crecimiento), etc., y (c) modificación de las propiedades micro-mecánicas o

viscoelásticas de la superficie.

En el primer caso se busca controlar la topografía, ya que a través de diferentes estudios se ha dilucidado que la topografía, a escala tanto micrométrica como nanométrica, tiene efectos relevantes en el comportamiento celular. Dichos efectos incluyen la adhesión celular, la proliferación, diferenciación, la morfología celular y su orientación espacial, la organización del tejido formado, e incluso la selección celular [76,77,118-122]. Mientras que en (b) el objetivo es lograr una superficie activa que interactúe fuertemente con el tejido circundante. Un ejemplo característico es el desarrollo de stents con recubrimientos que liberan medicamentos de manera controlada [123-125], los cuales son inyectados directamente al torrente sanguíneo actuando como un agente adelgazador de la sangre que reduce la formación de coágulos. Finalmente en (c) se busca aumentar el tiempo de vida de los implantes a través de mejorar la resistencia al desgaste, aunque también puede mejorarse la funcionalidad del implante a través de una mejor distribución de los esfuerzos mecánicos [126].

Otra clasificación posible está basada en la estructura de la capa modificada [127]: superficies nano-estructuradas, superficies con gradientes y superficies biomiméticas.

- Las superficies nano-estructuradas son de gran importancia en el diseño de los biomateriales ya que la respuesta biológica a los materiales está principalmente controlada por la estructura y la química superficial [128, 129]. Las superficies nano-estructuradas caen en dos categorías: (a) químicas o físicas que alteran la superficie a través de una modificación de la química superficial (nitruación, implantación iónica, funcionalización superficial) [130-133] o (b) recubrir la superficie del material en bulto con un material diferente (depósito de películas delgadas) [134-136]. En ambos casos, la capa modificada debe ser lo más delgada posible, ya que si la modificación es muy gruesa se podrían alterar las propiedades del bulto. Además de que recubrimientos muy gruesos pueden delaminarse con mayor facilidad. La alteración solo de la capa molecular externa sería óptima para el uso médico, sin embargo, si la modificación es extremadamente delgada es difícil asegurarse de que sea lateralmente uniforme y podría erosionarse fácilmente.

- Las modificaciones superficiales con gradientes son una combinación de dos materiales con propiedades diferentes, como por ejemplo, polímero-metal o cerámico-metal. En el material compuesto, un material constituye la matriz y el otro forma una fase dispersada. Un material con gradiente (functionally gradient material, FGM) es aquel en el que la fase dispersada no se encuentra uniformemente distribuida, sino en forma de partículas esféricas, discos, barras, fibras o lamelas. De esta manera se obtienen propiedades que no son comunes en los materiales compuestos tradicionales [137,138].
- Finalmente, las modificaciones superficiales biomiméticas son aquellas en las que se trata de imitar a los materiales naturales multifuncionales que presentan morfologías jerárquicas [6,91,127, 139,140]. La bio-mimética involucra el estudio de micro-estructuras biológicas para encontrar la correlación entre la estructura con los procesos físicos y químicos que realiza y usar este conocimiento para diseñar y sintetizar nuevos materiales. Un ejemplo bien conocido de una estructura jerárquica en la naturaleza, es el hueso. Estructuralmente, el hueso es un material nanocompuesto conformado por un polímero natural (colágeno) y un cerámico inorgánico (hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). La relación entre las fases orgánica e inorgánica no está uniformemente distribuida, sino que varía con la profundidad, de modo que constituye un nanocompuesto con gradiente, es un FGM donde la fase dispersada es la hidroxiapatita y la distribución de dicha fase varía en profundidad. Esta estructura provee al hueso con balance óptimo entre dureza, resistencia a la fractura, durabilidad y amortiguación de choque. El objetivo en el desarrollo de modificaciones superficiales biomiméticas es emular a la naturaleza para diseñar biomateriales con mayor funcionalidad. Otro ejemplo de modificaciones biomiméticas para mejorar la biofuncionalidad de materiales naturales o sintéticos consiste en promover las interacciones de adhesión entre las células y la superficie. Esto se puede lograr por medio de la inmovilización de péptidos o de componentes de la matriz extracelular sobre las superficies que ligan receptores específicos de adhesión de las células y promueven la adhesión celular [141-143].

Cada una de estas propuestas de modificación superficial tiene el objetivo básico de desarrollar un biomaterial metálico ideal con propiedades de resistencia a la corrosión, fatiga y al desgaste mejoradas. El interés científico y el compromiso de la ciencia médica de mejorar la calidad de vida de los ciudadanos en la actualidad, ha impulsado el estudio y desarrollo de una gran variedad de métodos de modificación superficial. Se pueden mencionar entre otros: pulido electrolítico y pulido electrolítico, anodización, ataque químico con ácidos o bases, pasivación química, tratamientos térmicos en atmósferas controladas, implantación iónica, o bien recubrimientos cerámicos de alta

estabilidad química y resistentes a la corrosión [29,144-147]. Cabe mencionar que muchas de estas técnicas son aplicables en otras áreas con gran éxito, por ejemplo en la industria metal-mecánica, el uso de recubrimientos ha extendido la vida útil de componentes o piezas de maquinaria a más del doble, número que en el área biomédica sería un gran logro

La variedad es muy amplia para ser descrita a detalle dentro de un solo artículo, por lo que se presenta un resumen en la Tabla 1, incluyendo referencias bibliográficas que servirán de guía para el lector interesado en profundizar sobre el tema [11,30,148,149].

Tabla 1: Métodos de modificación superficial clasificados de acuerdo al proceso: mecánico, litográfico, químico o físico. Así como según el efecto de dicha modificación sobre las propiedades superficiales

<i>Método</i>	<i>Capa Modificada</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Técnica</i>
Mecánicos	Modificación de la topografía a escalas micrométricas	Diferentes rugosidades	Pulido, blasting, grinding
Litográficos	Modificación de la topografía a escalas micro y nanométrica	Diferentes rugosidades y patrones	Fotolitografía, Láser, haz de electrones, capas coloidales
Químicos	Alteración de la superficie químicamente		Inmersión en ácidos, peróxidos, ...
	Depósito de películas delgadas por Sol-Gel	Propiedades físico-químicas diferentes	Sol-Gel
	Depósito de películas delgadas por evaporación térmica	Propiedades físico-químicas diferentes	CVD, PECVD
	Adsorción y autoensamblado de bio-moléculas		Métodos Bioquímicos SAM's, LB,...
Físicos	Depósito de películas delgadas en forma de spray	Películas porosas	Spray Térmico, flama, sónico
	Depósito de películas delgadas por evaporación física	Películas densas, duras y resistentes al desgaste y corrosión	Sputtering, Arco catódico, Evaporación, haz de iones
	Modificación de las capas superficiales	Implantación iónica	Nitruración, iones de Ca, P, Na, etc.
	Funcionalización	Grupos amino, hidroxilos, carboxilos o epóxicos	Descargas gaseosas

6. EJEMPLO: CARBONO AMORFO

A continuación se presenta un ejemplo específico de modificación superficial con gran potencial, pero aún mucho camino por recorrer.

Un tipo de recubrimiento cerámico que ha sido estudiado por una gran variedad de grupos alrededor del mundo son las películas de carbono amorfo. El hecho de que la capa superficial del biomaterial esté compuesta del principal componente elemental de los tejidos vivos es una razón bastante atractiva para su estudio. Las películas de carbono amorfo consideradas como una fase metaestable del carbono se depositan a través de la descomposición de un gas de hidrocarburos o por la evaporación de grafito con métodos asistidos por plasmas [150]. Debido a que contienen diferentes fracciones de átomos de carbono en hibridación tipo grafito (sp^2) o tipo diamante (sp^3), además de variedad de enlaces CH (en el caso de las películas hidrogenadas) se obtienen propiedades físicas ampliamente diferentes, variando desde comportamiento semimetálico hasta aislante o de recubrimiento ultra-duro a polimérico. De acuerdo al tipo de enlaces predominantes, composición y propiedades, se han clasificado en diferentes grupos formando toda una familia de películas de carbono amorfo. La más conocida de esta familia, es el cuasidiamante (Diamond-Like Carbon, DLC), ya que es el que exhibe propiedades mecánicas que lo caracterizan como un recubrimiento ultra-duro. La contra parte de este serían las películas de tipo gráfítico, en las que predominan los enlaces sp^2 . Gracias a esta diversidad, las películas de carbono amorfo tienen una gran variedad de aplicaciones como recubrimientos protectores en áreas como discos de almacenamiento de información magnética, partes automotrices, recubrimientos biomédicos y como recubrimientos anti-reflejantes o en dispositivos

micro electro-mecánicos [151-153]. En el área biomédica se ha estudiado la biocompatibilidad de las diferentes formas de carbono amorfo, demostrando un gran potencial como una modificación superficial para implantes médicos, tanto en el área ortopédica como cardiovascular. En el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM hemos demostrado que el material (tipo-grafito, graphite-like carbon, GLC) es biocompatible, induce la proliferación y la diferenciación de osteoblastos humanos. Esto puede visualizarse en la Figura 2, donde se muestran imágenes de microscopia electrónica de osteoblastos humanos adheridos sobre superficies de carbono amorfo, acero inoxidable de grado médico y titanio después de 5 días de incubación, así como la tasa de proliferación en función de los días de incubación de los osteoblastos humanos sobre cada una de estas superficies, más una superficie de control positivo. Posteriormente, se han realizado estudios de biomineralización sobre estas mismas superficies, en los que se permite el crecimiento de la matriz extracelular y se analizan los procesos de diferenciación celular y señalamiento de proteínas asociadas al proceso de crecimiento de hueso (mineralización). Con estos estudios, se ha demostrado que sobre el carbono amorfo las células se diferencian e inician el proceso de mineralización en mayor proporción que sobre el titanio o el acero, es decir, el carbono amorfo tipo-grafito es osteoinductivo [154-157]. Sin embargo, para llevar estos resultados a una aplicación es necesario completar otro conjunto de estudios, incluyendo implantación in-vivo y pruebas de funcionalidad del recubrimiento, tales como adhesión película-substrato bajo condiciones que simulen la situación real.

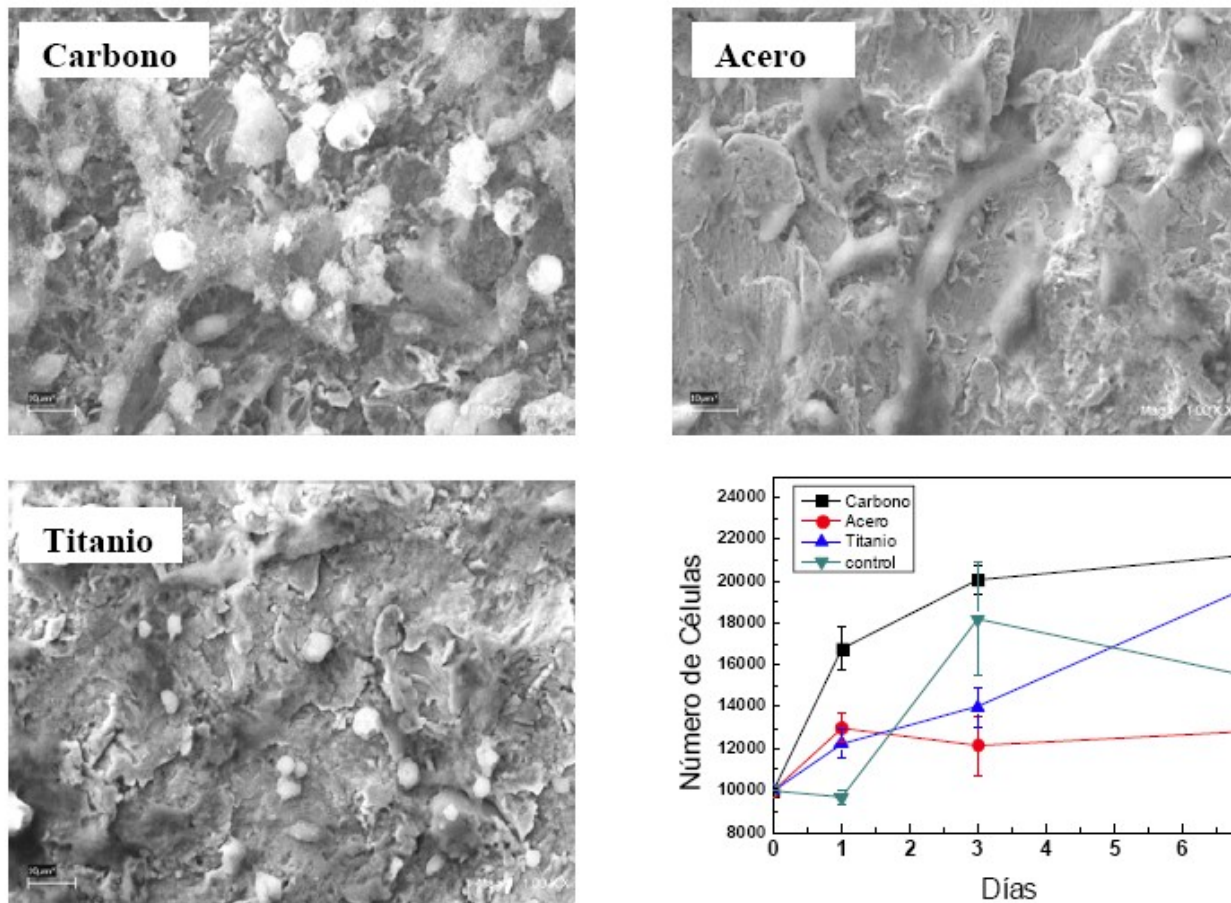


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de osteoblastos humanos adheridos sobre superficies de carbono amorfo, acero inoxidable de grado médico y titanio después de 5 días de incubación. Se presenta la tasa de proliferación en función de los días de incubación de los osteoblastos humanos sobre cada una de estas superficies

7. CONCLUSIONES

La generación de nuevos biomateriales, diseñados específicamente para una aplicación y que induzcan una respuesta adecuada del medio biológico requiere de la formación de grupos de investigación inter y multidisciplinarios, ya que hasta ahora mucho del estudio de las relaciones entre propiedades superficiales y respuesta celular se ha hecho básicamente desde dos puntos de vista separados; los materiales o los procesos biológicos.

En los primeros se da énfasis al como afectan las propiedades de los materiales algún proceso celular específico, como puede ser la adhesión o proliferación celular y en algunos casos se ha estudiado también el paso previo; la adsorción de proteínas. Mientras que, desde el punto de vista biológico se da mayor énfasis en identificar “cómo” se afectan los procesos biológicos; principalmente la señalización como consecuencia de su interacción con el material. Sin embargo, aún falta establecer

estrategias comunes en las que ambos enfoques sean estudiados de manera simultánea, para esto se requiere proponer protocolos de investigación que sean aplicables a ambas ramas de la ciencia; materiales y biológicas, e incluso protocolos válidos a diferentes escalas de tiempo y espacio.

Este resumen propone tomar en cuenta ambos puntos de vista, intentando hacer sensible al lector de que el desarrollo de los nuevos biomateriales y en particular las mejoras que se puedan hacer a los materiales médicos metálicos tienen que basarse en un entendimiento profundo de los procesos biológicos que ocurren en su superficie al ser implantados. Así como de conocer y estudiar, cuáles son las propiedades superficiales que disparan una respuesta biológica específica y los mecanismos para evitar dicha respuesta, en caso de que sea negativa, o bien activarla si induce un proceso biológico que favorece la funcionalidad del implante.

8. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece de manera efusiva al grupo de trabajo: S. Muhl, R. Olivares, H. Arzate, A. Almaguer-Flores, quienes están colaborando de manera activa al desarrollo del área de modificación de superficies para aplicaciones biomédicas en la UNAM. Así como, el apoyo económico de la UNAM a través de los proyectos PAPIIT IN100203, IN102907, y de CONACYT P45833.

9. REFERENCIAS

- [1] Ratner BD, Bryant SJ, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2004; **6**: 41-75.
- [2] Blackwood DJ, *Corros. Rev.* 2003; **21** (2-3): 97-124.
- [3] Hubbell JA, *Curr. Opin. Biotech.* 1999; **10** (2): 123-129.
- [4] Healy KE, Rezanian A, Stile RA, Ann NY, *Acad. Sci.* 1999; **875**: 24-35.
- [5] Raghunath J, Rollo J, Sales KM, Butler PE, Seifalian AM, *Biotechnol. Appl. Bioc.* 2007; **46** (2): 73-84.
- [6] Williams D, *Med. Device Technol.* 1995; **6** (1): 6-8, 10.
- [7] Mani G, Feldman MD, Oh S, Agrawal CM, *Appl. Surf. Sci.* 2009; **255**(11): 5961-5970.
- [8] Trtica MS, Radak BB, Gakovic BM, Milovanovic DS, Batani D, Desai T, *Laser Part. Beams* 2009; **27**(1): 85-90.
- [9] Yang WZ, Yin GF, Zhou DL, Youyang LJ, Chen LH, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.* 2009; **24** (1): 81-86.
- [10] Xin F, Chen J, Ruan JM, Zhou ZC, Zou JP, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2009; **48** (6): 658-664.
- [11] Diaz C, Lutz J, Mandl S, Garcia JA, Martinez R, Rodriguez RJ. *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 2009; **267** (8-9): 1630-1633.
- [12] Chen JL, Li QL, Chen JY, Chen C, Huang N, *Appl. Surf. Sci.* 2009; **255**(15): 6894-6900.
- [13] Monchaux E, Vermette P, *Biomacromolecules* 2007; **8** (11):3668-3673.
- [14] Kim HW, Song JH, Kim HE, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2006; **79**(3): 698-705.
- [15] Proks V, Machova L, Popelka S, Rypacek F, *Adv. Exp. Med. Biol.* 2003; **534**: 191-199.
- [16] Witte F, Feyerabend F, Maier P, Fischer J, Stormer M, Blawert C, Dietzel W, Hort N, *Biomaterials* 2007; **28** (13): 2163-2174.
- [17] Rumpel E, Wolf E, Kauschke E, Bienengraber V, Bayerlein T, Gedrange T, Proff P, *Folia Morphol (Warsz)* 2006; **65** (1): 43-48.
- [18] Murphy WL, Mooney DJ, *J. Am. Chem. Soc.* 2002; **124** (9): 1910-1917.
- [19] Gross-Aviv T, DiCarlo BB, French MM, Athanasiou YA, Vago R, *Mater. Sci. Eng. C-Bio. Supramol. Syst.* 2008; **28** (8): 1388-1400.
- [20] Popat KC, Daniels RH, Dubrow RS, Hardev V, Desai TA. *J. Orthop. Res.* 2006; **24** (4): 619-627.
- [21] Morimoto N, Watanabe A, Iwasaki Y, Akiyoshi K, Ishihara K, *Biomaterials* 2004; **25** (23): 5353-5361.
- [22] Ratner BD, Johnston AB, Lenk TJ, *J. Biomed. Mater. Res.* 1987; **21** (A1 Suppl): 59-89.
- [23] Ball MD, Prendergast U, O'Connell C, Sherlock R, *Exp. Mol. Pathol.* 2007; **82** (2): 130-134.
- [24] Zreiqat H, Valenzuela SM, Nissan BB, Roest R, Knabe C, Radlanski RJ, Renz H, Evans PJ, *Biomaterials* 2005; **26** (36): 7579-7586.
- [25] Takamori ER, Cruz R, Goncalvez F, Zanetti RV, Zanetti A, Granjeiro JM, *Artif. Organs.* 2008; **32** (4): 305-309.
- [26] Hilbig H, Wiener T, Armbruster FP, Bekele A, Kirsten M, Graf HL, *Med. Sci. Monit.* 2005; **11** (4): BR111-115.
- [27] Soumetz FC, Pastorino L, Ruggiero C, *J. Biomed. Mater. Res. B- Appl. Biomater.* 2008; **84** (1): 249-255.
- [28] Vasita R, Shanmugam IK, Katt DS, *Curr. Top. Med. Chem.* 2008; **8** (4): 341-353.
- [29] Chandra J, Patel JD, Li J, Zhou G, Mukherjee PK, McCormick TS, Anderson JM, Ghannoum MA, *Appl. Environ. Microbiol.* 2005; **71** (12): 8795-8801.
- [30] Variola F, Vetrone F, Richert L, Jedrzejowski P, Yi JH, Zalzal S, Clair S, Sarkissian A, Perepichka DF, Wuest JD, Rosei F, Nanci A, *Small* 2009; **5** (9): 996-1006.
- [31] Yu HS, Hong SJ, Kim HW, *Mater. Chem. Phys.* 2009; **113** (2-3): 873-877.
- [32] Takacs ES, Vlachopoulos J, *Plast. Eng.* 2008; **64** (9): 28-33.
- [33] Shi XF, Sitharaman B, Pham QP, Spicer PP,

- Hudson JL, Wilson LJ, Tour JM, Raphael RM, Mikos AG, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2008; **86A** (3): 813-823.
- [34] Ignjatovic N, Uskokovic D, *Adv. Appl. Ceram.* 2008; **107** (3): 142-147.
- [35] Andrade AL, Domingues RZ, *Quimica Nova* 2006; **29** (1): 100-104.
- [36] Timbart L, Amsden BG, *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.* 2008; **46** (24): 8191-8199.
- [37] Braun M, Krause C, Stahl J, Baumer W, Niedorf F, Lenarz T, Bach FW, Kietzmann M, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharma.* 2008; **377**: 75-75.
- [38] Witte F, Ulrich H, Rudert M, Willbold E, *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2007; **81A** (3): 748-756.
- [39] Witte F, Feyerabend F, Maier P, Fischer J, Stormer M, Blawert C, Dietzel W, Hort N, *Biomaterials* 2007; **28** (13): 2163-2174.
- [40] Yuen CK, Hort N, Ip WY, *Tissue Eng. A*, 2008; **14** (5): 813-813.
- [41] Zhang EL, Yin DS, Xu LP, Yang L, Yang K, *Mater. Sci. Eng. C-Bio. Supramol. Syst.* 2009; **29** (3): 987-993.
- [42] Ratner BD, *J. Control Release* 2002; **78** (1-3): 211-218.
- [43] Kasemo B, Gold J, *Adv. Dent. Res.* 1999; **13**: 8-20.
- [44] Navarro M, Michiardi A, Castano O, Planell JA, *J. Roy. Soc. Interface.* 2008; **5** (27): 1137-1158.
- [45] Davies JE, *Biomaterials* 2007; **28** (34): 5058-5067.
- [46] Jie W, Hua H, Lan W, Yi H, Yubao L, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2007; **18** (3): 529-533.
- [47] Adhikari R, Gunatillake PA, Griffiths I, Tatai L, Wickramaratna M, Houshyar S, Moore T, Mayadunne RTM, Field J, McGee M, Carbone T, *Biomaterials* 2008; **29** (28): 3762-3770.
- [48] Bhardwaj R, Mohanty AK, *J. Biobased Mater. Bioenerg.* 2007; **1** (2): 191-209.
- [49] Coraca DC, Duek EAR, Padovani CA, Camilli JA, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2008; **19** (7): 2699-2704.
- [50] Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S, *Biotechnol. Adv.* 2008; **26** (3): 246-265.
- [51] Quach NC, Uggowitzer PJ, Schmutz P, *Comptes rendus Chimie* 2008; **11** (9): 1043-1054.
- [52] Xin YC, Liu CL, Zhang XM, Tang GY, Tian XB, Chu PK, *J. Mater. Res.* 2007; **22** (7): 2004-2011.
- [53] Peuster M, Wohlsein P, Brugmann M, Ehlerding M, Seidler K, Fink C, Brauer H, Fischer A, Hausdorf G, *Heart* 2001; **86** (5): 563-569.
- [54] Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J, Dias G, *Biomaterials* 2006; **27** (9): 1728-1734.
- [55] Anderson JM, Rodriguez A, Chang DT, *Semin. Immunol.* 2008; **20** (2): 86-100.
- [56] Peters K, Unger RE, Stumpf S, Schafer J, Tsaryk R, Hoffmann B, Eisenbarth E, Breme J, Ziegler G, Kirkpatrick CJ, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2008; **19** (4): 1637-1644.
- [57] Matsuzaka K, Walboomers XF, Yoshinari M, Inoue T, Jansen JA, *Biomaterials.* 2003; **24** (16): 2711-2719.
- [58] Klement P, Du YJ, Berry L, Andrew M, Chan AK, *Biomaterials* 2002; **23** (2): 527-535.
- [59] Hallab NJ, Bundy KJ, O'Connor K, Clark R, Moses RL, *J. Long. Term. Eff. Med. Implants.* 1995; **5** (3): 209-231.
- [60] Curtis AS, *Eur. Cell. Mater.* 2001; **1**: 59-65.
- [61] van Blitterswijk CA, Bakker D, Hesseling SC, Koerten HK, *Biomaterials* 1991; **12** (2): 187-193.
- [62] Zheng ZH, Zhang L, Kong LJ, Wang AJ, Gong YD, Zhang XF, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2009; **89A** (2): 453-465.
- [63] Meffert RM, *Curr. Opin. Periodontol.* 1997; **4**: 104-108.
- [64] Yanagisawa I, Sakuma H, Shimura M, Wakamatsu Y, Yanagisawa S, Sairenji E, *J. Oral Implantol.* 1989; **15** (3): 168-177.
- [65] Michiardi A, Aparicio C, Ratner BD, Planell JA, Gil J, *Biomaterials* 2007; **28** (4): 586-594.
- [66] Vitte J, Benoliel AM, Pierres A, Bongrand P, *Eur. Cell. Mater.* 2004; **7**: 52-63; discussion 63.
- [67] McFarland CD, Thomas CH, DeFilippis C, Steele JG, Healy KE, *J. Biomed. Mater. Res.* 2000; **49** (2): 200-210.
- [68] Tsukagoshi T, Kondo Y, Yoshino N, *Colloids Surface B: Biointerfaces* 2007; **54** (1): 82-87.
- [69] Gray JJ, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2004; **14** (1):

- 110-115.
- [70] Kasemo B, Lausmaa J, *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* 1988; **3** (4): 247-259.
- [71] Leonard EF, Vroman L, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1991; **3** (1): 95-107.
- [72] Beech IB, Sunner JA, Arciola CR, Cristiani P, *Int. J. Artif. Organs.* 2006; **29** (4): 443-452.
- [73] Virtanen S, *Corrosion Rev.* 2008; **26** (2-3): 147-171.
- [74] Chang S, Popowich Y, Greco RS, Haimovich B, *J. Vasc. Surg.* 2003; **37** (5): 1082-1090.
- [75] Bigerelle M, Anselme K, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2005; **75** (3): 530-540.
- [76] Gallant ND, Charest JL, King WP, Garcia AJ, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007; **7** (3): 803-807.
- [77] Jager M, Zilkens C, Zanger K, Krauspe R, *J. Biomed. Biotechnol.* 2007; **2007** (8): 69036.
- [78] Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK, *Prog. Mater. Sci.* 2009; **54** (3): 397-425.
- [79] Burg KJ, Porter S, Kellam JF, *Biomaterials* 2000; **21** (23): 2347-2359.
- [80] Kathuria YP, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2006; **417** (1-2): 40-48.
- [81] Kim TI, Han JH, Lee IS, Lee KH, Shin MC, Choi BB, *Biomed. Mater. Eng.* 1997; **7** (4): 253-263.
- [82] Contreras R, Sahlin H, Frangos JA, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2007; **80** (2): 480-485.
- [83] Covani U, Giacomelli L, Krajewski A, Ravaglioli A, Spotorno L, Loria P, Das S, Nicolini C, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2007; **82** (3): 723-730.
- [84] Kasemo B, *J. Prosthet. Dent.* 1983; **49** (6): 832-837.
- [85] Anderson JM, *ASAIO Trans.* 1988; **34** (2): 101-107.
- [86] Fini M, Giardino R, Borsari V, Torricelli P, Rimondini L, Giavaresi G, Nicoli Aldini N, *Int. J. Artif. Organs.* 2003; **26** (6): 520-528.
- [87] Lee TM, Tsai RS, Chang E, Yang CY, Yang MR, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2002; **13** (4): 341-350.
- [88] Santavirta S, Gristina A, Konttinen YT, *Acta Orthop. Scand.* 1992; **63** (2): 225-232.
- [89] Chai C, Leong KW, *Mol. Ther.* 2007; **15** (3): 467-480.
- [90] Leonova EV, Pennington KE, Krebsbach PH, Kohn DH, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2006; **79** (2): 263-270.
- [91] Stevens B, Yang YZ, Mohanda S A, Stucker B, Nguyen KT, *J. Biomed. Mater. Res. B-Appl. Biomater.* 2008; **85B** (2): 573-582.
- [92] Sela J, Gross UM, Kohavi D, Shani J, Dean DD, Boyan BD, Schwartz Z, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 2000; **11** (4): 423-436.
- [93] Manso M, Ogueta S, Perez-Rigueiro J, Garcia JP, Martinez-Duart JM, *Biomol. Eng.* 2002; **19** (2-6): 239-242.
- [94] Tognarini I, Sorace S, Zonefrati R, Galli G, Gozzini A, Carbonell Sala S, Thyron GD, Carossino AM, Tanini A, Mavilia C, Azzari C, Sbaiz F, Facchini A, Capanna R, Brandi ML, *Biomaterials* 2008; **29** (7): 809-824.
- [95] Chang EJ, Kim HH, Huh JE, Kim IA, Seung Ko J, Chung CP, Kim HM, *Exp. Cell. Res.* 2005; **303** (1): 197-206.
- [96] Larsson C, Emanuelsson L, Thomsen P, Ericson LE, Aronsson BO, Kasemo B, Lausmaa J, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 1997; **8** (12): 721-729.
- [97] Price N, Bendall SP, Frondoza C, Jinnah RH, Hungerford DS, *J. Biomed. Mater. Res.* 1997; **37** (3): 394-400.
- [98] Doorn PF, Campbell PA, Amstutz HC, *Clin. Ortho. Relat. Res.* 1996; (329): S206-S216.
- [99] Jacobs JJ, Hallab NJ, Urban RM, Wimmer MA, *J. Bone Joint Surg.-Am.* 2006; **88A**: 99-102.
- [100] Ramcharitar S, Serruys PW, *Am. J. Cardiovasc. Drugs* 2008; **8** (5): 305-314.
- [101] Lim CS, Yong J, Toh KM, *J. Mech. Med. Biol.* 2007; **7** (1): 89-100.
- [102] Hansi C, Arab A, Rzany A, Ahrens I, Bode C, Hehrlein C, *Catheter. Cardiovasc. Inter.* 2009; **73** (4): 488-496.
- [103] Wang GX, Deng XY, Tang CJ, Liu LS, Xiao L, Xiang LH, Quan XJ, Legrand AP, Guidoin R, *Artif. Cells Blood Subs. Biotech.* 2006; **34** (1): 11-25.
- [104] Diaz M, Sevilla P, Galan AM, Escolar G, Engel E, Gil FJ, *J. Biomed. Mater. Res. B-Appl. Biomater.* 2008; **87B** (2): 555-561.
- [105] Trepanier C, Leung TK, Tabrizian M, Yahia

- L, Bienvenu JG, Tanguay JF, Piron DL, Bilodeau L, *J. Biomed. Mater. Res.* 1999; **48** (2): 165-171.
- [106] Shih CC, Shih CM, Chows KY, Lin SJ, Su YY, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2007; **80A** (4): 861-873.
- [107] Otawara Y, Endo MM, Ogasawara K, Kubo Y, Ogawa A, Watanabe K, *J. Neurosurg.* 2006; **105** (5): 713-716.
- [108] Hanawa T, *Mater. Sci. Eng. C-Bio. Supramol. Syst.* 2004; **24** (6-8): 745-752.
- [109] Wever DJ, Veldhuizen AG, Sanders MM, Schakenraad JM, van Horn JR, *Biomaterials* 1997; **18** (16): 1115-1120.
- [110] Wataha JC, Lockwood PE, Schedle A, *J. Biomed. Mater. Res.* 2000; **52**(2):360-364.
- [111] Lopez GD, *Medicina.* (Buenos Aires) 1993; **53** (3): 260-274.
- [112] Virtanen S, Milosev I, Gomez-Barrena E, Trebse R, Salo J, Konttinen YT, *Acta Biomaterialia* 2008; **4** (3): 468-476.
- [113] Wataha JC, O'Dell NL, Singh BB, Ghazi M, Whitford GM, Lockwood PE, *J. Biomed. Mater. Res.* 2001; **58** (5): 537-544.
- [114] Witte F, Fischer J, Nellesen J, Crostack HA, Kaese V, Pisch A, Beckmann F, Windhagen H, *Biomaterials.* 2006; **27** (7): 1013-1018.
- [115] Olmedo DG, Tasat D, Guglielmotti MB, Cabrini RL, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2003; **14** (12): 1099-1103.
- [116] Merritt K, Brown SA, *J. Biomed. Mater. Res.* 1995; **29** (5): 627-633.
- [117] Hanawa T, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 1999; **267** (2): 260-266.
- [118] Andersson AS, Backhed F, von Euler A, Richter-Dahlfors A, Sutherland D, Kasemo B, *Biomaterials* 2003; **24** (20): 3427-3436.
- [119] Bigerelle M, Anselme K, Noel B, Ruderman I, Hardouin P, Iost A, *Biomaterials* 2002; **23** (7): 1563-1577.
- [120] Zhao G, Raines AL, Wieland M, Schwartz Z, Boyan BD, *Biomaterials* 2007; **28** (18): 2821-2829.
- [121] Lim JY, Dreiss AD, Zhou Z, Hansen JC, Siedlecki CA, Hengstebeck RW, Cheng J, Winograd N, Donahue HJ, *Biomaterials.* 2007; **28** (10): 1787-1797.
- [122] Kurella A, Dahotre NB, *J. Biomater. Appl.* 2005; **20** (1): 5-50.
- [123] Lao LL, Venkatraman SS, *J. Control. Rel.* 2008; **130** (1): 9-14.
- [124] Kathuria YP, *Int. J. Cardiol.* 2007; **119** (3): 380-383.
- [125] Wykrzykowska JJ, Onuma Y, Serruys PW, *Expert Opin. Drug Deliv.* 2009; **6** (2): 113-126.
- [126] Raimondi MT, Pietrabissa R, *Biomaterials* 2000; **21** (9): 907-913.
- [127] Eisenbarth E, Velten D, Breme J, *Biomol. Eng.* 2007; **24** (1): 27-32.
- [128] Chu PK, *IEEE T. Plasma Sci.* 2007; **35** (2): 181-187.
- [129] Chu PK, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 2006; **242** (1-2): 1-7.
- [130] Liu XM, Wu SL, Chan YL, Chu PK, Chung CY, Chu CL, Yeung KWK, Lu WW, Cheung KMC, Luk KDK, *J. Biomed. Materi. Res. A* 2007; **82A** (2): 469-478.
- [131] Nayab SN, Jones FH, Olsen I, *Biomaterials* 2007; **28** (1): 38-44.
- [132] Chu PK, *J. Vac. Sci. Tech. B* 2004; **22** (1): 289-296.
- [133] Muller R, Abke J, Schnell E, Macionczyk F, Gbureck U, Mehrl R, Ruszczak Z, Kujat R, Englert C, Nerlich M, Angele P, *Biomaterials* 2005; **26** (34): 6962-6972.
- [134] Shtansky DV, Gloushankova NA, Bashkova IA, Kharitonova MA, Moizhess TG, Sheveiko AN, Kiryukhantsev-Korneev PV, Osaka A, Mavrin BN, Levashov EA, *Surf. Coat. Tech.* 2008; **202** (15): 3615-3624.
- [135] Ratner BD, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1992; **4** (1): 3-11.
- [136] Yang P, Huang N, Leng YX, Chen JY, Sun H, Wang J, Chen F, Chu PK, *Surf. Coat. Tech.* 2002; **156** (1-3): 284-288.
- [137] Valiulis AV, *J. Vibroeng.* 2007; **9** (4): 64-72.
- [138] Kon M, Ishikawa K, Miyamoto Y, Asaoka K, *Biomaterials* 1995; **16** (9): 709-714.
- [139] Zhu L, Ye X, Tang G, Zhao N, Gong Y, Zhao Y, Zhao J, Zhang X, *J. Biomed. Mater. Res. A* 2007; **83A** (4): 1165-1175.
- [140] Alvarez K, Sato K, Hyun SK, Nakajima H, *Mater. Sci. Eng. C-Bio. Supramol. Syst.* 2008; **28** (1): 44-50.

- [141] Alves CM, Yang Y, Carnes DL, Ong JL, Sylvia VL, Dean DD, Agrawal CM, Reis RL, *Biomaterials* 2007; **28** (2): 307-315.
- [142] Bagno A, Piovan A, Dettin M, Chiarion A, Brun P, Gambaretto R, Fontana G, Di Bello C, Palu G, Castagliuolo I, *Bone* 2007; **40** (3): 693-699.
- [143] Bessa PC, Casal M, Reis RL, *J. Tissue Eng. Reg. Med.* 2008; **2** (2-3): 81-96.
- [144] Kathuria YP, *J. Mater. Proces. Tech.* 2005; **170** (3): 545-550.
- [145] Aronsson BO, Lausmaa J, Kasemo B, *J. Biomed. Mater. Res.* 1997; **35** (1): 49-73.
- [146] Bagno A, Di Bello C, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2004; **15** (9): 935-949.
- [147] Singh R, Dahotre NB, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2007; **18** (5): 725-751.
- [148] Engel E, Michiardi A, Navarro M, Lacroix D, Planell JA, *Trends Biotechnol.* 2008; **26** (1): 39-47.
- [149] Denkbass EB, Vaseashta A, *Nano* 2008; **3** (4): 263-269.
- [150] Robertson J, *Mater. Sci. Eng. R-Reports* 2002; **37** (4-6): 129-281.
- [151] Grill A, *Diamond Relat. Mater.* 1999; **8** (2-5): 428-434.
- [152] Roy RK, Lee KR, *J. Biomed. Mater. Res. B-Appl. Biomater.* 2007; **83B** (1): 72-84.
- [153] Donnet C, *Surf. Coat. Tech.* 1998; **101** (1-3): 180-186.
- [154] Olivares R, Rodil SE, Arzate H, *Diamond Relat. Mater.* 2007; **16** (10): 1858-1867.
- [155] Rodil SE, Ramirez C, Olivares R, Arzate H, Reyes-Gasga J, Magana C, *Diamond Relat. Mater.* 2006; **15** (9): 1300-1309.
- [156] Rodil SE, Olivares R, Arzate H, *Bio-Medical Mater. Eng.* 2005; **15** (1-2): 101-112.
- [157] Rodil SE, Olivares R, Arzate H, Muhl S, *Diamond Relat. Mater.* 2003; **12** (3-7): 931-937.

Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada

Actualmente es Académico-Investigador en el INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM) de la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM). Doctor en Ciencias por la UNIVERSIDAD DE CAMBRIDGE (Inglaterra, 2001). Licenciatura en Física y Maestría en Ciencias (Materiales) por la UNAM.

Experta en el depósito de películas delgadas depositadas por técnicas asistidas por plasmas, entre las que vale mencionar películas de carbono amorfo, nitruros y óxidos metálicos. Las áreas de aplicación de dichos recubrimientos incluyen aplicaciones biomédicas, resistencia a la corrosión y al desgaste. Experta en técnicas de caracterización espectroscópica de materiales, incluyendo elipsometría espectroscópica, espectroscopia de fotoelectrones (XPS) y Auger, así como espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). Ha publicado alrededor de 50 artículos en revistas indexadas y cuenta con más de 700 citas a sus trabajos.

EFFECTO DE LA PERLITA EN ACEROS BANDEADOS SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR CO₂

Rosdely Quiroz ^{1*}, Adalberto Rosales ¹, Evaristo Barón ²

1: Universidad Simón Bolívar. Departamento de Ciencia de los Materiales. Caracas. Venezuela

2: Consultor Independiente. Caracas. Venezuela.

E-mail: rosdelyq@yahoo.com.mx

Recibido: 12-Ago-2008; Revisado: 25-Jun-2009; Aceptado: 20-Jul-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

Resumen

En este trabajo se estudió la influencia de la microestructura de dos aceros ferríticos- perlíticos bandeados, API 5L B grado X/42, sobre la resistencia a la corrosión por CO₂. Se realizaron ensayos de pérdida de peso y de resistencia a la polarización en solución de NaCl 3,5% en peso, saturada con CO₂, pH 3,5 y termostatzada a 45 ± 1°C. Las muestras se evaluaron por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido con análisis químico por EDS. Las diferencias microestructurales principales entre estos dos aceros fueron la distancia entre bandas de perlita y su separación interlaminar, lo que demostró tener un efecto significativo sobre la resistencia a la corrosión por CO₂. Inicialmente, la precipitación de FeCO₃, como principal producto de corrosión, se localizó sobre las colonias de perlita en ambos materiales. Por otro lado, tanto la distancia entre bandas de perlita como el espaciamiento interlaminar dentro de la perlita, afectaron la disolución de la ferrita entre bandas. Al estar las bandas de perlita más cercanas entre si y al mismo tiempo más compactas en uno de los materiales, se convierten en regiones catódicas mejor definidas y más eficientes. Esto produjo una mayor -disolución de la ferrita entre bandas para ese acero y en consecuencia, su velocidad de corrosión también aumentó.

Palabras claves: Corrosión por CO₂, Acero ferrítico – Perlítico bandeado, Cementita.

Abstract

The effect of the microstructure on CO₂ corrosion resistance of two API 5L B X/42 ferritic-pearlitic steel was investigated. Weight lost and Linear Polarization Resistance tests were carried out in NaCl 3,5 wt% solution saturated with CO₂, at pH 3,5 and 45 ± 1°C. Samples were evaluated by means of optical and scanning electron microscopy coupled to EDS, for chemical analysis. The distance between pearlite bands and the separation of carbide lamellae within the pearlite colonies were found to be the principal microstructural difference. These features had a significant effect on the CO₂ corrosion process. Initially, FeCO₃ deposits were located at pearlite colonies, on both materials. On the other hand, the distance between pearlite bands and the interlamellar spacing within the pearlite colonies affected the dissolution of the ferrite phase between bands. When pearlite bands and Fe₃C lamellas were closer to each other, they became more defined and efficient cathodic regions. This produced a greater dissolution rate of the ferrite bands in this steel and, as a consequence, an increase in the overall corrosion rate of the steel.

Keywords: CO₂ Corrosion, Ferrite – Pearlite banded steel, Cementite.

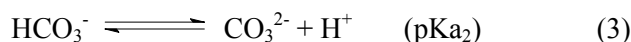
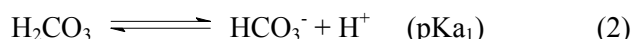
1. INTRODUCCIÓN

La complejidad de los sistemas en los que se presenta la corrosión por CO₂, ha motivado la realización de muchas investigaciones y se han planteado diversos mecanismos que describen este proceso corrosivo, definiendo los factores que lo favorecen [1-5].

Entre los mecanismos más aceptados para la corrosión generada por la presencia de CO₂, se considera la disolución de este gas, para formar

ácido carbónico (reacción 1). El H₂CO₃ puede disociarse en medio acuoso (reacciones 2 y 3), generando protones, los cuales pueden reducirse sobre el acero formando hidrógeno molecular (reacción 4). Sin embargo, por ser el ácido carbónico un ácido débil (pK_{a1} = 3,77; pK_{a2} = 10,3), su disociación proporcionaría una baja concentración de protones y en consecuencia se espera una baja contribución a la cinética catódica. Estas reacciones de disociación, no explican entonces las altas velocidades de corrosión

encontradas en medios acuosos que contienen CO₂ [4]. De Ward y Milliams [1], propusieron un mecanismo de corrosión ampliamente aceptado en la mayoría de las investigaciones sobre corrosión por CO₂ [1-3]. Este mecanismo considera, como la principal responsable de la cinética catódica, a la reacción de reducción directa del ácido carbónico (reacción 5 y 6) para generar hidrógeno adsorbido. Esta especie puede recombinarse en la superficie del metal para formar H₂ (reacción 6). Por otra parte, la cinética anódica está determinada por la disolución del metal en medio ácido (reacción 7). La generación de los iones producto de las reacciones 2, 3 y 5, junto a la baja solubilidad del carbonato de hierro ($pK_{ps} = 10,54$ a 25°C), propician la precipitación de esta especie, de acuerdo a la reacción (8).



Este mecanismo se ve influenciado por diversos factores, entre ellos la presión parcial de CO₂, la temperatura [1,4,5], el pH de la solución [4,6], la hidrodinámica [7-9] y el tipo de acero [10-12].

En cuanto a los tipos de aceros, se han incorporado al estudio de la corrosión por CO₂, factores relacionados con la composición y la microestructura. Con respecto a la composición, se han realizado estudios de aleaciones adicionando cantidades variables de cromo, en las que se ha encontrado que concentraciones de Cr por encima de 5% tienen efecto beneficioso sobre el control de la corrosión [13]. Para aleaciones con contenidos de Cr entre 1 y 5 % el efecto es dependiente del pH de la solución [14].

En cuanto a la microestructura, aun cuando ha sido considerado desde hace varios años como uno de los factores que afectan la corrosión por CO₂, no se ha determinado con claridad cómo y por qué influye. Los estudios realizados comparan la resistencia a la corrosión por CO₂ de microestructuras diferentes, sin relacionar las diferencias encontradas con

factores microestructurales tales como: tamaño de grano, proporción de fases, su morfología y distribución espacial [10,11,15,16].

Las investigaciones registradas en la literatura, muestran que el tipo de microestructura predominante en un acero tiene un efecto sobre las velocidades de corrosión por CO₂. Se han comparado las microestructuras obtenidas con diferentes tratamientos térmicos [10,16,17], en donde se obtiene que la mejor resistencia a la corrosión la presentan aceros tratados mediante templeado y revenido en comparación con aquellos recocidos. Estos tratamientos térmicos producen microestructuras ferrítica-perlítica del tipo bandedo para los aceros recocidos, con ferrita-cementita globular homogeneizada para recocidos sub-críticos y martensita en los templeados y revenidos, dependiendo de la composición del acero.

Adicionalmente, se han planteado diferentes hipótesis para explicar el efecto de la microestructura en la corrosión por CO₂. Por un lado, para los aceros con microestructuras bandeadas se ha propuesto el establecimiento de pares galvánicos entre la ferrita y la perlita, siendo esta última la estructura más catódica, debido a la presencia de la Fe₃C [16]. La disolución de la ferrita hace que se incremente en el tiempo el área catódica al exponer la perlita circundante. Por el contrario, en una microestructura homogeneizada de cementita globular, puede mantenerse el área catódica aproximadamente constante, ya que la disolución de la ferrita en los alrededores de la cementita globular, produce su desprendimiento de la superficie del metal, exponiendo nuevas partículas de cementita a la solución [17].

También se considera que en la estructura laminar de la perlita, ocurre inicialmente la disolución de la ferrita, y los espacios entre láminas de cementita se saturan en iones Fe²⁺, teniendo lugar la precipitación de FeCO₃ [11]. De esta manera la formación de carbonato de hierro en la superficie del metal se inicia sobre la perlita, sirviendo de anclaje para estos productos de corrosión. En consecuencia, en aceros donde no se dispone de cementita laminar, no hay estos sitios de anclaje para mantener los productos de corrosión en la superficie del metal, y por lo tanto no se favorecería la disminución de la velocidad del proceso corrosivo.

En este trabajo se compara el comportamiento frente a la corrosión por CO₂ de dos aceros de microestructura ferrítica-perlítica bandeda, de igual

grado, B/X42 de acuerdo a la norma API 5L. Estos aceros presentaron, en servicio, comportamientos muy diferentes frente a la corrosión por CO₂ [18]. El objetivo de este trabajo es analizar las diferencias microestructurales en términos de proporción de fase y su distribución, que pueden existir entre estos dos materiales, para explicar las desigualdades observadas, en cuanto a su comportamiento frente a la corrosión por CO₂.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El presente estudio se realizó mediante ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización lineal, pruebas de pérdida de peso y análisis con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS). El material empleado en estos ensayos corresponde a dos aceros API 5L B/X42, los cuales, a los efectos del presente estudio se identifican como B y M. Los materiales se emplearon en las condiciones de recepción, sin someterlos a tratamientos térmicos. Para verificar su composición química se analizaron muestras mediante emisión atómica por chispa eléctrica (ver Tabla 1).

Tabla 1: Composición química de los materiales empleados en los ensayos experimentales

Elementos	Composición (%)	
	B	M
C	0,18	0,15
Mn	0,80	0,90
P	0,015	0,015
S	0,003	0,003
Si	0,232	0,185
Cu	0,094	0,027
V	0,005	0,005
Mo	0,023	0,020
Nb	0,003	0,002
Ti	0,006	0,006
Cr	0,064	0,053
Ni	0,035	0,027

El medio corrosivo en el cual se ensayaron las muestras B y M, fue una solución salina de NaCl al 3,5% en peso, previamente desaireada con N₂ y luego saturada con CO₂ durante una hora, con lo cual se obtuvo una presión de CO₂ igual a la presión atmosférica (88,5 ± 0,5 kPa; 12,84 ± 0,07 psi). El

pH alcanzado fue de 3,5 ± 0,1 y la temperatura se ajustó a 45 ± 1°C. El flujo de gas CO₂ se mantuvo durante el tiempo de duración de los experimentos.

Los experimentos de polarización lineal, para obtener los valores de resistencia a la polarización (Rp), se realizaron empleando una celda de vidrio con arreglo de tres electrodos: como electrodo de trabajo se utilizó una muestra del acero de interés, con un área de 1 cm², embutida en resina epóxica; el electrodo de referencia fue de calomel saturado y se usó una barra de grafito como contraelectrodo. La preparación superficial se realizó mediante el desbaste con papel de SiC hasta 600 grit y desengrase con acetona. Se empleó un potenciostato/galvanostato PRINCETON 173, y se realizaron barridos en sentido anódico de potencial de ± 10 mV respecto al potencial de corrosión, a una velocidad de 10 mV/min. Los ensayos de polarización lineal se iniciaron al transcurrir un tiempo de 60 minutos, luego de sumergir el electrodo de trabajo en el medio corrosivo, alcanzándose un potencial estable. Estos experimentos se realizaron por triplicado. A partir de los valores de Rp obtenidos de estos ensayos se calcularon las velocidades de corrosión (*i*_{corr}) mediante la conocida ecuación de Stern-Geary [1]:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (9)$$

Donde, Rp es la pendiente de la línea recta que se obtiene de los barridos potencial-corriente, antes mencionados; β_a y β_c son las pendientes de Tafel, anódicas y catódicas, respectivamente. Los valores de las pendientes de Tafel empleadas, se obtuvieron previamente de ensayos de polarización potenciodinámica [20], coincidiendo con lo encontrado por otros investigadores [1-3]: β_a = 40 mV/dec y β_c = 120 mV/dec.

Los ensayos de inmersión consistieron en sumergir las muestras de los aceros en el medio corrosivo, descrito previamente, durante diferentes periodos de tiempo 24, 48, 144, 312 y 480 horas. Los valores de de velocidades de corrosión a partir de 24 horas se determinaron por el método convencional de pérdida de peso [21]. Se emplearon celdas de inmersión construidas en vidrio, de 300 mL de capacidad, con puertos para el acceso y salida de gases. Las muestras de acero se cortaron en cubos de aproximadamente 1 cm² de sección transversal y se prepararon mediante desbaste con papel de SiC hasta 600 grit. Estas muestras se analizaron

mediante MEB – EDS.

El análisis microestructural de las muestras de acero se realizó mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Las muestras se embutieron en resina epóxica, se prepararon metalográficamente mediante desbaste hasta 1200 grit, luego se pulieron con alúmina de 0,3 μm y se atacaron con Nital 2%, para revelar la microestructura. La medición del espaciamiento entre bandas e interlaminar se realizó mediante el método del intercepto, sobre las bandas de perlita y sobre las láminas de cementita, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la microestructura de los aceros API 5L B/X42 empleados en este estudio, en la que se observa una morfología ferrítica-perlítica bandeada. La composición química, dada en la 0, fue muy similar; sin embargo, hay pequeñas diferencias en ciertos elementos. El contenido de carbono en la muestra B fue mayor, lo cual es compensado en el acero M con un

incremento en la concentración de Mn, para mantener resistencia mecánica. También se presentaron diferencias en el contenido de cobre, cromo y níquel, los cuales fueron mayores en el acero B. El Cu, Cr y Ni son elementos que se adiciona a los aceros en proporciones próximas a 0,1%, a fin de mejorar su resistencia a la corrosión atmosférica [22]. Esta pequeña diferencia en composición pudiera sugerir una mejor resistencia a la corrosión del acero B, pero quizás las concentraciones son muy bajas para otorgarla. En este sentido, no se espera y no se encontró una diferencia en el comportamiento frente a la corrosión por CO₂ entre los dos aceros debido exclusivamente a la variación en el contenido de Cu, Cr y Ni.

En cuanto a la proporción de fases, se analizaron diferentes cortes de las muestras mediante microscopía óptica y un programa para análisis de imágenes (*Image Tool 3.0* [23]), obteniéndose tal como se indica en la Figura 1, una proporción de perlita ligeramente mayor en el acero B ($27 \pm 4\%$ acero B, $23 \pm 5\%$ acero M).

Debido a las pequeñas diferencias en composición química de ambos aceros (B y M), se asoció el comportamiento obtenido frente a la corrosión por CO₂ a la microestructura de los mismos. En la Figura 2 pueden observarse las velocidades de corrosión de ambos aceros, derivadas de los ensayos electroquímicos de polarización lineal. Se puede apreciar un comportamiento claramente distinto para cada acero. Al inicio del ensayo el acero B mostró una menor velocidad de corrosión en comparación con el acero M. Al transcurrir el tiempo, el acero B aumentó su velocidad de corrosión mientras que el acero M la disminuyó. Luego de 3,5 h de ensayo (210 min) la velocidad de corrosión de ambos acero se estabilizó, alcanzando 1,95 mm/año para el acero B y 1,65 mm/año para el acero M, diferencia que resulta significativa. Este comportamiento indica que en la muestra de acero B, el Cu, Cr y Ni no le proporcionan resistencia a la corrosión por CO₂ al metal, porque la cantidad en la que se encuentra no son suficientes. De manera que el comportamiento de cada material frente a la corrosión por CO₂, debe estar asociado a la microestructura.

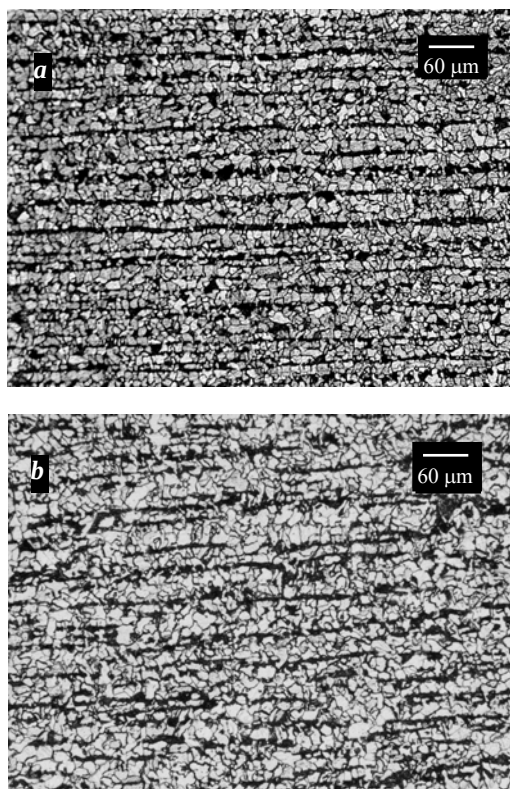


Figura 1. Microestructura ferrita – perlita bandeada de las muestras de acero API 5L B/ X42. (a) Acero B (ferrita $73 \pm 4\%$, perlita $27 \pm 4\%$) y (b) Acero M (ferrita $79 \pm 5\%$, perlita $21 \pm 5\%$)

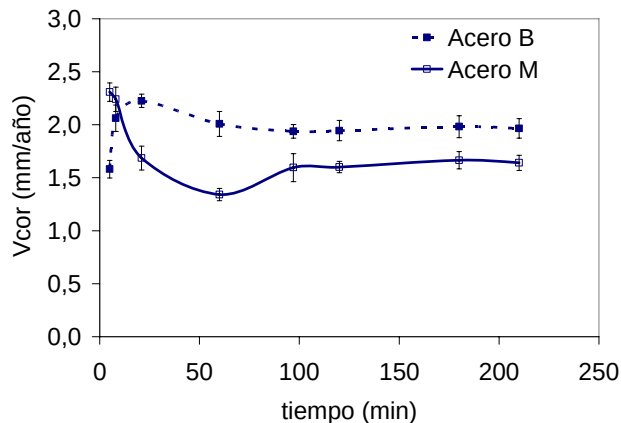


Figura 2. Velocidades de corrosión de los aceros B y M, obtenidas a partir de valores de R_p en NaCl 3,5% en peso, saturada con CO_2 , pH de 3,5 y 45°C

Ambos aceros tienen una microestructura de ferrita-perlita bandeada, pero las reacciones asociadas al proceso corrosivo se desarrollan de manera distinta sobre cada material. A fin de encontrar aspectos que pudieran diferenciar los aceros en estudio, se realizó un análisis microestructural detallado, a partir de imágenes de MEB de cada acero. Se estudiaron las imágenes obtenidas de diversos cortes en las muestras para determinar la distancia de separación entre bandas de perlita y distancia entre las láminas de cementita que forman la perlita. Estos valores se muestran en Tabla 2. El acero B presentó una distancia entre bandas menor; adicionalmente, se observó una mayor diferencia en la distancia interlaminar en la perlita, la cual también es menor para éste acero, tal como se puede apreciar en la Figura 3, donde se muestran imágenes de MEB representativas de las colonias de perlita presentes en cada acero. En el acero B, la distancia interlaminar es prácticamente la mitad de la distancia interlaminar del acero M.

Tabla 2: Distancias entre bandas de perlita y distancia interlaminar de los aceros B y M

Muestra	Distancia entre Bandas (μm)	Distancia Interlaminar (μm)
Acero B	36 ± 3	$0,56 \pm 0,09$
Acero M	48 ± 6	$1,08 \pm 0,08$

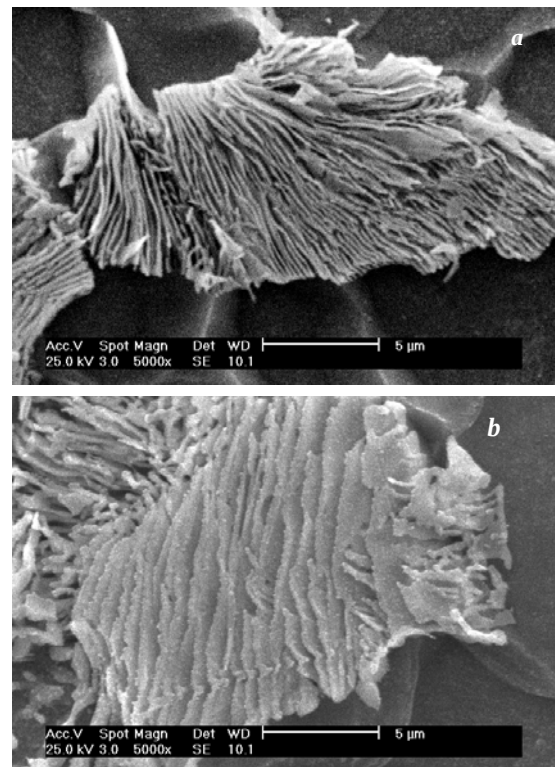


Figura 3. Morfología de la perlita presente en (a) acero B y (b) acero M.

Se conoce que la perlita, o más específicamente la cementita, presenta un comportamiento catódico frente a la ferrita, soportando a las reacciones de reducción (reacciones 4 y 5) [1,2,4]. De esta manera, frente a la disolución de la ferrita circundante, la cementita va a quedar sin ser atacada, sobresaliendo cada vez más de la superficie, lo cual implica un incremento en el área catódica y en consecuencia, con el tiempo aumentará la disolución del metal (ferrita). Sin embargo, cambios locales de pH, debido a la generación de iones HCO_3^- y CO_3^{2-} (reacciones 2 y 3), o saturación con iones Fe^{2+} en las cercanías a la cementita, darán lugar a la precipitación de FeCO_3 , el cual es aislante (resistencia específica de $7,2 \cdot 10^9 \Omega\cdot\text{m}$) y de acuerdo a su morfología pudiera ser protector.

Para poder diferenciar el comportamiento frente a la corrosión por CO_2 , en función del tiempo, para cada material, se llevaron a cabo ensayos de inmersión en condiciones de estancamiento, para así lograr la saturación en la interfase con los iones CO_3^{2-} y Fe^{2+} , y formar capas de productos de corrosión [5,15,24]. Los valores de velocidades de corrosión obtenidos de los ensayos de pérdida de masa se muestran en la Figura 4. Nuevamente, los valores de velocidad de

corrosión para el acero B fueron mayores en comparación con el acero M. Para las primeras 24 horas de inmersión se obtuvo una velocidad de corrosión de 1,59 mm/año para el acero B y de 1,27 mm/año para el acero M. Ambos aceros disminuyeron la velocidad de corrosión en el tiempo, como era de esperarse por las condiciones de estancamiento y formación de FeCO₃. Luego de 576 horas de inmersión el acero B presentó una velocidad de corrosión de 0,70 mm/año, mientras el acero M alcanzó 0,55 mm/año.

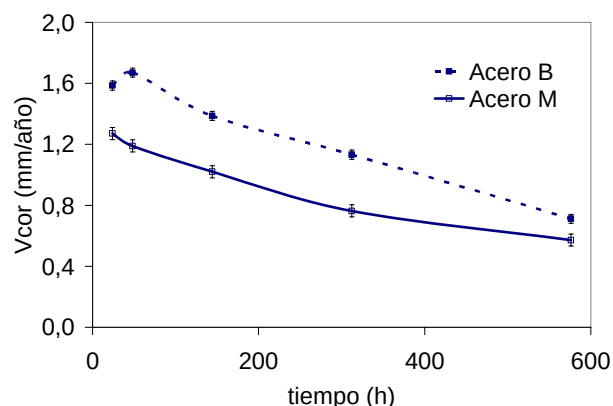


Figura 4. Velocidades de corrosión de los aceros B y M obtenidas de ensayos de inmersión

Esta clara diferencia en el comportamiento de los acero B y M frente a la corrosión por CO₂, puede explicarse considerando las superficies de las probetas luego de ser expuestas al medio corrosivo. En la Figura 5 se muestran las superficies de los aceros luego de 312 horas de exposición. Se pueden observar diferencias en la morfología de la superficie corroída y los productos de corrosión, que en ambos casos podrían corresponder a carbonatos de hierro (20% Fe, 20% C y 60% O), de acuerdo a los análisis químicos por EDS, mostrados en la 0. El acero B presentó una superficie cubierta con una gran cantidad de cristales grandes de FeCO₃, sin orientación específica y formando una capa poco compacta, mientras que en el acero M se pueden ver zonas con material desnudo y zonas con productos de corrosión que parecen haberse depositado sobre lo que corresponde, por su orientación y espaciamiento, a las bandas de perlita.

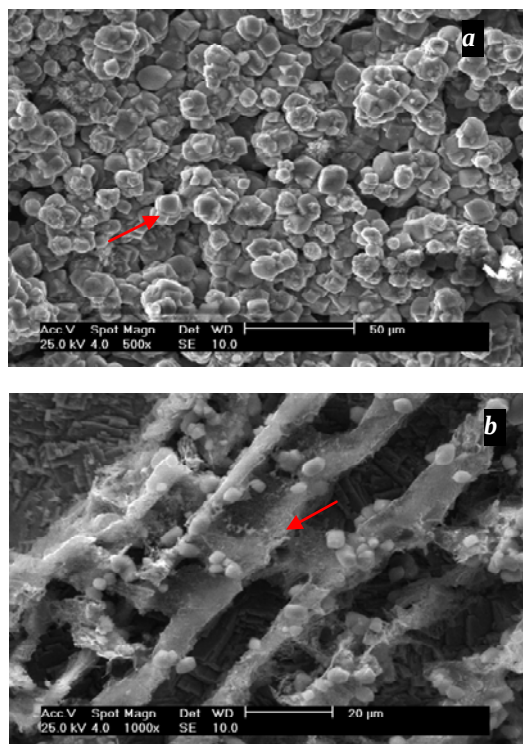


Figura 5. Imagen de la superficie de los aceros (a) B y (b) M, luego de 312 horas de inmersión en solución de NaCl 3,5% en peso, saturada con CO₂, pH de 3,5 y 45°C. Las flechas indican las zonas donde se realizaron los análisis por EDS.

Tabla 3: Composición elemental en porcentaje atómico a partir de análisis por EDS de los productos de corrosión de las muestras de los aceros B y M, luego de 312 horas de inmersión en solución de NaCl 3,5% en peso, saturada con CO₂, pH de 3,5 y 45°C

Muestra	Composición (%)			
	C	O	Mn	Fe
Acero B	18,33	60,71	0,35	20,61
Acero M	20,96	59,44	0,38	19,22

Al eliminar los productos de corrosión, mediante una limpieza química de la superficie de las muestras de aceros sometidas a inmersión hasta 312 horas, se apreció en ambos materiales que la corrosión disolvió la ferrita dejando las colonias de perlita en relieve (Figura 6). En este sentido, aun cuando la superficie del acero B se cubrió con FeCO₃ (0a), se corroboran las características catódicas de la perlita, al no disolverse, permaneciendo en la superficie del material. En el acero M, se aprecia que efectivamente, la orientación de los productos de corrosión se corresponde con la de las colonias de perlita.

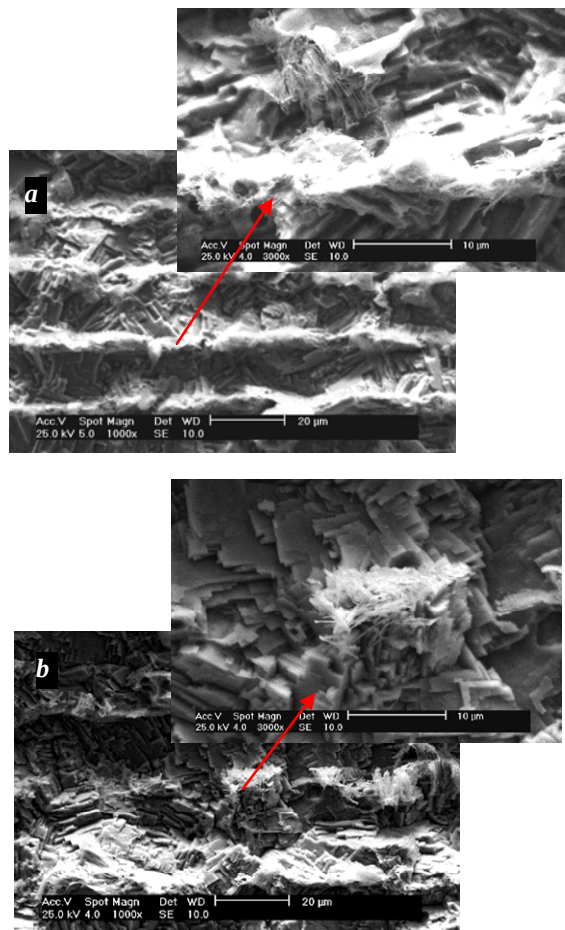


Figura 6. Imagen de la superficie de los aceros (a) B y (b) M, luego de limpieza química de los productos de corrosión, después de 312 horas de inmersión en solución de NaCl 3,5% en peso, saturada con CO_2 , pH de 3,5 y temperatura de 45 °C. Las flechas indican colonias de perlita sobre la superficie

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que las mayores diferencias microestructurales que ejercieron una influencia en el comportamiento frente a la corrosión por CO_2 , de los aceros bajo estudio, fueron la separación entre las bandas de perlita y su espaciado interlaminar. El acero denominado B, presentó una menor distancia entre bandas y entre láminas de cementita, produciendo una mayor velocidad de corrosión. Por el contrario, el acero M presentó una mayor separación entre bandas y entre láminas, manifestando una menor velocidad de corrosión.

Este comportamiento puede explicarse considerando que en el acero B, la menor separación entre láminas, es decir, una perlita más fina, localizó una mayor área catódica sobre las bandas de perlita,

capaz de propiciar en forma más eficiente la disolución de las bandas de ferrita. En consecuencia, se produjo una mayor pérdida de material. El espacio entre las bandas de perlita (banda de ferrita) debe saturarse con iones Fe^{2+} y las especies de la reacción catódica (reacción 1 y 2) deben difundir desde las bandas de perlita hacia esta zona, para alcanzar y sobrepasar el producto de solubilidad del FeCO_3 y lograr su precipitación. Esta situación permitió mayor disolución de la ferrita entre bandas. La capa formada fue porosa, permitiendo el intercambio iónico con la solución, dando oportunidad al progreso del proceso corrosivo. Este mecanismo se esquematiza en la Figura 7. Adicionalmente, en el acero B, la distancia entre bandas es menor, produciendo un acople galvánico más eficiente entre las bandas de ferrita y perlita, generando una mayor corrosión de este material en comparación con el acero M.

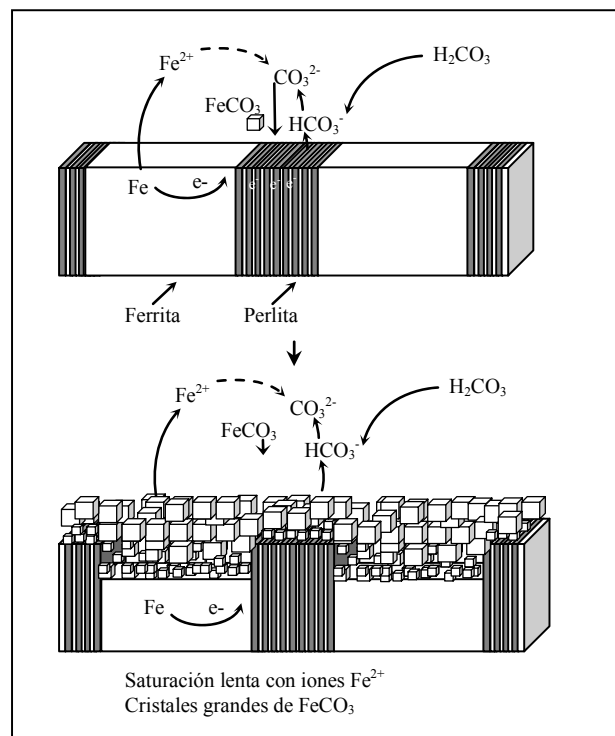


Figura 7. Mecanismo de corrosión por CO_2 para un acero ferrítico - perlítico bandeado, con perlita fina (Acero B).

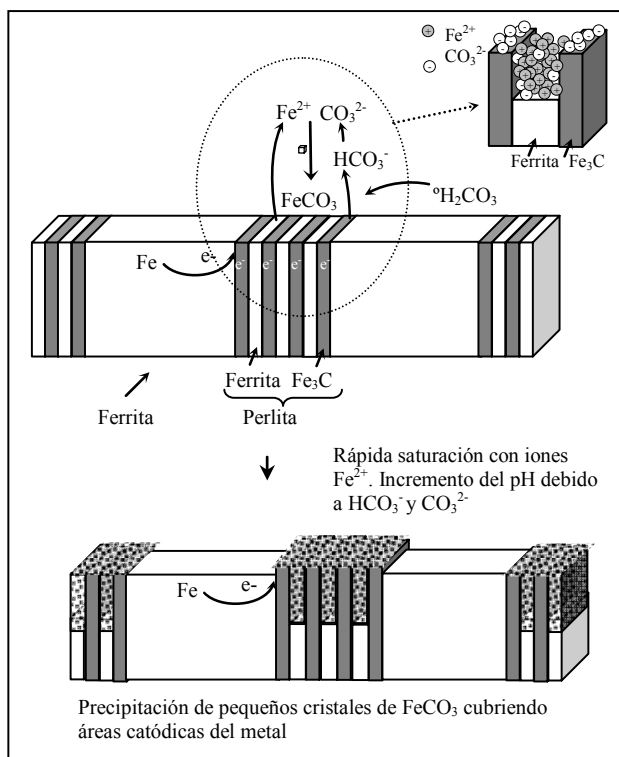


Figura 8. Mecanismo de corrosión por CO_2 para un acero ferrítico – perlítico bandedo, con perlita gruesa. (Acero M)

El mecanismo propuesto para explicar el comportamiento del acero M se muestra esquemáticamente en la Figura 8. Al disponer este material de una mayor separación entre láminas, se facilitó la disolución de la ferrita que conforma la colonia de perlita, en forma preferencial a las bandas de ferrita cercanas. Esta disolución generó espacios confinados entre láminas de cementita, donde se alcanzó la saturación con los iones Fe^{2+} y rápidamente se logró el incremento del pH debido a las reacciones de reducción (reacciones 1 y 2), lo que produjo la precipitación de FeCO_3 entre láminas. Este proceso cubrió la perlita del acero, es decir, cubrió las áreas catódicas, con lo cual se retrasó el proceso corrosivo.

4. CONCLUSIONES

- Los dos aceros bajo estudio presentaron una microestructura muy similar en cuanto a sus constituyentes, compuesta por perlita bandeda en una matriz ferrítica. El acero B mostró una perlita muy fina con menor distancia entre bandas en comparación con el acero M. La distancia interlaminares (entre láminas de Fe_3C) fue 50 % más pequeña que aquella observada en el acero M. Estos factores afectaron al

comportamiento frente a la corrosión por CO_2 .

- En ensayos electroquímicos de R_p , el acero B presentó inicialmente una menor velocidad de corrosión que el acero M; sin embargo, luego de los primeros 120 minutos de ensayo, se invirtió la tendencia y el acero B mostró una mayor velocidad de corrosión, comportamiento que se observó también en ensayos de inmersión (pérdida de masa).
- Se observó una diferencia en la morfología y distribución de los productos de corrosión formados sobre cada material, durante los ensayos de inmersión. El acero B mostró cristales de FeCO_3 , cubriendo toda la superficie, distribuidos en forma dispersa y sin orientación específica (capa poco compacta). Por otra parte, el acero M presentó una distribución de productos de corrosión más compactos cubriendo las bandas de perlita y mostrando zonas de ferrita sin productos de corrosión.
- En ambos materiales la corrosión disolvió ferrita, dejando bandas de perlita en sobre relieve.
- La menor separación entre láminas de Fe_3C , en el acero B, localizó una mayor área catódica sobre las colonias de perlita de este material, en comparación con el acero M, efecto que propició una mayor eficiencia en la disolución de la ferrita y como consecuencia una mayor corrosión en el acero B.
- El acero M, con una mayor separación entre las láminas de Fe_3C , facilitó la disolución de la ferrita que conforma la colonia de perlita, en forma preferencial a las bandas de ferrita cercanas. En los espacios interlaminares, se alcanzó la saturación de iones Fe^{2+} , dando lugar a la precipitación localizada de FeCO_3 , proceso que cubrió las bandas de perlita, con lo cual se retardó el proceso corrosivo, porque se bloquearon los sitios catódicos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Decanato de Estudio de Postgrado de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, Caracas, Venezuela, por el apoyo proporcionado.

6. REFERENCIAS

- [1] De Waard C, Milliams D, *Corrosion* 1975; **31** (5): 177-181.
- [2] Nešić S, "Prediction of Transport Processes in

- CO₂ Corrosion". En: *European Federation of Corrosion Publications*. London (UK): The Institute of Materials, 1994; (13): 120-133.
- [3] Nešić S, Pots B, Postlethwaite J, Thevenot N, *J. Corros. Sci. Eng.* 1995; **1**, paper 3.
- [4] De Waard C, Lotz U, "Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel". En: *European Federation of Corrosion Publications*. London (UK): The Institute of Materials, 1994; (13): 30-49.
- [5] Lin G, Zheng M, Bai Z, Zhao X, *Corrosion* 2006; **62** (6): 501-507.
- [6] Zhang G, Lu M, Chai C, Wu Y, *J. Univ. Sci. Technol. B* 2006; **13** (1): 44-49.
- [7] Ruzic V, Veidt M, Nešić S, *Corrosion* 2006; **62** (5): 419-432.
- [8] Chen Y, Chen H, Jepson P, "Effects of Multiphase Flow on Corrosion Inhibitor". En: *Proceeding del The NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION99*. Houston (EE.UU.): NACE International, 1999, No. 12.
- [9] Villareal J, Laverde D, Fuentes C, *Corros. Sci.* 2006; **48** (9): 2363-2379.
- [10] Clover D, Kinsella B, Pejic B, De Marco R, *J. Appl. Electrochem.* 2005; **35** (2): 139-149.
- [11] Ueda M, Takabe H, "Effect of Environmental Factor and Microstructure on Morphology of Corrosion Products in CO₂ Environments". En: *Proceeding del The NACE International Annual Conference and Exposition, CORROSION99*. Houston (EE.UU.): NACE International, 1999, No. 13.
- [12] Hashizume S, Minami Y, Ishizawa Y, *Corrosion* 1998; **54** (12): 1003-1011.
- [13] Ikeda A, Ueda M, "CO₂ Corrosion Behaviour of Cr - Containing Steels". En: *European Federation of Corrosion Publications*. London (UK): The Institute of Materials, 1994; (13): 59-93.
- [14] Carvalho DS, Joia CJB, Mattos OR, *Corros. Sci.* 2005; **47** (12): 2974-2986.
- [15] Crolet J, Thevenot N, Nešić S, *Corrosion* 1998; **54** (3): 194-203.
- [16] Al-Hassan S, Mishra B, Olson D, Salama M, *Corrosion* 1998; **54** (6): 480-491.
- [17] López DA, Simison SN, de Sánchez SR, *Electrochim. Acta* 2003; **48** (7): 845-854.
- [18] Barón E, Rincón P, Tarazón C, González F, Marcano A, "Influencia de los Patrones de Flujo y Otros Factores en la Corrosión de un Oleoducto de Transporta Fluido Multifásico" En: *Proceeding del Congreso Internacional de Corrosión*. Puerto La Cruz (Venezuela): Asociación Venezolana de Corrosión ASVENCOR, 2005
- [19] Stern Mm Geary A, *J. Electrochem. Soc.* 1957; **104** (1): 56-59.
- [20] Quiroz R, Rosales A, Barón E, *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia* 2007; **30** (Número especial): 261-271
- [21] Norma ASTM G1-03: *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*, vol. 03.02. West Conshohocken (EE.UU.): ASTM International, 2003.
- [22] Choi Y, Shim J, Kim J, *J. Alloys Compd.* 2005; **391** (30): 162-169.
- [23] Wilcox DC, Dove SB, McDavid WD, Greer B D, *UTHSCSA ImageTool*, ver. 3.0. San Antonio (EE.UU.): Department of Dental Diagnostic Science, The University of Texas, Health Science Center. [en línea] 22-Feb-2002 [citado 19-Dic-2009]. Disponible en la web: <<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>>.
- [24] Kinsella B, Tan Y, Bailey S, *Corrosion* 1998; **54** (10): 835-842.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE LODO ROJO (RESIDUO DE BAUXITA) EN LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE MATERIALES CERÁMICOS CONFORMADOS POR EXTRUSIÓN

José Manuel Rivas Mercury^{1,2,3*}, Laécio Gomes Galdino^{2,3}, Antônio Ernandes Macedo Paiva^{2,3},
Aluísio Alves Cabral Junior², Rômulo Simões Angélica³

1: Departamento Academico de Química; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica do Maranhão (DAQ/IFMA). Av. Getulio Vargas, n° 04, Monte Castelo, CEP 65025-001, Sao Luis-MA, Brasil.

2: Programa de Posgrado en Ingeniería de Materiales; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica do Maranhão (PPGEM/IFMA).). Av. Getulio Vargas, n° 04, Monte Castelo, CEP 65025-001, Sao Luis-MA, Brasil.

3: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UPPA). Campus Universitário do Guamá, Caixa Postal 1611, CEP 66075-110 Belém-Pará, Brasil.

*E-mail: rivascefetma@gmail.com.br

Recibido: 12-Mar-2008; Revisado: 30-Jun-2009; Aceptado: 07-Jul-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponibile en: www.rlmm.mt.usb.ve

Resumen

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de adiciones de Lodo Rojo (LR) en concentraciones variables de 45-65 %-p, en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión de mezclas de arcillas + LR. Los materiales obtenidos se trataron térmicamente en el intervalo de 750-1.050 °C con tiempo de reacción de una 1 h para determinación de las propiedades cerámicas: Módulo de Ruptura (MOR), Absorción de Agua (AA), Retracción Linear (RL_{Aq}). Las fases cristalinas presentes de los materiales de partida, así como de los materiales después del tratamiento térmico fueron determinadas por Difracción de rayos (DRX) método de polvos, mientras que su microestructura por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados han puesto de manifiesto que es posible utilizar este material como materia prima para la fabricación de ladrillos y tejas, los cuales presentaron buenas propiedades físico-mecánicas, superando las especificaciones de las Normas NBR 6113 y 6220 de la Asociación Brasileña de Normas Técnicas (ABNT) para la fabricación de materiales estructurales.

Palabras Claves: Lodo rojo, Residuo de bauxita, Extrusión, Materiales estructurales.

Abstract

At the present work was studied the influence of Red Mud additions in the concentration range of 45-65 % w/w on the physical-mechanical properties of ceramic materials made with extruded clay + red mud mixtures. All ceramics material obtained were thermal treated in temperature range of 750-1050 °C, with 1 h of dwell time, and their mechanical properties like: Flexural strength (MOR), Water Absorption, Linear shrinkage before and after firing was measure. The crystalline phases of the raw materials and sintered materials were analyzed by X ray Diffraction and the micro structure by Scanning Electron Microscope (SEM). The results pointed out that it is possible to produce heavy clay products like roof tile and clay bricks with physical-mechanics properties higher than the specifications of the Brazilian technical standard (ABNT) for heavy clay products.

Keywords: Red mud, Bauxite tailing, Extrusion, Heavy clay products.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades de algunas industrias del sector primario (Siderurgia, Metalurgia y producción de Aluminio Primario) vienen acompañadas de la producción de una gran cantidad de residuos, que en la mayoría de los casos son depositados en ambientes próximos a las fábricas, como consecuencia del elevado costo que representa su transporte, tratamiento, gestión y manipulación

adecuada. Estos residuos, en su mayoría, son agresivos y tóxicos al medio ambiente y pueden contaminar suelos y mantos freáticos si no son tratados antes de su almacenamiento [1].

En la producción de aluminio metálico (proceso Hall-Heroult) se utiliza la alúmina (Al₂O₃) como precursor de este metal. Por otro lado, el óxido de aluminio es obtenido mediante la calcinación del hidróxido de aluminio precipitado en el proceso

Bayer por digestión de la bauxita con soda cáustica a elevada temperatura y presión. Como subproducto de este proceso se obtiene un residuo insoluble altamente cáustico denominado lodo rojo (LR) o barro rojo (*Red Mud*). Debido a la alta alcalinidad que presenta el LR, (pH = 11,9-13,6) y a que la concentración en sólidos está entre 400-600 g/L, este material es clasificado de acuerdo con la norma NBR 10.004/2004 de la ASOCIACIÓN BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), como un residuo Clase I – peligroso de elevada corrosividad y reactividad [2].

Se estima que la producción mundial de este residuo alcanza 70 millones de toneladas por año [3], no obstante son escasas las informaciones sobre la producción nacional del LR de bauxita. Sin embargo, datos de la ASSOCIACIÓN BRASILEIRA DEL ALUMINIO (ABAL), indican que la producción de alúmina en el país alcanzó la suma de 6,66 millones de toneladas en el año 2006 [4,5]. A partir de estos datos y considerándose que por cada tonelada de alúmina producida son generados 0,5 toneladas de LR, es posible estimar la producción Brasileira en 3,33 millones de toneladas/año de éste residuo, el cual llega a alcanzar en la isla de São Luis, estado de Maranhão (Brasil) una cantidad de 820 mil ton/año [6].

Este material peligroso para el medio ambiente, puede ser utilizado como materia prima para la producción de materiales cerámicos, ya que en su composición están presentes fases amorfas y cristalinas como: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 en concentraciones variables, lo cual depende de la naturaleza de la bauxita de partida. La dificultad de procesamiento de este residuo se debe a las grandes cantidades producidas, lo que requiere usos a gran escala. La introducción del LR en procesos que consuman elevadas cantidades de materias primas, como es el caso de la producción de ladrillos, tejas, y bloques, es de gran interés, pues, les proporcionaría un valor añadido a este residuo, disminuiría el consumo de materias primas naturales tradicionales, además disminuiría el riesgo a la contaminación ambiental.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de adiciones de Lodo Rojo (LR) en concentraciones variables de 45, 50 y 65 % en peso, en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión de mezclas de LR y arcillas [7].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Aproximadamente 250 kg del residuo de LR con pH = 11,9 fueron recibidos en el laboratorio y sometidos a secado en horno de microondas doméstico modificado. Este procedimiento permitió obtener un material seco en tiempos relativamente cortos evitando así el contacto y su manipulación prolongada. El polvo seco fue procesado en molino eléctrico durante 5 min hasta llegar a obtener un material homogéneo y de granulometría fina, posteriormente una parte de la muestra fue utilizada para la caracterización del LR y el resto para la preparación de las mezclas y obtención de las probetas para las pruebas del proceso de extrusión.

Las mezclas para extrusión se prepararon con dos arcillas proporcionadas por empresas de la región, utilizadas en el procesamiento de materiales cerámicos tradicionales, las muestras fueron molidas, condicionadas y caracterizadas en laboratorio siguiendo los procedimientos y recomendaciones de Souza Santos [8].

Para la determinación granulométrica, se utilizaron 250 g de LR seco, los cuales fueron pasados por una malla o tamiz, para homogeneizar, posteriormente el material fue lavado sucesivamente con agua destilada hasta que el pH alcanzó el valor neutro de 7. La suspensión así obtenida a pH constante, fue pasada por mallas de los números 100, 200, 325 (serie Tyler) sucesivamente, después fueron sometidas a un proceso de secado a temperatura ambiente durante 72 h, para determinar posteriormente la masa retenida en cada malla.

La distribución del tamaño de partícula y/o aglomerado de las materias primas fue realizado por difracción a láser con el uso de un equipo MALVERN *Mastersizer S*.

La superficie específica (Se) fue determinada por absorción/desorción de N_2 líquido en la superficie de los sólidos de acuerdo con la técnica B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller), en un equipo QUANTACHROME INSTRUMENTS *Monosorb Surface Area Analyzer MS-13*.

El análisis químico del LR y de las arcillas fue realizado por diferentes métodos descritos a seguir: SiO_2 y pérdida por calcinación (PPC), por método gravimétrico o vía húmeda; Al_2O_3 por complexometría (EDTA); Fe_2O_3 total, TiO_2 por colorimetría y CaO, MgO, Na_2O e K_2O , fueron analizados por espectrometría de absorción atómica (AA).

Para la identificación de las fases minerales tanto en las materias primas, como en los materiales producidos por extrusión después del tratamiento térmico, fue utilizado un difractómetro de rayos-X método de polvos PANALYTICAL X'Pert PRO PW 3040/60, con goniómetro Theta/Theta, tubo de rayos-X cerámico de ánodo de Cu ($\text{CuK}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$). El detector utilizado fue del tipo RTMS, X'Celerator. Los registros fueron realizados en el intervalo de 5 a 70° (2θ), paso de $0,02^\circ$ (2θ), corriente 40 mA , voltaje de 40 kV con tiempo de adquisición de 5 s . Los difractogramas fueron tratados de modo digital con el paquete informático X'Pert HighScore ver. 2.1b, también de la PANALYTICAL. Para la identificación de las fases minerales fue utilizado el banco de datos PDF-ICDD (*Powder Diffraction File – International Center for Diffraction Data*).

La caracterización microestructural se realizó en secciones correspondientes a las fracturas frescas utilizando electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (MEB) ZEISS DSM-950 con una profundidad de campo de $500 \text{ \AA}$.

El comportamiento plástico del LR, las arcillas y de las mezclas de arcilla con LR en las proporciones de 45 , 50 e 65% -p, que de aquí en adelante se denominarán LRMSL-45, LRMSL-50 y LRMSL-65, respectivamente, estos fueron evaluados, mediante la determinación de los índices de Atterberg: Limite Plástico (LP), Limite Líquido (LL) e Índice de Plasticidad (IP), de acuerdo con las normas NBR-7180/84 [9], e NBR-6459 [10].

Para la extrusión de las pastas, las tres composiciones estudiadas fueron mezcladas con el agua necesaria (definida por el índice de plasticidad IP) en una mezcladora de laboratorio, para guardarlas posteriormente en sacos plásticos de polietileno durante 48 h para darle consistencia a las muestra antes de ser extruidas. Pasado este tiempo las mezclas fueron conformadas en una extrusora de laboratorio VERDÉS, para obtener probetas rectangulares de dimensiones $10 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}$ las cuales fueron secadas a 110°C en estufa con circulación forzada de aire durante 24 horas .

Para el estudio de las características físico-mecánicas, ocho probetas para cada temperatura por composición fueron tratadas térmicamente en atmósfera oxidante a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en un horno eléctrico NABERTHERM a las temperaturas de 750 , 850 , 950 e 1.050°C , con tiempo de cocción de 1 h . Después del

tratamiento térmico fueron medidas las siguientes propiedades cerámicas: Módulo de ruptura en tres puntos (MOR), utilizándose una máquina de ensayos universal de laboratorio TIRA GMBH TIRAtest 2705, de acuerdo con la norma NBR-6113/97 [11] de la ABNT. Absorción de Agua (AA); Retracción Lineal antes y después del tratamiento térmico (R_{Lsec} y R_L) de acuerdo con la norma NBR 6220/97 da ABNT [12].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las Materias Primas

La composición química de las materias primas se presenta en la Tabla 1. Se puede observar que los óxidos mayoritarios presentes en las materias primas son: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O e TiO_2 .

Tabla 1: Composición química de las materias primas lodo rojo (LR) y arcillas.

Determinación	% en peso		
	LR	ARC-1	ARC-2
SiO_2	14,37	51,10	72,69
Al_2O_3	20,77	29,03	13,88
Fe_2O_3	31,22	2,85	3,77
TiO_2	4,55	2,11	0,93
Na_2O	9,87	1,06	1,76
K_2O	0,20	0,26	1,07
CaO	2,49	0,12	1,02
MgO	3,92	0,47	1,16
PCC	12,61	13,00	3,72

La Tabla 2 muestra el resultado de la caracterización mineralógica de las fases presentes en las materias primas realizado por difracción de rayos X. Se observa en el LR la presencia de hematita, gibbsita y cuarzo como fases minerales mayoritarias y anatasa, goetita, chantalita y sodalita como fases minerales minoritarias. Este resultado pone de manifiesto la compleja composición mineralógica que presenta el LR.

Las arcillas presentan una composición mineralógica característica de arcillas caoliníticas, con la presencia de cuarzo, pequeñas cantidades de illita y Fe_2O_3 en la forma de hematita que se confirma en el análisis químico.

Tabla 2: Composición mineralógica de las materias primas: Lodo rojo (LR) y arcillas (ARC-1 y 2).

Fase mineral	LR	ARC-1	ARC-2
Caolinita	---	+++	+++
Illita	---	+	+
Hematita	+++	+	+
Goetita	+	---	---
Gibbsita	++	---	---
Anatasa	+	---	---
Cuarzo	++	+	++
Feldespatos	---	+	+
Sodalita	+	---	---
Chantalita	+	---	---

La determinación de la granulometría y las características de plasticidad de las materias primas se recogen en la Tabla 3. En la tabla se observa que el LR presenta una elevada superficie específica del orden $12,96 \text{ m}^2/\text{g}$. El índice de plasticidad (IP) medido fue de 8 % lo que indica que se trata de una materia prima no recomendada para extrusión. Los elevados valores de D_{10} ($7,50 \text{ }\mu\text{m}$), D_{50} ($59,80 \text{ }\mu\text{m}$) y D_{90} ($169,40 \text{ }\mu\text{m}$) obtenidos por difracción a láser, indican el estado de aglomeración del material. En cuanto al residuo retenido en la malla 325 mesh ($45 \text{ }\mu\text{m}$) es cero.

Tabla 3: Determinación granulométrica y de plasticidad de las materias primas.

Medida	LR	ARC-1	ARC-2
$D_{10} (\text{ }\mu\text{m})$	7,50	2,22	2,76
$D_{50} (\text{ }\mu\text{m})$	59,80	13,83	26,52
$D_{90} (\text{ }\mu\text{m})$	169,40	48,30	184,22
LL (%)	25,60	58,85	44,70
LP (%)	17,59	28,75	27,41
IP (%)	8,01	28,10	17,29
% Ret. # 325 ($45 \text{ }\mu\text{m}$)	0,00	2,42	34,56
Se (m^2/g) (B.E.T.)	12,96	Nd.	Nd.

Las arcillas utilizadas presentan comportamiento plástico diferente. Se puede observar en la Tabla 3 que la arcilla ARC-1, presenta un IP de 28,10 %, mientras que la arcilla ARC-2 un IP de 17,29 %, esta diferencia se explica tomando en cuenta el valor del residuo retenido en la malla 325 mesh de la arcilla

ARC-2 (34,56 %), constituido esencialmente por cuarzo. Un análisis de los diámetros D_{10} , D_{50} , D_{90} para ambas arcillas muestra que la arcilla ARC-1 presenta un tamaño de partícula/aglomerado mas fino que la arcilla ARC-2. Los resultados de la Tabla 3, ponen de manifiesto la necesidad de combinar estas materias primas en proporciones adecuadas para obtenerse una pasta con plasticidad idónea para el proceso de conformado por extrusión.

3.2 Extrusión de las Pastas

Con la finalidad de obtener una pasta adecuada para extrusión, de acuerdo a sus características descritas en el apartado anterior, las materias primas fueron combinadas tomando en cuenta el diagrama de Winkler [13], después de esta combinación, la plasticidad fue determinada nuevamente. Es importante observar, que el LP está relacionado con la cantidad de agua necesaria para que una arcilla alcance una consistencia plástica ideal para ser conformada por extrusión, mientras que el índice de plasticidad (IP) indica el intervalo de consistencia plástica de una materia-prima arcillosa.

La Tabla 4 muestra el resultado de la determinación de los límites de Atterberg para las diferentes pastas constituidas por LR en concentraciones de 45, 50 e 65 % en peso.

Tabla 4: Límite de Atterberg de las mezclas LRAMSL.

Medida	% en peso de LR en la mezcla		
	45	50	65
LL (%)	47,0	45,0	37,2
LP (%)	29,36	28,85	27,71
IP (%)	17,64	16,15	9,49

Este resultado muestra que las pastas LRAMSL-45, LRAMSL-50, presentan valores de LP e IP adecuados para extrusión, mientras que la pasta LRAMSL-65 presenta un valor bajo de IP, que puede ser explicado tomando en cuenta la baja plasticidad que presenta el LR y su elevada concentración en la misma.

La Figura 1 muestra los materiales (en verde) obtenidos por extrusión de las mezclas. En función de los resultados se puede afirmar que las mezclas LRAMSL-45 y LRAMSL-50 presentaron un buen comportamiento de flujo durante el proceso de extrusión, mientras que la pasta LRAMSL-65, como era de esperarse, presentó dificultades de extrusión y de ajuste del agua de amasado.



Figura 1. Probetas en verde extruidas de mezclas de LR y arcillas.

3.3 Propiedades Cerámicas de las Pastas

La calidad de los productos cerámicos estructurales está directamente asociada a las propiedades tecnológicas de: porosidad, capacidad de absorber agua y resistencia mecánica.

En la Tabla 5 se muestran los valores mínimos para el módulo de ruptura (MOR) y absorción de agua máxima (AA) recomendados por *Sousa Santos* para masas cerámicas ensayadas en laboratorio las cuales serán usadas para la fabricación de materiales cerámicos tradicionales o estructurales, secos a 110 °C durante 24 h y después de ser tratados térmicamente a 950 °C durante 3 h de cocción.

Tabla 5: Especificaciones del módulo de ruptura (MOR) mínimo y de la máxima absorción de agua (AA) para materiales cerámicos estructurales ensayados a nivel laboratorio.

Tipo de Material	MOR (MPa)		AA (%)
	110 °C	950 °C	
Ladrillo macizo	1,5	2,0	3,8
Ladrillo hueco	2,5	5,5	25
Teja	3,0	6,5	20

Se ha observado que los materiales obtenidos en el proceso de extrusión presentaron: buena apariencia, ausencia de grietas, defectos y fáciles de manipular. Sin embargo, con la finalidad de confirmar estas observaciones, fue determinado el módulo de

ruptura en verde (MOR) de las probetas después de ser secadas a 110 °C durante 24 h, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2.

Es fácil deducir a partir de la Figura 2 que a medida que aumenta el contenido de LR en la composición, el MOR en verde disminuye, este efecto que puede ser atribuido a la disminución del índice de plasticidad de las mezclas (Tabla 4) a medida que aumenta el contenido de LR en la pasta, aunque los valores obtenidos superan los establecidos por las especificaciones (Tabla 5) para materiales estructurales en verde, siendo la retracción lineal de secado inferior a 4,5 %.

Las propiedades cerámicas después del tratamiento térmico de las pastas a las temperaturas de 750, 850, 950 e 1.050 °C/1 h, son presentadas en la Figura 3.

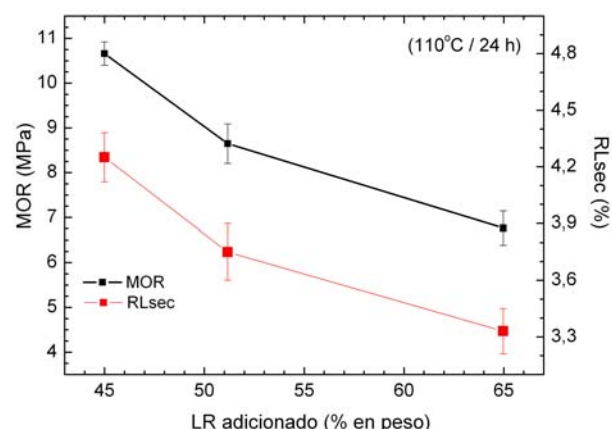


Figura 2. Módulo de ruptura y retracción lineal vs. contenido de LR, determinado en probetas de mezclas de LR y arcillas, extruidas en verde y secadas a 110°C por/24 h.

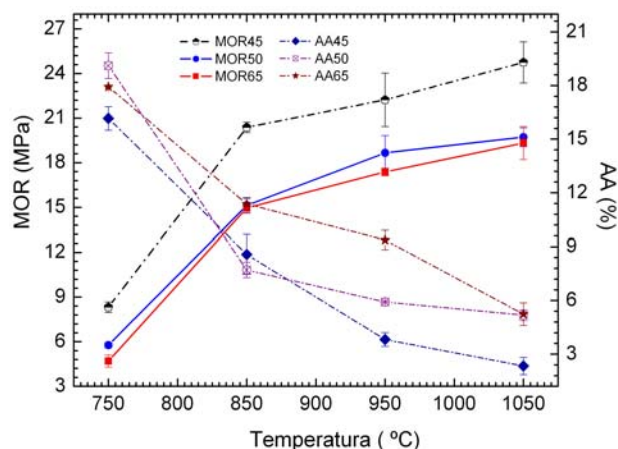


Figura 3. Módulo de ruptura y absorción de agua vs. temperatura determinados después de tratamiento térmico a 750, 850, 950 y 1.050°C de probetas extruidas de mezclas de arcillas con 45, 50 y 65% peso de LR.

Se puede observar claramente en la Figura 3, que el MOR de las piezas obtenidas disminuye con el aumento de la concentración de LR. Este comportamiento también ha sido observado por De Aza *et al.* [14] y Sglavo *et al.* [15], que lo atribuyen a la baja reactividad que presenta el LR en el intervalo de temperatura de 750-950 °C [14] lo que hace que el material se comporte como material inerte (Chamota) en ese intervalo de temperatura, disminuyendo así la resistencia mecánica de las piezas a medida que aumenta su concentración en la pasta.

En la misma Figura 3 se observa que a medida que ocurre un aumento de la temperatura se da un significativo incremento en las propiedades mecánicas pasando el MOR de valores que oscila entre 4-9 MPa a 750 °C, a valores entre 18-24 MPa a 1.050 °C. Un análisis de la AA en la misma figura muestra que esta propiedad varía de 21-24 % a 750 °C hasta alcanzar valores entre 2-6 % a 1.050 °C, lo que pone de manifiesto el aumento significativo de la sinterización de las piezas a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento durante la sinterización puede ser atribuido a la elevada concentración de alcalinos (Na_2O y K_2O) presentes en la pasta que actúan como fundentes promoviendo la formación de fase líquida a bajas temperaturas. Para confirmar esta hipótesis fue realizado el análisis por DRX de una pieza con concentración 50% en peso de LR sinterizada a 1.050 °C por 1 h de reacción, cuyo difractograma se muestra en la Figura 4. Se observa en la Figura 4 que las fases minerales dominantes en el material son la hematita y una serie de feldespatoideos como es el caso de los plagioclasios y los clinopiroxenos, los cuales actúan como fundentes en la masa.

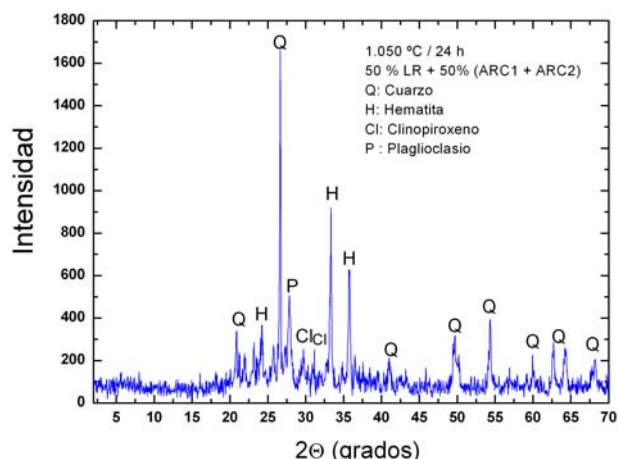


Figura 4. Difracción de rayos X de una pieza con 50 % de LR tratada térmicamente a 1050°C por 1h de reacción.

Es importante observar que estos valores son superiores a los establecidos en la Tabla V y en las normas NBR: 15270:1[16], 15270:2[17] y 15270:3[18].

Finalmente, el análisis de la microestructura de los materiales sinterizados en este estudio realizado sobre la fractura fresca de una pieza extruida y tratada térmicamente a 950 °C por 1 h se muestra en la Figura 5. A bajos aumentos (figura 5-a), se observa la presencia de gran cantidad de poros de tamaño inferior a 10 μm , formados probablemente por los gases descompuestos durante las diferentes etapas del tratamiento térmico. A mayores aumentos (Figura 5-b), se observa una mayor cantidad de poros de tamaño inferior a 2 μm con cuellos interconectados. En ambas figuras se observa la formación de fase líquida en cantidad insuficiente

LRAMSL (1:1) 950 °C / 1 h

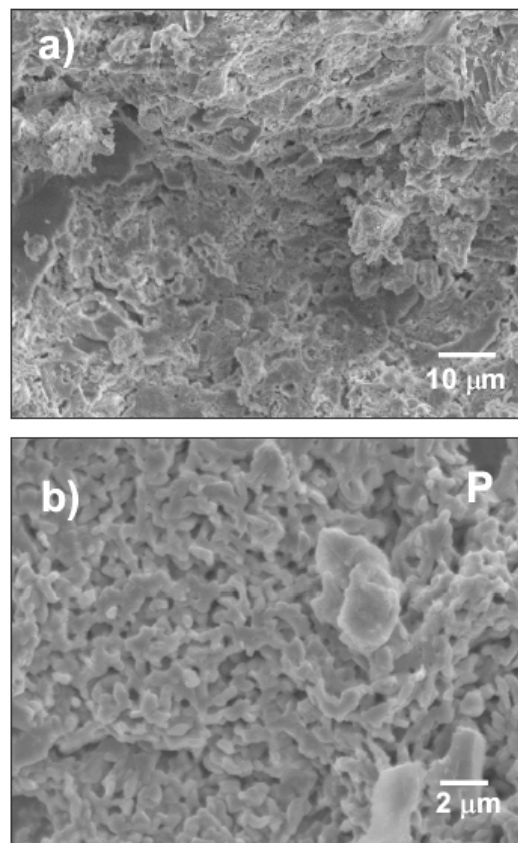


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de electrones secundarios de probeta extruida y tratada térmicamente a 950°C/por 1 h de la mezcla de 50% de LR y 50% de mezclas de arcillas: a) Fractura fresca a 1.000 X ; b) Fractura fresca a 4.000 X.

para cerrar los poros, sin embargo, a medida que la temperatura aumenta esta fase se debe formar en mayor cantidad lo que explica el aumento considerable de la resistencia mecánica de las piezas a 1.050 °C cuando son comparadas con las mismas tratadas a 750 °C.

4. CONCLUSIONES

- Se ha estudiado la incorporación de un LR, residuo de bauxita, en la producción de materiales estructurales por extrusión.
- Los resultados muestran que es posible producir materiales como: ladrillos huecos, ladrillos macizos y tejas, con mezclas de arcilla y lodo rojo en el intervalo de concentración de 45-65 %-p, con buenas propiedades mecánicas, en el intervalo de temperatura de 750-1050 °C.
- Los datos de caracterización de los materiales obtenidos muestran que las propiedades mecánicas disminuyen a medida que aumenta la concentración de LR en la mezcla.
- Todos los materiales obtenidos por extrusión de mezclas de arcillas y LR en el intervalo de concentraciones de 45-65 %-p, presentan propiedades cerámicas superiores a las establecidas en las normas brasileiras para la producción de materiales estructurales.

5. AGRADECIMIENTOS

A la FUNDACIÓN DE APOIO À PESQUISA DO ESTADO DO MARANHÃO (FAPEMA) de Brasil. Al Instituto de Cerâmica y Vidrio del CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) de España.

6. REFERENCIAS

- [1] Galdino LG, *Aproveitamento da Lama Vermelha, um Resíduo da Indústria do Alumínio, na Obtenção de Materiais Cerâmicos por Extrusão*. Tesis M.Sc. São Luis (Brasil): Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 2008.
- [2] Norma NBR 10004/04: *Resíduos Sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 2004.
- [3] Hind AR, Bhargava SK, Grocott SC, *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Asp.* 1999; **146** (1-3): 359-374.
- [4] Thakur RS, Sant BR, *J. Sci. Industr. Res.* 1974; **33** (1): 403-416.
- [5] Glenister D, Smirk D, Piskersgil G, “Bauxite Residue – Development of a Resource”. En: *Proceedings del An International Bauxite Tailings Workshop*. Perth (Australia): Australian Bauxite and Alumina Producers, 1992, p. 301-308.
- [6] *ABAL Indústria: Estatísticas*. São Paulo (Brasil): Associação Brasileira do Alumínio ABAL. [En línea] 2008 [citado 17-Feb-2008]. Disponible en la web: <<http://www.abal.org.br/industria/>>.
- [7] Perez RGA, Guitián RF, De Aza PS, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 1999; **38** (3): 220.
- [8] Santos OS, *Ciência e Tecnologia das Argilas*, 2da Ed. São Paulo (Brasil): Edgard Blücher, 1989, 1: 499.
- [9] Norma NBR 7180/84: *Determinação do Limite de Plasticidade*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 1984.
- [10] Norma NBR 6459/84: *Solo - Determinação do Limite de Liquidez*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 1984.
- [11] NBR 6113/97: *Materiais Refratários Densos Conformados - Determinação da Resistência à Flexão à Temperatura Ambiente*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 1997.
- [12] Norma NBR: *Determinação da Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 1997.
- [13] Pracidelli S, Melchiades FG, *Cerâmica Industrial* 1997; **2** (1/2): 31-36.
- [14] Perez Rodriguez GA, Gutian Rivera F, De Aza PS, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid.* 1999; **38** (2): 220-226.
- [15] Sglavo VM, Campostrini R, Maurina S, Carturan G, Monagheddu M, Budroni G, Cocco G, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000; **20** (3): 235-244.
- [16] Norma NBR 15270:1/05: *Componentes Cerâmicos - Parte 1: Blocos Cerâmicos para Alvenaria de Vedação - Terminologia e Requisitos*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 2005.

- [17] Norma NBR 15270:2/05: *Componentes Cerâmicos - Parte 2: Blocos Cerâmicos para Alvenaria Estrutural - Terminologia e Requisitos*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 2005.
- [18] Norma NBR 15270:3/05: *Componentes Cerâmicos - Parte 3: Blocos Cerâmicos para Alvenaria Estrutural e de Vedação - Métodos de Ensaio*. Rio de Janeiro (Brasil): Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 2005.

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS SOBRE LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS INHIBIDORAS DE CORROSIÓN

Mariangela Almeida ¹, Nathalie Ochoa ^{1*}, Nadine Pébère ², Alberto Alborno ³, Joaquín L. Brito ³

1: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), UMR CNRS 5085, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 04, France.

3: Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Carretera Panamericana Km 11, Altos de Pipe, Estado Miranda, Venezuela.

* E-mail: nochoa@usb.ve

Recibido: 19-Feb-2009; Revisado: 03-Jun-2009; Aceptado: 09-Jul-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

Resumen

Se evaluó el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la inhibición de la corrosión de un acero al carbono en una solución de 200 mg/L de NaCl en presencia de aminas grasas (AG) y de sales de ácido fosfonocarboxílico (SAFC). Estas especies son empleadas como inhibidores de corrosión en circuitos de enfriamiento; su principal ventaja es su ausencia de toxicidad y su biodegradabilidad. El estudio se abordó utilizando cronopotenciometría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopia de fotoelectrones (XPS). Las mediciones electroquímicas revelaron que el mecanismo de inhibición de las AG es poco afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Por el contrario, en presencia de SAFC, la formación de la película inhibidora es fuertemente afectada por la velocidad de rotación del electrodo. Los resultados obtenidos por XPS demuestran que el incremento en la velocidad de rotación favorece la formación de un complejo insoluble entre las moléculas de SAFC y los cationes ferrosos. Por otra parte, a partir de los diagramas de impedancia obtenidos en presencia de SAFC para diferentes tiempos de inmersión, se obtuvo que los valores de resistencia de polarización permanecieron constantes y elevados cuando la película inhibidora se formó a altas velocidades de rotación.

Palabras Claves: *Inhibidores de corrosión, Condiciones hidrodinámicas, Espectroscopia de impedancia electroquímica.*

Abstract

In the present work, the effect of flow on the formation of inhibitive films on carbon steel was investigated in a 200 mg/L NaCl solution in the presence of fatty amines (FA) and phosphonocarboxylic acid salts (PCAS). These compounds are used as corrosion inhibitors in cooling water systems and their principal advantages are the absence of toxicity and their biodegradability. The study was carried out using chronopotentiometric curves, electrochemical impedance spectroscopy and photoelectron spectroscopy (XPS). Electrochemical measurements revealed that the inhibition mechanism in the presence of FA was slightly affected by the hydrodynamic conditions; in contrast, the effect of the electrode rotation rate was significant in the presence of PCAS. XPS analysis showed that the formation of a chelate between the PCAS molecules and the iron cations was enhanced by the increase of the rotation rate. Impedance diagrams were also obtained to investigate the influence of the immersion time on the inhibitive properties of films formed at different electrode rotation rates in the presence of PCAS. The polarisation resistance values remained high and constant when the inhibitive layer is formed at the higher rotation rates.

Keywords: *Corrosion inhibitors, Flow conditions, Electrochemical impedance spectroscopy.*

1. INTRODUCCIÓN

Los circuitos de enfriamiento presentan con frecuencia problemas de corrosión debido a la utilización de aguas naturales como fluido térmico. Estos problemas pueden provocar pérdidas económicas importantes las cuales están principalmente asociadas a la pérdida de material

metálico, a la formación de incrustaciones y/o a la proliferación de bacterias y microorganismos en las aguas. A fin de minimizar estos inconvenientes, las aguas naturales utilizadas en los circuitos de enfriamiento son tratadas con formulaciones inhibidoras con propiedades anticorrosión, antiincrustantes y biocidas. Actualmente, el

desarrollo de estas formulaciones exige el uso de compuestos inhibidores eficaces, no tóxicos para el ser humano, económicamente rentables y en la medida de lo posible, biodegradables.

Bajo este contexto, se han venido realizando una serie de trabajos [1-6] con la finalidad de estudiar la inhibición de la corrosión de un acero al carbono en una solución de 200 mg/L de NaCl en presencia de una mezcla inhibidora multicomponente compuesta principalmente por aminas grasas (AG) y sales de ácido fosfonocarboxílico (SAFC). En una primera fase del estudio, se encontró que las AG actúan como un inhibidor mixto, mientras que las SAFC actúan como un inhibidor anódico. Al optimizar las concentraciones de cada compuesto en la formulación, se alcanzó un máximo de eficiencia utilizando la mezcla 50 mg/L de AG + 200 mg/L de SAFC [1,2]. Dicha formulación fue objeto de la deposición de una patente internacional [3]. Para estas concentraciones, se evidenció un efecto sinérgico. Los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica mostraron que la adsorción de las SAFC es favorecida por la presencia de las AG en solución. Análisis de superficie realizados mediante XPS revelaron que la película protectora está compuesta por una mezcla de óxidos/hidróxidos de hierro a la cual se incorporan las moléculas inhibidoras. En efecto, un complejo insoluble se forma entre el grupo carboxilato presente en las SAFC y los cationes ferrosos el cual sella los poros y defectos de la película de productos de corrosión aumentando las propiedades protectoras de la película inhibidora formada sobre la superficie metálica [1,2].

Más recientemente, el estudio se continuó con el fin de comprender el mecanismo de acción de la mezcla inhibidora previamente optimizada [5,6]. El conjunto de resultados obtenidos reveló que las propiedades protectoras de la película inhibidora son fuertemente afectadas por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Contrariamente a lo esperado, las propiedades protectoras del film inhibidor se refuerzan cuando éste se forma a elevadas velocidades de rotación. Según nuestro conocimiento, un solo reporte con un resultado similar ha sido publicado recientemente por Bommersbach *et al.* [7,8] al estudiar el mecanismo de inhibición de una amina terciaria y un ácido carboxílico.

El presente trabajo de investigación es una extensión de los estudios anteriores. El mismo tiene como

objeto profundizar en la comprensión de la influencia de la hidrodinámica sobre las propiedades protectoras del film inhibidor. Para ello, se evaluó la influencia de la velocidad de rotación sobre el mecanismo de inhibición de cada uno de los compuestos a las concentraciones previamente optimizadas: 50 mg/L de AG y 200 mg/L de SAFC. De esta manera, se pretende determinar si el efecto de la hidrodinámica está íntimamente ligado a la sinergia de la mezcla o es producido separadamente por alguno de los componentes de la formulación inhibidora.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se empleó como electrodo de trabajo (ET) una barra cilíndrica de acero al carbono XC35 de 1 cm² de diámetro. Su composición química expresada como porcentaje en peso es la siguiente: 0.35 C, 0.65 Mn, 0.25 Si, 0.035 P, 0.035 S y balance Fe. La microestructura del acero es ferrítico-perlítica con algunas inclusiones de MnS. La pared del cilindro fue recubierta con un polímero termo-encogible a fin de exponer exclusivamente la sección transversal del ET al medio corrosivo. Previamente a la realización de los ensayos electroquímicos, la superficie del ET fue desbastada empleando papeles de SiC de diferentes granulometrías hasta llegar a 1200 grid, se limpió la superficie con agua destilada y acetona y se secó con aire caliente. Un electrodo de calomelano saturado (ECS) y una malla cilíndrica de platino fueron empleados como electrodo de referencia y contra-electrodo, respectivamente.

El medio corrosivo de referencia consistió de una solución de cloruro de sodio, 200 mg/L, en contacto con aire. Los inhibidores utilizados en el estudio fueron una amina grasa (AG) y una sal de ácido fosfonocarboxílico (SAFC). La estructura química de los compuestos se presenta en la Figura 1. El pH de la solución de cloruro de sodio es de 5,5; cuando los inhibidores son agregados a la solución, el pH de la misma se ubica entre 8 y 10 dependiendo del compuesto utilizado. A fin de comparar los resultados obtenidos en ausencia y en presencia de inhibidor, el pH de la solución de referencia se modificó a 10 utilizando NaOH.

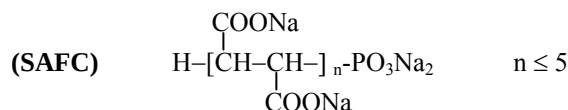
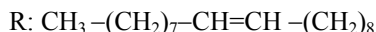
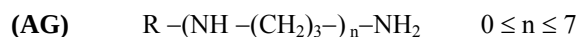


Figura 1. Estructura química de las moléculas inhibidoras.

2.2 Experimentos Electroquímicos

La caracterización electroquímica del sistema se realizó mediante cronopotenciometría y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se utilizó un electrodo de disco rotatorio a fin de controlar la hidrodinámica del sistema. El equipo empleado para realizar las mediciones electroquímicas fue un potenciostato/galvanostato GAMRY *DHCl*. Las mediciones de impedancia electroquímica fueron realizadas bajo control potenciostático en un rango de frecuencias comprendido entre 100 kHz y 7 MHz registrándose 6 puntos por década. La amplitud de la señal de excitación se fijó en 8 mV. Las mediciones electroquímicas se realizaron al menos por triplicado, con el objeto de verificar la reproducibilidad de los resultados.

2.3 Análisis de Superficie

La composición química de la película inhibidora se estudió mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS) utilizando un espectrómetro VG *Escalab 220i-XL*. Las probetas a ser analizadas se obtuvieron cortando discos de aproximadamente 3 mm de espesor a partir de la barra metálica, los cuales fueron pegados a la base del ET para ser sometidas a los ensayos de corrosión. Posteriormente, estas fueron removidas de la solución, enjuagadas con agua destilada, secadas con aire caliente e introducidas mediante la cámara de ingreso rápido del instrumento a la cámara de análisis, bajo condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-10}$ torr). Los discos fueron irradiados con una fuente no monocromática de rayos X MgK_{α} , de 300 W de potencia. Las mediciones fueron realizadas utilizando un ángulo de incidencia de 90° . Después de sustraer el ruido de fondo, se llevó a cabo la deconvolución de los picos utilizando el programa *XPSPEAK* ver. 4.1. Las energías de enlace fueron corregidas de los posibles efectos de carga mediante

el software *XPSGRAPH102* refiriendo al pico del C1s a 284,5 eV. La composición química de la película inhibidora fue evaluada analizando los picos **Fe 2p_{3/2}** y **O 1s**. No se reportó la señal **P 2p** ya que para todas las velocidades evaluadas, la misma se confundió con el ruido de base.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de las Condiciones Hidrodinámicas sobre el Mecanismo de Inhibición de la AG

La Figura 1 muestra la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) en presencia de 50 mg/L de AG para diferentes velocidades de rotación. Estos resultados son comparados con aquellos obtenidos en ausencia de inhibidor a una velocidad de 2000 rpm. Se seleccionó esta velocidad ya que en ausencia de inhibidor, la disolución del metal aumenta con la velocidad de rotación, en efecto, para estas condiciones, el proceso de corrosión está bajo control difusional [9]. Así, 2000 rpm se corresponde con una condición límite de evaluación. Cabe mencionar que en el rango de velocidades de rotación evaluadas el régimen de flujo es laminar [10].

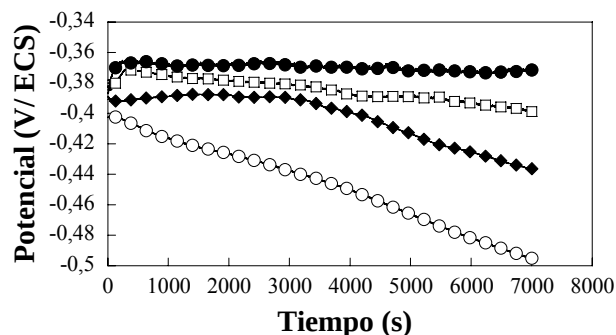


Figura 1. Evolución del E_{corr} en función del tiempo de inmersión en presencia de 50 mg/L de AG para diferentes velocidades de rotación: (♦) 100 rpm, (□) 1000 rpm, (●) 2000 rpm y en la solución de referencia (○) a 2000 rpm.

En presencia de AG, el potencial de corrosión es más anódico que aquel obtenido en la solución de referencia. Además, a medida que aumenta la velocidad de rotación, éste se desplaza hacia valores más positivos estabilizándose con mayor facilidad (Tabla 1). Por su parte, en ausencia de inhibidor, el potencial de corrosión se desplaza constantemente hacia valores catódicos indicando una constante disolución del metal en el medio corrosivo [9]. En la Figura 2 se muestran los diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de

AG luego de 2 h de inmersión. Estos son comparados con aquel obtenido en ausencia de inhibidor a 2000 rpm (Figura 3).

Tabla 1. Potenciales de corrosión del acero al carbono luego de 2 h de inmersión en presencia de AG.

Solución	Ω (rpm)	E_{corr} (mV/ECS)
Referencia	2000	-495 ± 10
	100	-449 ± 12
50 mg/L de AG	1000	-430 ± 31
	2000	-377 ± 6

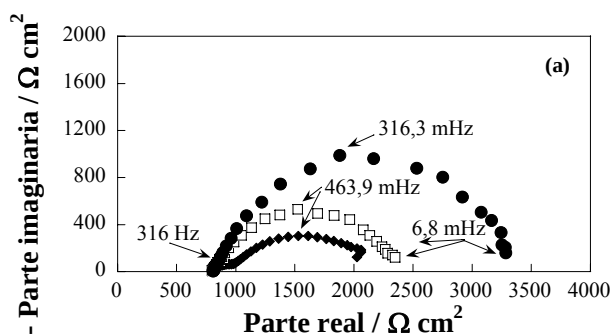


Figura 2. Diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de 50 mg/L de AG luego de 2 horas de inmersión para diferentes velocidades de rotación: (♦) 100 rpm, (□) 1000 rpm y (●) 2000 rpm.

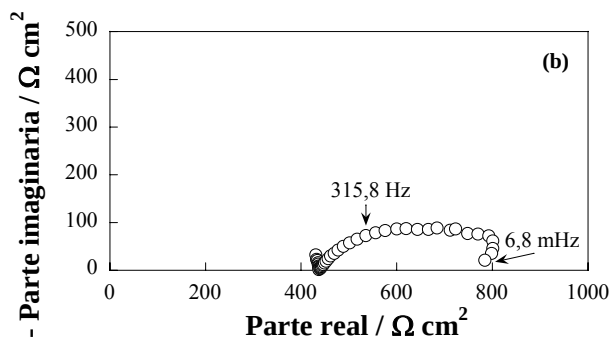


Figura 3. Diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en ausencia de inhibidor a 2000 rpm.

La Tabla 2 muestra los parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia: R_p corresponde a la resistencia de polarización, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal, y C_i corresponde a la capacitancia interfacial. El valor de R_p fue obtenido extrapolando el diagrama de impedancia sobre el eje de los reales. El valor de C_i se calculó utilizando la ecuación:

$$C_i = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_p} \quad (1)$$

donde $f_{\max}$ es el valor de frecuencia para el cual la parte imaginaria de la impedancia es máxima y R_p es la resistencia de transferencia de carga en los poros y/o defectos de la película inhibidora.

Tabla 2. Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia presentados en la figura 3.

Solución	Ω (rpm)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_i ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Referencia	2000	350	800
	100	1300	264
50 mg/L de AG	1000	1700	202
	2000	2500	201

Comparando los resultados presentados en la Figura 3, se observa que los diagramas de impedancia obtenidos en presencia de AG son de mayor tamaño que aquel obtenido en la solución de referencia. Además, la forma de los diagramas depende de la velocidad de rotación: un sólo bucle capacitivo es observado para 1000 y 2000 rpm mientras que dos constantes de tiempo son obtenidas para 100 rpm. En este caso, el bucle obtenido a altas frecuencias se atribuye a la formación de una película de productos de corrosión poco protectora a la cual se incorporan las moléculas inhibidoras (Figura 4a) [1,9]. El bucle de baja frecuencia se atribuye a la resistencia de transferencia de carga en los poros y/o defectos de la película de productos de corrosión [2,7,9,11].

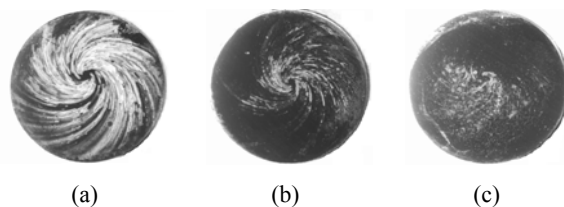


Figura 4. Superficie del electrodo de trabajo luego de 2 horas de inmersión en presencia de 50 mg/L de AG para diferentes velocidades de rotación: (a) 100 rpm, (b) 1000 rpm y (c) 2000 rpm.

Cabe destacar que para una misma concentración de AG (50 mg/L), el incremento en la velocidad de rotación produce un aumento de R_p y una disminución de los valores de C_i (Tabla 2). En este sentido, la variación de la capacitancia puede ser interpretada como una medida de la porosidad de la

película inhibidora [2,7, 10, 12]. Este resultado, sugiere que un aumento en la velocidad de rotación favorece la adsorción de las AG sobre la superficie del metal en acuerdo con el ennoblecimiento y la estabilización del potencial de corrosión obtenido a partir de las curvas cronopotenciométricas y el estado superficial de los electrodos luego de 2 horas de inmersión. En ausencia de inhibidor, el bajo valor de R_p y el alto valor de C_i son consecuencia de la importante corrosión que sufre el acero al carbono durante las 2 h de inmersión en la solución 200 mg/L de NaCl [9-14].

3.2 Efecto de las Condiciones Hidrodinámicas sobre el Mecanismo de Inhibición de las SAFC

La Figura 5 presenta la evolución del potencial de corrosión en presencia de 200 mg/L de SAFC para las velocidades de rotación evaluadas: 100, 1000 y 2000 rpm. Al igual que en el caso anterior, los resultados son comparados con aquellos obtenidos en ausencia de inhibidor para una velocidad de rotación de 2000 rpm.

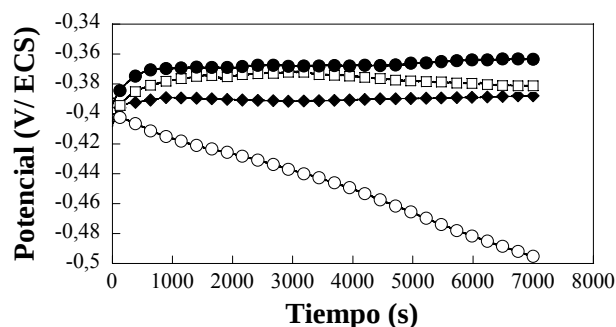


Figura 5. Evolución del E_{corr} en función del tiempo de inmersión en presencia de 200 mg/L de SAFC para diferentes velocidades de rotación: (♦) 100 rpm, (□) 1000 rpm, (●) 2000 rpm y en la solución de referencia (○) a 2000 rpm.

La variación del E_{corr} es similar a la obtenida en presencia de AG; sin embargo, en presencia de SAFC, los valores de E_{corr} son ligeramente más anódicos independientemente de la velocidad de rotación (Tabla 3). Este resultado está en concordancia con el carácter anódico de este compuesto [1,2].

La Figura 6 presenta los diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión luego de 2 h de inmersión en la solución que contiene 200 mg/L de SAFC para diferentes velocidades de rotación. Se observa que los mismos están constituidos por un

sólo bucle capacitivo el cual incrementa de tamaño a medida que aumenta la velocidad de rotación. Cabe destacar que en presencia de SAFC los valores de R_p son al menos 10 veces más grandes que aquellos obtenidos en presencia de AG (Tabla 4). En efecto, la superficie metálica permanece brillante luego de 2 horas de inmersión independientemente de la velocidad de rotación como se aprecia en la Figura 7, donde se muestra un de la superficie obtenida; en este caso, para una velocidad de rotación de 1000 rpm. Este resultado sugiere que la película inhibidora formada en presencia de SAFC es más compacta y protectora que aquella formada en presencia de AG.

Tabla 3. Potenciales de corrosión del acero al carbono obtenidos luego de 2 h de inmersión en presencia de SAFC.

Solución	Ω (rpm)	E_{corr} (mV/ECS)
Referencia	2000	-495 ± 10
	100	-386 ± 1
200 mg/L de SAFC	1000	-381 ± 1
	2000	-356 ± 7

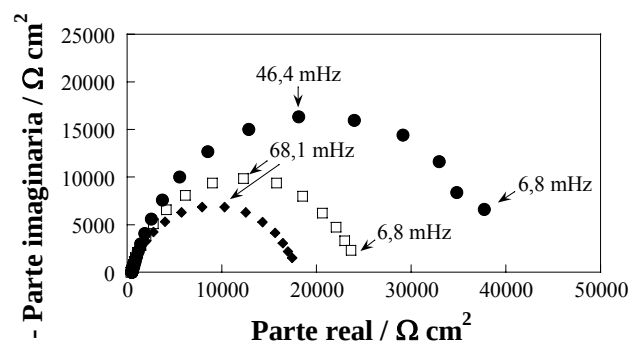
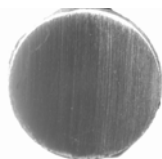


Figura 6. Diagramas de impedancia obtenidos en presencia de 200 mg/L de SAFC luego de 2 horas de inmersión al E_{corr} para diferentes velocidades de rotación: (♦) 100 rpm, (□) 1000 rpm y (●) 2000 rpm.

Estudios anteriores demuestran que para alcanzar cierto nivel de protección en presencia de SAFC es necesario utilizar dosis relativamente elevadas. En caso contrario, el carácter anódico de este compuesto estimula la corrosión por picadura [1].

Tabla 4. Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia presentados en la figura 6.

Solución	Ω (rpm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_i ($\mu F.cm^{-2}$)
Referencia	2000	350	800
	100	17475	134
200 mg/L de SAFC	1000	23550	100
	2000	37500	92

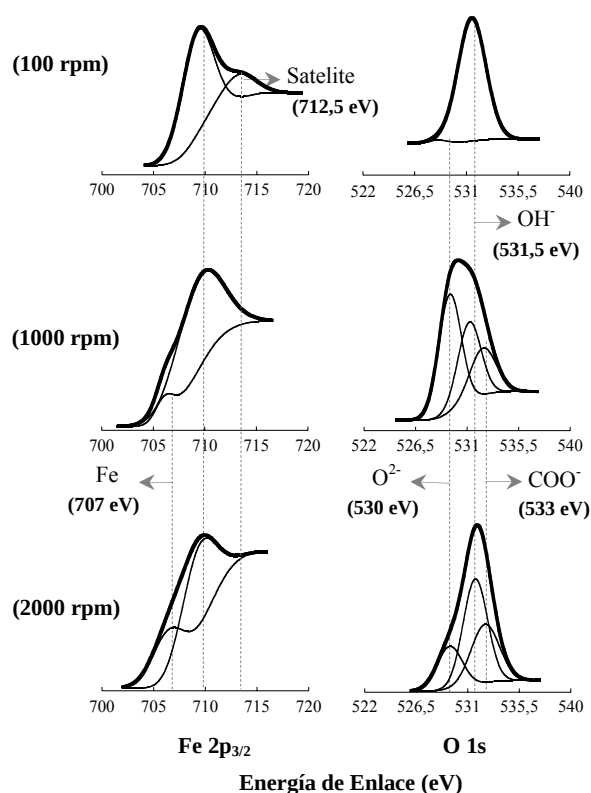
**Figura 7.** Superficie del electrodo de trabajo luego de 2 horas de inmersión en presencia de 200 mg/L de SAFC para una velocidad de rotación de 1000 rpm.

3.3 Caracterización de la película inhibidora formada sobre la superficie del acero en presencia de SAFC

La Figura 8 muestra los espectros XPS en las regiones **Fe 2p_{3/2}** y **O 1s**, obtenidos sobre las películas inhibidoras formadas en presencia de SAFC. Independientemente de la velocidad de rotación, el espectro del Fe 2p está constituido por un pico alrededor de 710 eV, atribuido a una mezcla de óxido/hidróxido de hierro. La señal observada a 712,5 eV en el caso del film inhibidor formado a 100 rpm, se atribuye a un pico satélite “shake-up”, el cual es producto de transiciones electrónicas entre orbitales internos del átomo de hierro provocadas por la foto-ionización [15]. Para 1000 y 2000 rpm, se observa un pico alrededor de los 707 eV el cual se corresponde con la señal del hierro metálico [15-17]. Cabe destacar que la intensidad de dicho pico aumenta con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo. Este resultado, sugiere que el espesor de la película inhibidora disminuye a medida que ésta se forma a mayores velocidades de rotación [4-6].

El espectro del O 1s muestra picos a 530, 531,5 y 533 eV. La distribución e intensidad de estas señales varía en función de la velocidad a la cual se formó el film inhibidor. Los picos obtenidos a 530 y 531,5 eV se corresponden con la energía de enlace de los iones O^{2-} y OH^- respectivamente. Este resultado, en conjunto con los espectros del Fe 2p, corrobora que la película inhibidora está principalmente compuesta

por una mezcla de óxido e hidróxido de hierro. Por su parte, la señal observada a 533 eV para 1000 y 2000 rpm corresponde a la energía de enlace del ion carboxilato (COO^-) el cual es un grupo funcional de la molécula de SAFC [16]. La misma se atribuye a la formación de un complejo insoluble entre el ion carboxilato y el sustrato metálico oxidado [1-7,17,18,19]. Observaciones utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM) demuestran que dicho complejo se forma preferencialmente en los defectos de una película de óxido/hidróxido de hierro, resultando en el sellado y la reparación de la misma [17].

**Figura 8.** Espectros XPS en las regiones Fe 2p_{3/2} y O 1s obtenidos sobre la superficie del acero luego de 2 h de inmersión en presencia de 200 mg/L de SAFC a diferentes velocidades de rotación.

Es importante destacar que la intensidad relativa de esta señal aumenta con la velocidad de rotación. Este resultado, en concordancia con los estudios anteriores realizados en presencia de la mezcla inhibidora: 50 mg/L de AG + 200 mg/L de SAFC, demuestra que la formación del complejo insoluble está favorecida por el aumento de la velocidad de rotación del electrodo.

3.4 Efecto del tiempo de inmersión sobre las propiedades inhibitorias de corrosión de las SAFC para diferentes velocidades de rotación

La Figura 9 muestra los diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de 200 mg/L de SAPC luego 2, 6 y 24 horas de inmersión. Los mismos fueron trazados a fin de estudiar la estabilidad de la película inhibitoria formada en presencia de 200 mg/L de SAFC para diferentes velocidades de rotación del ET: 100 y 1000 rpm.

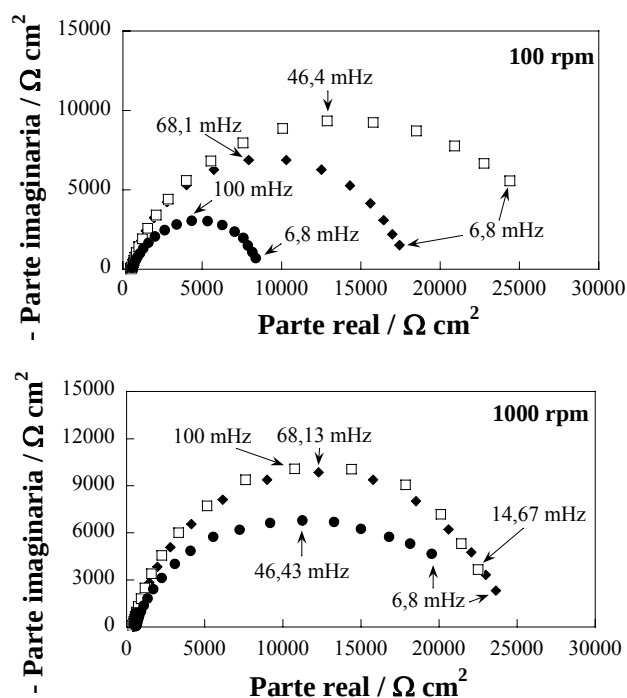


Figura 9. Diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de 200 mg/L de SAFC luego de (♦) 2 h, (□) 6 h y (●) 24 h de inmersión para velocidades de rotación de 100 rpm y 1000 rpm.

Se observa que los diagramas de impedancia están constituidos por un sólo bucle capacitivo independientemente de la velocidad de rotación y del tiempo de inmersión. En la Tabla 5 se presentan los parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia. Cuando la película inhibitoria se forma a 100 rpm, la resistencia a la polarización aumenta entre 2 y 6 horas para luego disminuir considerablemente al cabo de 24 horas de inmersión. Esta disminución está acompañada de un aumento en la capacitancia interfacial lo que indica el deterioro en las propiedades protectoras del film inhibitorio formado a una velocidad de rotación de 100 rpm. Por el contrario, cuando la película se

forma a 1000 rpm, el valor de R_p es elevado y permanece relativamente constante entre 2 y 24 horas de inmersión. Cabe destacar que el bucle obtenido luego de 24 h de inmersión es achatado lo que traduce una dispersión en las constantes de tiempo a lo largo de la superficie del electrodo. En este sentido, C_i no puede ser interpretado como un valor de capacitancia interfacial [20]. La depresión del diagrama de impedancia pudiera entonces estar relacionada con el establecimiento de un control difusional en el que el transporte de oxígeno a través de la película inhibitoria pasa a controlar la cinética del proceso electroquímico y/o con la densificación de la película inhibitoria formada a 1000 rpm cuando el tiempo de inmersión aumenta.

Tabla 5. Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia presentados en la Figura 9.

Ω (rpm)	Tiempo de inmersión (h)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_i ($\mu F.cm^{-2}$)
100	2	17475	134
	6	25200	136
	24	7750	205
1000	2	23550	100
	6	23000	70
	24	24440	-

Los resultados anteriores indican que las propiedades protectoras de película inhibitoria formada en presencia de sales son fuertemente dependientes de las condiciones hidrodinámicas del sistema tal y como lo muestran los resultados electroquímicos y la caracterización por XPS. Así, la película formada a 1000 rpm es más estable, compacta y protectora que aquella formada a 100 rpm.

4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos a partir de la caracterización electroquímica muestran que el mecanismo de inhibición de los compuestos utilizados en este estudio (AG y SAFC) es afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Particularmente, en presencia de sales de ácido fosfonocarboxílico (SAFC), se obtuvo un incremento importante en el valor de la resistencia a la polarización cuando la velocidad de rotación del electrodo aumentó de 100 a 2000 rpm. El análisis de los espectros obtenidos por

XPS reveló la formación de un complejo insoluble entre los grupos carboxilatos presentes en la molécula de SAPC y los cationes ferrosos la cual es favorecida por el incremento en la velocidad de rotación. Dicho complejo sella los poros y defectos de la película de productos de corrosión haciéndola más compacta, protectora y estable.

- Los resultados presentados en este trabajo no permiten descartar la contribución de las AG al comportamiento observado en presencia de la mezcla inhibidora (50 mg/L de AG + 200 mg/L de SAFC) en función de la velocidad de rotación. Sin embargo, los resultados aquí presentados permiten inferir que el efecto de la hidrodinámica es provocado principalmente por la presencia de las SAFC en la formulación.

5. REFERENCIAS

- [1] Ochoa N, Baril G, Moran F, Pébère N, *J. Appl. Electrochem.* 2002; **32** (5): 497-504.
- [2] Ochoa N, Moran F, Pébère N, *J. Appl. Electrochem.* 2004; **34** (5): 487-493.
- [3] International patent N° PCT/FR99/01408.
- [4] Ochoa N, Moran F, Pébère N, Tribollet B. *Corros. Sci.* 2005; **47** (3): 593-604.
- [5] Ochoa N, Moran F, Pébère N, Tribollet B, "Inhibitive Properties of Fatty Amines in Association with Phosphonocarboxylic Acid Salts for Corrosion Protection of Carbon Steel". En: *Proceedings del 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors (10SEIC) 2005*. Ferrara (Italia): Ann. Uni. Ferrara, N.S., 2005, p. 249-261.
- [6] Srisuwan N, Ochoa N, Pébère N, Tribollet B, *Corros. Sci.* 2008; **50** (5): 1245-1250.
- [7] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J.-P, Normand B, *Electrochim. Acta* 2005; **51** (6): 1076-1084.
- [8] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J.-P, Normand B, *Electrochim. Acta* 2006; **51** (19): 4011-4018.
- [9] Duprat M, Lafont M-C, Moran F, Dabosi F, *Electrochim. Acta* 1985; **30** (3): 353-365.
- [10] Bard AJ, Faulkner LR, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*, 2nd Ed. New York (USA): John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [11] Cao C, *Corros. Sci.* 1996; **38** (12): 2073-2082.
- [12] Monticelli C, Frignani A, Trabanelli G, *J. Appl. Electrochem.* 2002; **32** (5): 527-535.
- [13] Jüttner K, Lorenz WJ, Kending MW, Mansfeld F, *J. Electrochem. Soc.* 1988; **135** (2): 332-339.
- [14] Altube A, Takenouti H, Beaunier L, Kedam M, Joiret S, Borensztajn S, Pillier F, Pierna AR, *Corros. Sci.* 2003; **45** (4): 685-692.
- [15] Grosvenor AP, Kobe BA, Biesinger MC, McIntyre NS, *Surf. Interface Anal.* 2004; **36** (12): 1564-1574.
- [16] Asami K, Hashimoto K, Shimodaira S, *Corros. Sci.* 1976; **16** (1): 35-45.
- [17] Suzuki T, Nishihara H, Aramaki K, *Corros. Sci.* 1996; **38** (8): 1223-1234.
- [18] Olson C-OA, Argawal P, Frey M, Landolt D, *Corros. Sci.* 2000; **42** (7): 1197-1211.
- [19] Agarwal P, Landolt D, *Corros. Sci.* 1998; **40** (4-5): 673-691.
- [20] Orazem ME, Tribollet B, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey (USA): John Wiley & Sons Inc., 2008.

CARACTERIZACIÓN RAMAN Y EDX DE PELÍCULAS DELGADAS DE CN_x CRECIDAS POR ABLACIÓN LÁSER

J.L. Gallego ^{1*}, L.M. Franco ², H. Riascos ¹, C. Vargas-Hernández ³, R. Ospina ³

1: Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A. 097 Pereira, Colombia.

2: Thin Films Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

3: Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Manizales, Colombia.

* E-mail: jorlugallego@hotmail.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 25-Jun-2009; Aceptado: 29-Jun-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

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

En el presente estudio se depositaron películas delgadas amorfas de nitruro de carbono a-CN_x utilizando un blanco de grafito pirolítico con una pureza de 5N, sobre sustratos de silicio (100) en una atmósfera de gas de nitrógeno, usando la técnica de depósito por láser pulsado. Las películas de a-CN_x se crecieron a diferentes temperaturas del sustrato y diferentes presiones del gas nitrógeno; se utilizó un láser Nd:YAG con una fluencia de 10 J/cm^2 . Las películas fueron caracterizadas por espectroscopia μ -Raman y con microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX). Los espectros Raman muestran los picos característicos de carbono amorfo D (1354 cm^{-1}) y el pico G (1555 cm^{-1}), que corresponden a enlaces sp^2 . Las intensidades de los picos característicos (I_D/I_G) en los espectros Raman indican que con el incremento de la temperatura del sustrato y de la presión del gas de nitrógeno la relación entre las intensidades de los picos D y G (I_D/I_G) aumenta. El análisis EDX confirma la presencia de los elementos depositados C, N. La pluma del plasma producido por el láser fue caracterizada mediante espectroscopia de emisión óptica. En los espectros de emisión se identificaron especies atómicas (carbono y nitrógeno) y moleculares de CN.

Palabras Claves: Nitruro de carbono, Ablación láser, Espectroscopia Raman.

Abstract

In the present study a-CN_x amorphous carbon nitride thin films were deposited using a pyrolytic graphite target with a purity of 5N on silicon (100) substrate in a nitrogen gas atmosphere using pulsed laser deposition technique. We used a Nd:YAG laser with laser fluence of 10 J/cm^2 . The films were characterized by μ -Raman spectroscopy and Energy Dispersive X-ray EDX microanalysis. The Raman spectra showed the characteristic peaks of amorphous carbon D (1354 cm^{-1}) and G (1555 cm^{-1}), corresponding to sp^2 bonding. The peak intensity ratio (I_D/I_G) from Raman spectra increases as substrate temperature and nitrogen gas pressure increase. The (EDX) analysis confirmed the presence of C, N elements. The plume plasma produced by laser was characterized by optical emission spectroscopy. From the emission spectra, carbon and nitrogen atomic species and CN molecule were identified.

Keywords: Carbon nitride, Laser ablation, Raman spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de nitruro de carbono amorfo (a-CN_x) han sido intensamente estudiadas por sus propiedades físicas predichas por los estudios teóricos de la estructura cristalina $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [1]. Su bajo coeficiente de fricción y alta dureza hacen que este material sea requerido para aplicaciones industriales tales como el recubrimiento de instrumentos y maquinaria para evitar el desgaste de estos. Existen diversas técnicas para el crecimiento de películas de nitruro de carbono tales como

Pulverización catódica por RF y DC [2,3], Sistema de descarga luminiscente [4], Depósito por láser pulsado [5], Depósito por haz de iones [6], depósito químico en fase vapor asistido por plasma [7], aunque la síntesis de una sola fase cristalina con el contenido de 57% en nitrógeno (C_3N_4) sigue siendo un desafío abierto. Los estudios de estas nuevas películas amorfas a-CN_x muestran que tienen un bajo coeficiente de fricción, alta dureza y son transparentes en el infrarrojo [8].

La técnica de ablación láser es una de las técnicas

mas empleadas para sintetizar películas delgadas basadas en carbono tales como películas de carbono tipo diamante (DLC) y películas de nitruro de carbono ($a\text{-CN}_x$), las propiedades físicas de estos materiales basados en carbono, tales como la dureza, la conductividad eléctrica dependen en una gran parte de las hibridaciones de los átomos de carbono, sp^2 y sp^3 , como también del arreglo estructural de los átomos en las películas.

En este trabajo se utilizó la técnica de depósito por láser pulsado para crecer estas películas de $a\text{-CN}_x$, con el fin de estudiar el comportamiento por medio de espectroscopia Raman y espectrometría de EDX en la estructura y composición de las películas en función de la temperatura del sustrato y la presión del gas de trabajo (N_2).

La espectroscopia Raman es una técnica ampliamente usada para identificar la estructura de enlaces de materiales relacionados con el carbono. La espectroscopia Raman visible es una buena prueba para investigar las configuraciones sp^2 en materiales basados en carbono.[9, 10].

Para el análisis de la composición química de las muestras son varias la técnicas usualmente usada entre ellas espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS), Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS), Análisis por detección de retroceso elástico (ERDA) y EDX, entre otras, cada una de ellas tiene sus limitaciones. Por ejemplo, XPS depende de factores de sensibilidad así que la razón N/C es solo un estimado y su valor verdadero [11], Aunque el EELS es muy sensible a la hibridación de elementos livianos pero se genera incertidumbre a causa del solapamiento de estructuras cristalinas/amorfas en los materiales CN_x [12]. También, EDX, no es en principio suficientemente sensitivo para proveer la composición exacta de elementos livianos tales como el carbono y el nitrógeno, en resumen, probablemente, la Espectrometría de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDX) es la técnica más apropiada para obtener el contenido de nitrógeno en las muestras [13, 14].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas delgadas de nitruro de carbono $a\text{-CN}_x$ se obtuvieron mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) desde un blanco de grafito pirolítico de alta pureza 5N, en una atmósfera de gas de nitrógeno, sobre un sustrato de Silicio con una

orientación cristalográfica (100) el cual se limpió en acetona con ultrasonido.

Para realizar la ablación del grafito se utilizó un láser Nd:YAG SPECTRA PHYSICS INDI-30, que incide a un ángulo de 45° sobre el blanco (Figura 1), con una longitud de onda $\lambda = 1064 \text{ nm}$, una duración de pulso $\tau = 9 \text{ ns}$, una energía de 500 mJ, a una tasa de repetición de 10 Hz y una fluencia de 10 J/cm^2 ; la fluencia fue ajustada con una lente de distancia focal de 24,5 cm tal que el área afectada del blanco fue de aproximadamente de $0,02 \text{ cm}^2$. La distancia blanco-sustrato se estableció de 4,5cm. La cámara de vacío se evacuó usando una bomba mecánica seca modelo ACP 28 con una velocidad de 140 l/s y una bomba turbo molecular ATP a 280 l/s. Las películas se crecieron a una presión residual de $1,33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ para diferentes temperaturas del sustrato y diferentes presiones del gas de trabajo.

Las películas se caracterizaron con espectroscopia Raman en un equipo HORIBA JOBIN YVON $\mu\text{-Raman LabRam HR-800}$, que contiene un láser de estado sólido de longitud de onda $\lambda = 473 \text{ nm}$ y tiene una rejilla 180 l/mm con una resolución de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, se realizó el estudio entre las frecuencias de 1100 a 1800 cm^{-1} .

La composición y morfología de las películas se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL 30 E-SEM.

Desde la ablación del blanco de grafito se generó un plasma, la identificación de las especies en el plasma se hizo mediante Espectroscopia de Emisión Óptica. Para el análisis del plasma se utilizó una rejilla de difracción de 1200 l/mm de un espectrómetro JOBIN YVON-SPEX Triax 550, para obtener una resolución de 0,025 nm y equipado con una cámara CCD acoplada a un computador. Para la detección de la luz emitida se usó una fibra óptica (2 mm de diámetro) acoplada, en uno de sus extremos, a una ventana de borosilicato de la cámara de vacío y en el otro al espectrómetro.

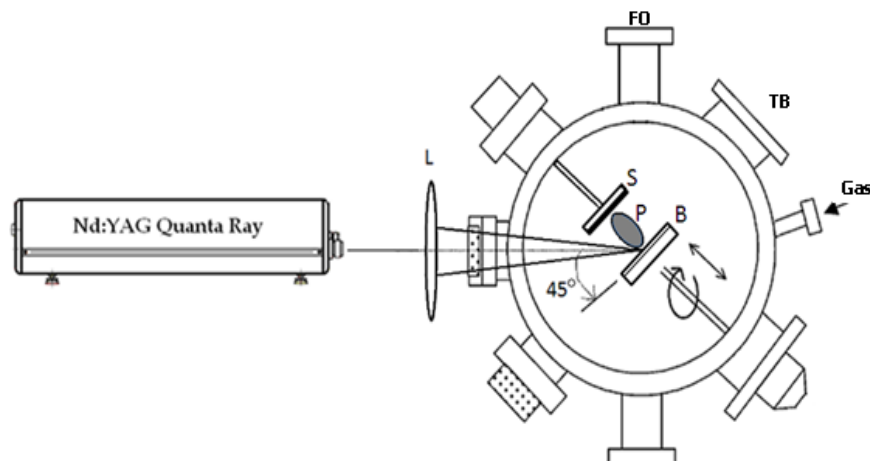


Figura 1. Esquema del arreglo experimental: L, lentes; B, Blanco; S; sustrato; P, Pluma; BT, Bomba turbo molecular; FO, Fibra Óptica (espectrómetro).

Tabla 1. Posición, ancho y relación entre intensidades de los picos G y D analizados con dos gaussianas, en función de la presión del gas nitrógeno y la temperatura del sustrato.

Presión [Pa]	Temperatura [°C]	Posición D [cm ⁻¹]	Ancho D	Posición G [cm ⁻¹]	Ancho G	I_D/I_G	N at%
1,33	21	1358 ± 5	238 ± 10	1559 ± 3	169 ± 3	0,70	2,5
2,66	21	1382 ± 8	172 ± 16	1575 ± 6	82 ± 14	1,19	4,7
2,66	50	1408 ± 2	286 ± 9	1565 ± 1	128 ± 1	1,03	5,9
2,66	150	-	-	-	-	-	15,0
2,66	200	1414 ± 3	289 ± 10	1572 ± 1	116 ± 2	1,45	3,6
2,66	300	1377 ± 2	218 ± 8	1587 ± 4	128 ± 4	1,48	0,0
10,67	21	1385 ± 6	229 ± 16	1559 ± 5	57 ± 10	1,47	1,1
13,33	100	1343 ± 9	331 ± 20	1589 ± 17	98 ± 18	2,32	0,0

3. DISCUSION Y RESULTADOS

3.1 Análisis Raman

En la Figura 2 se presentan los espectros Raman normalizados de las películas depositadas para la fluencia del láser de 10 J/cm², como función de la presión de nitrógeno. Es bien conocido que la tasa de crecimiento disminuye como función de la presión de trabajo del nitrógeno, produciendo variaciones en el espesor de las películas crecidas bajo el mismo tiempo de depósito. Esta variación en el espesor produce cambios en la intensidad Raman. Por ello hemos tomado la intensidad máxima de cada uno de nuestros espectros como uno, antes de cualquier ajuste. La utilidad de normalizar un conjunto de espectros es que se pueden visualizar los cambios en la forma y posición de las bandas D

y G como función de la presión, y se puede visualizar cualquier tendencia de variación de los parámetros de los espectros Raman. En estos espectros, se observa los picos característicos G (Graphitic) y D (Disorder), típicos en las vibraciones moleculares de las películas delgadas de a-CN_x, ubicados entre 1200 y 1700 cm⁻¹. Estos picos G y D con sus respectivas intensidades, ancho y posición, fueron analizados después de realizar un ajuste con dos gaussianas, por considerar que se alcanza un ajuste razonable y este ajuste es el más utilizado, al pico Raman de estos espectros [15].

En la Tabla 1, se observa que a temperatura constante, la posición del pico D presenta un corrimiento hacia frecuencias mayores con el aumento de la presión del gas de nitrógeno, mientras que el ancho del pico G disminuye y la relación

I_D/I_G aumenta. Por otro lado, a presión constante la relación I_D/I_G aumentan con el incremento de la temperatura del sustrato y su posición presenta un corrimiento hacia frecuencias mayores, aunque para la temperatura de 21°C no se mantiene este comportamiento.

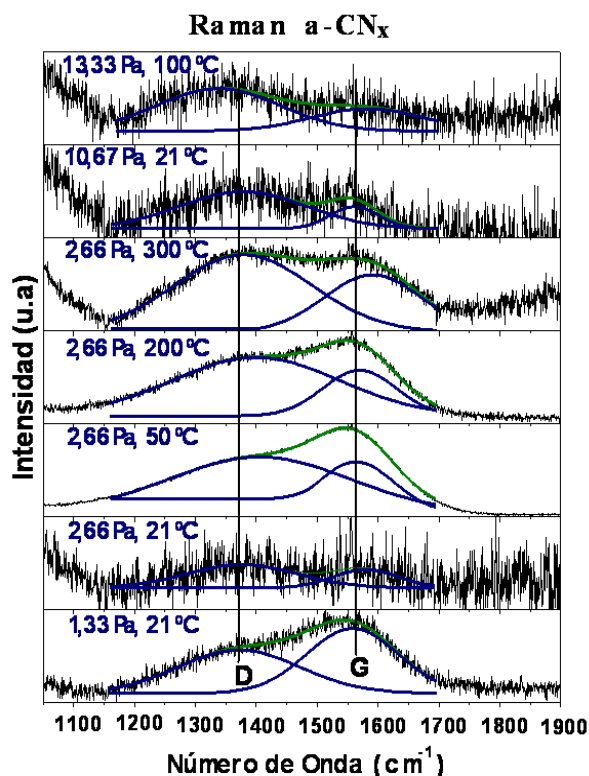


Figura 2. Espectros Raman de películas delgadas de $a\text{-CN}_x$ sintetizadas a diferentes temperaturas de sustrato y diferentes presiones de gas nitrógeno.

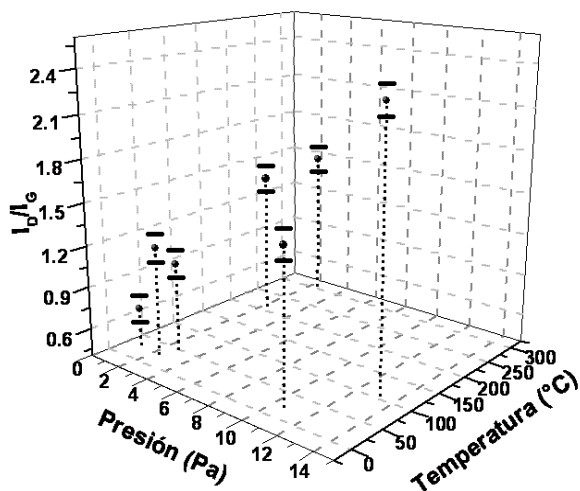


Figura 3. Relación entre intensidades I_D/I_G como función de la temperatura del sustrato y de la presión.

Se sabe que estos parámetros son sensibles a cambios estructurales de los dominios de carbono hibridizado sp^2 . El pico G es relacionado a la presencia de estructuras de cadenas olefinicas sp^2 y a anillos aromáticos, mientras que el pico D está relacionada a la presencia de anillos aromáticos solamente [16]. De acuerdo a Ferrari *et al.* [16], el comportamiento observado en la tabla 1, que el pico G sufre un corrimiento hacia valores mayores junto con aumento de I_D/I_G es debido a un incremento en el tamaño o el número de dominios sp^2 .

Desde los espectros Raman que se observan en la Figura 2, es mas definida la estructura típica de los dos picos, D y G, con el aumento de la presión y la temperatura del sustrato, sugiriendo que las estructuras de las películas de $a\text{-CN}_x$ son mas amorfas en la medida en que se aumenta la temperatura y la presión del sustrato.

La Figura 3 muestra la variación de la relación I_D/I_G de las películas como función de la presión de gas de nitrógeno y de la temperatura de sustrato, como se aprecia en general esta relación es mayor que 1, lo cual es indicativo de que las películas de $a\text{-CN}_x$ tiene una estructura tipo fullereno [17,18].

3.2 Análisis EDX

La composición química de las películas delgadas se analizó mediante microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX). La Figura 4 muestra una microscopia electrónica de barrido SEM con su respectivo espectro típico EDX, donde se aprecia la contribución de los elementos de carbono y nitrógeno en la muestra. Para algunas muestras en el microanálisis se observa un porcentaje menor de oxígeno, el cual se puede explicar como contaminación de las muestras al ser extraídas de la cámara de vacío para su análisis. En la muestra crecida a una presión del gas nitrógeno de 2,66 Pa y a una temperatura de sustrato de 150°C, se encuentra un máximo del contenido de nitrógeno, el cual fue de aproximadamente del 15 at%, y a temperaturas superiores a 150°C, la tendencia en el contenido de nitrógeno es a disminuir como se muestra en la Tabla 1. El micrograma SEM con una amplificación de 400x, muestra que la superficie de la película es suave y uniforme para $T = 150^\circ\text{C}$ y presión de 2,66 Pa.

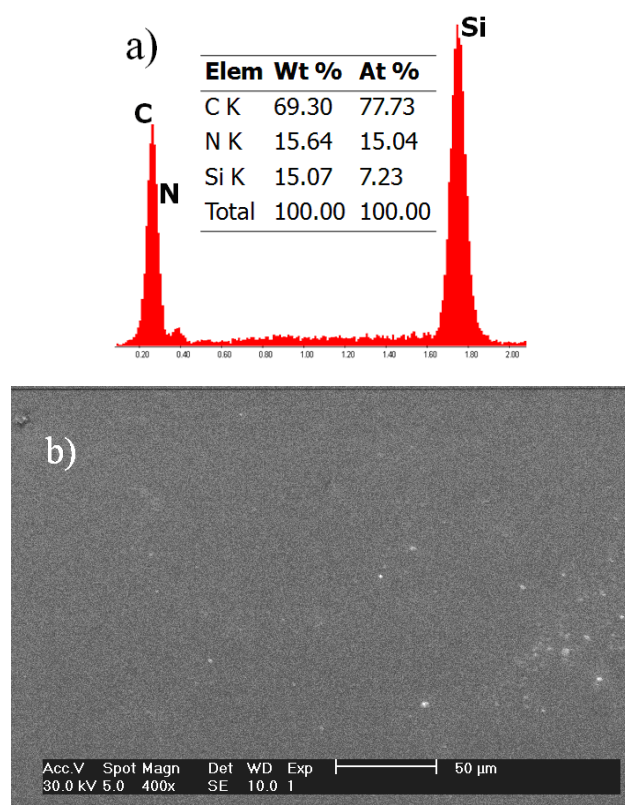


Figura 4. Análisis EDX y SEM de películas de CN_x crecidas a una fluencia del láser de $10 J/cm^2$ y a $150^\circ C$ y 2.66 Pa. a) Cuantificación EDX de elementos en un área seleccionada de la muestra. b) micrografía SEM de a- CN_x .

3.3 Análisis del Plasma

La figura 5 muestra el espectro típico de emisión óptica de las especies de plasma de grafito, en el rango de 400 a 600 nm, a una presión de 2.66 Pa del gas de nitrógeno y una fluencia de $10 J/cm^2$ del láser Nd:YAG. Como se ha mostrado en trabajos previos [19], la estructura general de los espectros tomados a diferentes presiones del gas de nitrógeno no varía mucho con la presión, excepto que se hace más luminoso con el aumento de la presión. Esto último es debido a que las especies del plasma están más confinadas y por consiguiente aumenta el número de colisiones entre las diferentes especies.

Las especies atómicas y moleculares se identificaron comparando las líneas espectrales con los archivos de datos de líneas conocidas [20,21,22].

En el espectro que se muestra en la Figura 5, se observan principalmente especies atómicas varias veces ionizadas de carbono, nitrógeno y algunas bandas moleculares de carbono.

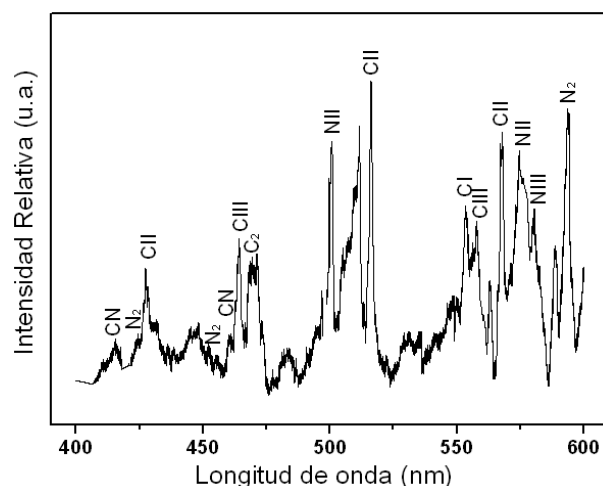


Figura 5. Espectros de OES. Especies identificadas en la pluma del plasma de grafito en una atmósfera de Nitrógeno de 2.66 Pa y una fluencia del láser Nd:YAG (1064 nm) de $10 J/cm^2$.

Las líneas de emisión identificadas son: carbono neutro CI (554.72 nm), carbono ionizado CII (426.73, 515.10, 566.24 nm) y CIII (465.02, 557.36 nm), y nitrógeno ionizado NII (500.73, 574.650 nm), NIII (580.63 nm). La emisión proveniente de los iones CII y NII son las más intensas, mientras las líneas espectrales asociadas con la emisión molecular son menos intensas, entre las que se destacan: el sistema Swan C_2 ($A^3\Pi_g \rightarrow X'^2\Pi_u$, $\nu' = 4$, $\nu'' = 3$), el sistema violeta CN ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$, $\nu' = 0$, $\nu'' = 2$), así como las emisiones iónicas N_2 (423,65; 455,41; 595,60 nm).

4. CONCLUSIONES

Se analizó química y morfológicamente las películas delgadas de nitruro de carbono con EDX y SEM, y se identificaron mediante espectroscopia de emisión óptica, las especies del plasma producidos por la ablación del grafito usando un láser Nd:YAG. Con el análisis Raman podemos concluir que nuestras películas son típicamente de películas amorfas presentando un corrimiento en los picos D y G debido a la temperatura del sustrato y la presión del gas ambiente. La máxima incorporación de nitrógeno, que se obtuvo en las películas crecidas fue de aproximadamente de 15%. En el espectro de emisión del plasma se observa que las especies atómicas son más intensas que las especies moleculares, indicando que para el crecimiento de las películas de a- CN_x una reacción directa de nitrógeno molecular con carbono es un proceso

improbable, por tanto es necesario la generación de nitrógeno atómico en la formación de los radicales CN [19,23,24].

5. REFERENCIAS

- [1] Liu AY, Cohen ML, *Science* 1989; **245** (4920): 841-842.
- [2] Alba de Sánchez N, Carrasco C, Prieto P, *Physica B* 2003; **337** (1-4): 318-322.
- [3] Fernández A, Fernández-Ramos C, Sánchez-López JC, *Surf. Coat. Technol.* 2003; **163-164**: 527-534.
- [4] Champi A, Lacerda RG, Marques FC, *Thin Solid Films* 2002; **420-421**: 200-204.
- [5] Riascos H, Neidhardt J, Radnóczy GZ, Emmerlich J, Zambrano G, Hultman L, Prieto P, *Thin Solid Films*. 2006; **497** (1-2): 1-6.
- [6] Shiao J, Hoffman RW, *Thin Solid Films* 1996; **283** (1-2): 145-150.
- [7] Takadoun J, Rauch JY, Cattenot JM, Martin N, *Surf. Coat. Technol.* 2003; **174-175**: 427-433.
- [8] Lee S, Park SJ, Oh S-G, Kim WM, Bae JH, Cheong B-K, Kim SG, *Thin Solid Films*. 1997; **308-309**: 135-140.
- [9] Robertson J, *Mater. Sci. Eng. R: Reports* 2002; **37** (4-6): 129-281.
- [10] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J, *Diamond Relat. Mater.* 2003; **12** (3-7): 905-910.
- [11] Ronning C, Feldermann H, Merk R, Hofsäss H, Reinke P, Thiele J-U, *Phys. Rev. B* 1998; **58** (4): 2207-2215.
- [12] Martin-Gil J, Martin-Gil FJ, Sarikaya M, Qian M, José-Yacamán M, Rubio A, *J. Appl. Phys.* 1997; **81** (6): 2555-2559.
- [13] van Ijzendoorn LJ, *Anal. Chem. Acta* 1994; **297** (1-2): 55-72.
- [14] Feldman LC, Mayer JW, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. New York (USA): North-Holland, 1986.
- [15] Roy SS, Papakonstantinou P, McCann R, McLaughlin J, Klini A, Papadogiannis N, *Appl. Phys. A* 2004; **79** (4-6): 1009-1014.
- [16] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J, *Phys. Rev. B* 2003; **67**: Art. 155306.
- [17] Voevodin AA, Jones JG, Zabinski JS, Czigány ZS, Hultman L, *J. Appl. Phys.* 2002; **92** (9): 4980-4988.
- [18] Sjöström H, Stafström S, Boman M, Sundgren J-E, *Phys. Rev. Lett.* 1995; **75** (7): 1336-1339.
- [19] Riascos H, Franco LM, Pérez JA, *Phys. Scr. T.* 2008; **131**: Art. 014020.
- [20] Striganov A, Sventitskii N, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. New York (USA): IFI/Plenum, 1968.
- [21] Ralchenko Y, Kramida AE, Reader J (NIST ASD Team), *NIST, Atomic Spectra Database* (ver. 3.1.5), Gaithersburg (USA): NIST Physics Laboratory [En línea] 2008; [citado 19-ago-2008]. Disponible en la web: <<http://physics.nist.gov/asd3>>.
- [22] Mao D, Tao K, Hopwood J, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2002; **20** (2): 379-387.
- [23] Voevodin AA, Jones JG, Zabinski JS, Hultman L, *J. Appl. Phys.* 2002; **92** (2): 724-735.
- [24] Riascos H, Zambrano G, Prieto P, *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006; **26** (3): 277-291.

INFLUENCIA DEL SUSTRATO, ESPESOR DE LA CAPA Y TÉCNICA DE DEPÓSITO EN LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiN

Mónica Monsalve ^{1*}, Esperanza López ¹, Fabio Vargas ¹, Andrés González ¹, Vicente Benavides ²

1: Grupo GIPIMME, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia. Ciudad Universitaria, calle 67 Número 55, Medellín, Colombia.

2: Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Carrera 27 # 64-60, Campus La Nubia - Bloque Y. Manizales-Caldas, Colombia.

* E-mail: emjma886@udea.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 31-Jul-2009; Aceptado: 22-Jul-2009

Publicado On-Line: 23-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

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 los resultados del depósito de recubrimientos de TiN sobre sustratos metálicos (acero AISI M2 y AISI 304) mediante diversas técnicas tales como la deposición física en fase vapor, Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación Iónica. Con el fin de identificar las fases presentes, así como la estructura cristalina, la textura cristalográfica, y los parámetros de red de los recubrimientos, se utilizó difracción de rayos X con bajo ángulo de incidencia. El espesor de las películas se midió mediante análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de Barrido. Los recubrimientos de TiN obtenidos por Pulverización Catódica con Magnetron mostraron una orientación preferencial en el plano (200), lo cual está de acuerdo con la literatura. Este plano tiene la menor energía superficial. Los recubrimientos de TiN producidos por Implantación Iónica mostraron una alta textura cristalográfica en el plano (111), el cual tiene la menor energía de deformación elástica. Para recubrimientos depositados en el acero AISI 304, la intensidad del plano (200) pareció incrementar con el aumento del espesor del recubrimiento. Sin embargo, este no era el caso de los recubrimientos depositados sobre acero AISI M2.

Palabras Claves: Coeficiente de textura, Difracción de rayos X, TiN, PVD.

Abstract

This paper presents results on the deposition of TiN coatings on metallic substrates (Steel AISI M2 and AISI 304) by various techniques such as physical vapour deposition, Magnetron Sputtering and Ion Plating. In order to identify the phases present, as well as the crystalline structure, the crystallographic texture, and the lattice parameters of the coatings, X-ray diffraction at low incidence angle was used. The thickness of the coatings was estimated by image analysis of micrograph obtained by means of Scanning Electron Microscopy. The TiN coatings obtained by Magnetron Sputtering exhibited a preferential orientation for the crystalline reflection (200) and this is in agreement with the literature. This particular plane has the lowest superficial energy. Conversely the TiN coatings produced by Ion Plating showed a high crystallographic texture in relation to the crystalline reflection (111) which has lower elastic deformation energy. For the coatings deposited on AISI 304 steel, the intensity on plane 200 appeared to increase with increasing coating thickness. However this was not the case for the coatings deposited on AISI M2 steel.

Keywords: Texture coefficient, X-ray diffraction, TiN, PVD.

1. INTRODUCCION

En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales duros y superduros es prioritario para diferentes aplicaciones: desde herramientas de uso industrial hasta piezas de armamento militar o aplicaciones aeroespaciales. Entre las nuevas tendencias tecnológicas para el endurecimiento de los materiales se encuentra el uso de películas delgadas

duras y superduras. Los recubrimientos han permitido que materiales convencionales como el acero puedan ser utilizados muy eficientemente porque incrementan el tiempo de vida de la pieza de trabajo y la calidad del producto final. Además de su utilización para el endurecimiento de diversos materiales, los recubrimientos también han sido empleados para fines anticorrosivos, decorativos, como filtros de luz, materiales inteligentes, o para

generar energía [1].

El término “recubrimiento duro” comprende un amplio espectro de materiales, como nitruros y carburos de metales de transición, óxidos, cermetes y algunos materiales metaestables como el diamante y el nitruro de boro cúbico. Estos materiales han logrado captar la atención, debido a su alta dureza y alta estabilidad química. La alta dureza en combinación con un bajo coeficiente de fricción disminuye la velocidad de desgaste abrasivo de la pieza recubierta, mientras la estabilidad química disminuye la interacción química entre la pieza recubierta y el medio de trabajo [2].

Uno de los compuestos que ha alcanzado mayor popularidad es el Nitruro de Titanio (TiN), que es ampliamente utilizado en productos para aplicaciones industriales, principalmente para herramientas de corte, porque confiere protección al desgaste, resistencia a la corrosión y al calor, buena adhesión y exhiben una alta dureza.

Frecuentemente se encuentra que se desarrolla una orientación cristalográfica preferencial o textura en las películas depositadas. Esta textura puede llevar a la formación de una película con propiedades anisotrópicas.

1.1 Modelos de la Orientación Preferencial O Textura

1.1.1 Modelo de Re-crecimiento o Canalización

La evolución de la textura está correlacionada con la dirección de acanalamiento en los granos cristalinos. Los iones que viajan en la dirección de

la canalización se caracterizan por una reducida energía de depósito, y por lo tanto, el desarrollo de la orientación preferencial se atribuye al fenómeno de la recrystalización de los granos que tienen la más baja energía nuclear de depósito [3].

1.1.2 Modelo de minimización de la energía superficial

Este modelo considera que la fuerza motriz para el desarrollo de la orientación preferencial en las películas de TiN es la minimización de la energía superficial. Este proceso se caracteriza por un rearrreglo de los átomos depositados en los planos cristalinos que poseen la energía de deposición más baja [3].

La energía superficial de un plano se puede calcular usando la energía de sublimación y el número de enlaces libres por superficie de área. Para el TiN la energía superficial para los planos (111), (220) y

(200) es $4,0 \times 10^2$, $2,6 \times 10^2$ y $2,3 \times 10^2$ J/m², respectivamente (La energía de sublimación es $6,5 \times 10^{-19}$ J/atom). El plano (200) tiene la menor energía superficial [4].

1.1.3 Modelo de la Minimización de la Deformación de la Energía Elástica

Este modelo propone que la orientación preferencial está determinada por la competencia entre dos parámetros termodinámicos, como la energía libre de la superficie y la energía de deformación. Cuando la película tiene espesores muy pequeños, muestra una orientación que corresponde a la que posee la menor energía superficial. Este argumento se basa en la contribución de los enlaces rotos. A espesores más grandes la energía de deformación llegará a ser mayor que la energía superficial, debido a que la energía de deformación incrementa con el espesor, mientras que la energía superficial no varía con este parámetro. Según esto, la orientación preferencial está determinada por la competencia entre la energía de deformación y la energía superficial [3].

La energía de deformación total es proporcional al espesor de la capa y depende del módulo elástico medio que actúa en el plano (hkl) paralelo a la interfase.

Para un material con constantes elásticas isotrópicas, XEC (siglas de X ray elastic constant), la energía de deformación será independiente de la orientación del recubrimiento, y por lo tanto, está no juega un papel importante en el desarrollo de la textura.

En el caso del TiN las constantes elásticas $S_2^{(111)} > S_2^{(220)} > S_2^{(200)}$ son muy anisotrópicas y la energía de deformación se minimiza cuando el plano (111) es paralelo a la interfase. Por lo tanto cuando la energía de deformación es la fuerza motriz la orientación será en el plano (111) [4].

La orientación cristalográfica de los granos en la capa delgada está determinada por el crecimiento preferencial de ciertos planos sobre otros. Esta orientación puede ser alterada por el crecimiento epitaxial o por el bombardeo simultáneo de iones energéticos. Bajo condiciones de bombardeo a las cuales son obtenidas la mayoría de este tipo de películas, los planos cristalográficos más densamente empacados son paralelos a la dirección en la cual incide el bombardeo.

Si el sustrato es monocristalino y la película tiene la misma estructura cristalina, es posible que la cristalografía de la película sea similar a la del sustrato, fenómeno que llamamos heteroepitaxia. En

general esto sucede cuando el parámetro de red del sustrato y la película no difieren mucho.

En el caso de sustratos policristalinos como los utilizados en esta investigación la heteroepitaxia no es posible, lo que se obtiene es una película delgada con una textura que puede ser inducida por una orientación preferencial de los granos del sustrato. Los átomos que llegan al sustrato se adsorben e interactúan entre ellos formando núcleos críticos que pueden crecer. Cada uno de estos núcleos tiene ahora una orientación cristalográfica y crecen lateralmente hasta encontrarse con otro núcleo. En cada punto de contacto se genera una discontinuidad cristalográfica que da a origen a lo que denominamos borde de grano.

En materiales policristalinos, si bien la orientación relativa de los granos es al azar, puede existir una mayor o menor tendencia a que una orientación cristalográfica sea, en todos los granos, cercana a una dirección común, dirección común que es en muchos casos, la normal a la superficie y la textura puede ser extremadamente desarrollada.

La tendencia a la generación de una textura cristalográfica puede ser una característica propia de la película. En algunas estructuras cristalográficas, determinados planos cristalinos tienen una energía de superficie muy baja y por ese motivo, es probable que, si las condiciones son apropiadas, los núcleos crezcan de manera que exponen preferencialmente dichas superficies. En otros casos, se observa que está textura es inducida por el sustrato. La temperatura de depósito también tiene una gran influencia en el tipo de textura que se obtiene [5].

La orientación preferencial de los cristales tiene un profundo efecto sobre la anisotropía de las propiedades elásticas y la expansión térmica que son esenciales para la estabilidad mecánica de las capas [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Depósito de las Películas de TiN

El depósito de las capas de TiN se realizó mediante dos técnicas de PVD, Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación iónica. Antes de hacer el depósito de las películas, los sustratos de acero AISI M2 y AISI 304 fueron sometidos un proceso de pulido en lijas No. 320, 400, 600, 1000 seguido de un pulido manual en disco giratorio con paños y la adición de pasta, con partículas de diamante de 6, 3, y 1 μm .

A continuación se mencionarán los parámetros de depósito para cada una de las técnicas.

2.1.1 Técnica Implantación Iónica

El depósito de las capas cerámicas de nitruro de titanio (TiN) en ambos sustratos se realizó en un reactor Balzers de evaporación reactiva por arco, perteneciente a la empresa BRASIMET, unidad de Santo Amaro, en Sao Paulo, Brasil. Este reactor está constituido por varios blancos, los cuales son evaporados por un arco eléctrico, este arco se produce en zonas muy pequeñas del sustrato lo que genera concentraciones de corriente muy altas con la consecuente generación de microgotas. El sistema permite la evacuación e ingreso de gases, los cuales son ionizados por el flujo de electrones, de la misma manera que sucede con el vapor generado en los blancos. Los sustratos se colocaron en sistemas giratorios llamados árboles que están a un potencial negativo, que atrae los iones permitiendo un proceso de sputtering durante todo el proceso.

Para el caso de la capa de TiN, el material blanco es una pieza de titanio (Ti) el cual es evaporado por el arco eléctrico en presencia de gas nitrógeno (N_2) en la cámara, el cual reacciona con los iones de titanio para formar la capa que se deposita en el sustrato, bien sea de acero AISI M2 o de inoxidable AISI 304.

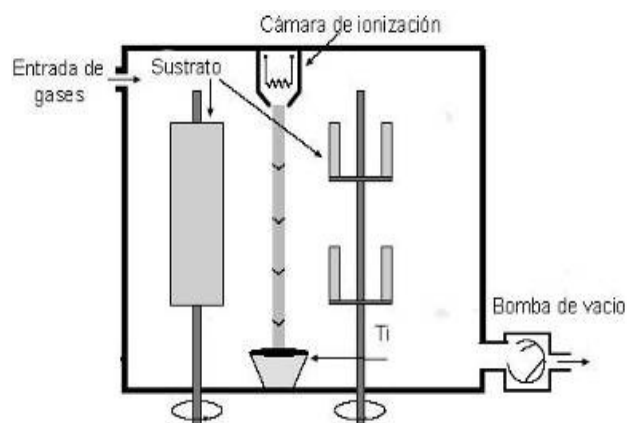
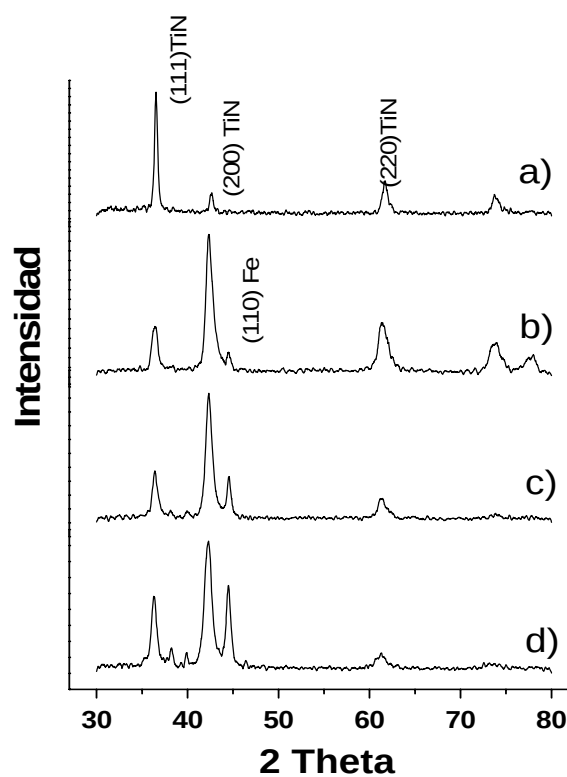
Las condiciones de depósito se resumen en la Tabla 1 y el esquema del reactor se puede observar en la Figura 1.

Debido a la naturaleza del proceso no es posible controlar la estequiometría de la capa depositada, es decir, se obtiene una relación Ti_xN_y pero no es posible predecir con precisión los valores de X y Y.

Para determinar la relación Ti_xN_y se realizó un difractograma a cada una de las muestras y se encontraron los picos (111), (200) y (220) característicos del TiN (Figuras 2 y 3).

Tabla 1: Parámetros usados para el depósito de las películas de TiN por Implantación Iónica

Parámetros	Valor
Limpieza Física	Pulverización catódica en Ar, 8×10^{-3} mbar
Temperatura del sustrato	450°C
Tiempo de depósito	100 min
Presión inicial (con entrada de N ₂)	14×10^{-3} mbar
Presión durante el depósito	$8,3 \times 10^{-3}$ mbar
Corriente del arco (DCP)	100-180 A
Tensión aplicada al cátodo	-50 V

**Figura 1.** Esquema del reactor industrial Balzers [7].**Figura 2.** Películas de TiN depositadas sobre AISI M2 a) TiN 2 Micras de espesor depositada por Implantación Iónica b) TiN 3 Micra de espesor depositada por Pulverización catódica con Magnetron c) TiN 2 Micras de espesor depositada por Pulverización catódica con Magnetron d) TiN 1 Micra de espesor depositada por Pulverización catódica con Magnetron.

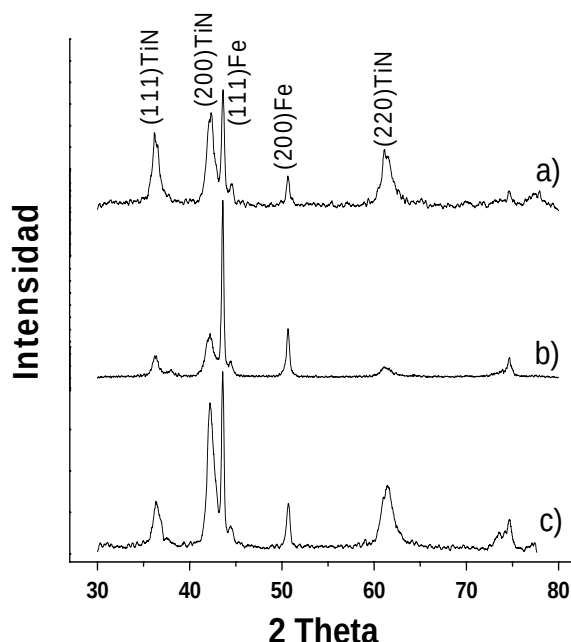


Figura 3. Películas de TiN depositadas sobre AISI 304 por pulverización Catódica con magnetrón a) TiN 1 Micra de espesor b) TiN 0.5 Micras de espesor c) TiN 2 Micras de espesor.

Es de anotar que los sustratos, antes del ingreso a la cámara Balzers, fueron sometidos al siguiente proceso de limpieza industrial:

- Desmagnetización.
- Baño con desengrasante alcalino en ultrasonido.
- Enjuague con agua desionizada.
- Baño con detergente alcalino en ultrasonido.
- Enjuague con agua desionizada.
- Enjuague con agua desionizada en ultrasonido.
- Enjuague en vapor de agua caliente (120°C).
- Secado en estufa a 80°C.

Posterior a la limpieza química industrial descrita anteriormente, las muestras fueron transportadas a la cámara de vacío PVD en donde sufrieron un proceso de pulverización catódica a una presión de argón de 8×10^{-3} mbar, por un tiempo de 20 min, a un voltaje entre 80- 200V y una corriente de arco entre 100-180 A. El control de la presión fue realizado indirectamente ajustando el flujo de Nitrógeno hasta los niveles de presión deseados.

Los espesores de capa de TiN depositados fueron aproximadamente de 2 μm , en los dos tipos de sustratos. El espesor aparente de las películas se

midio mediante análisis de las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de Barrido, como se muestra en la Figura 4.

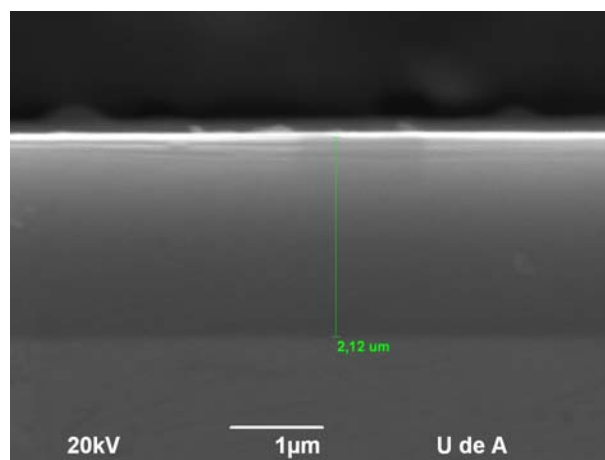
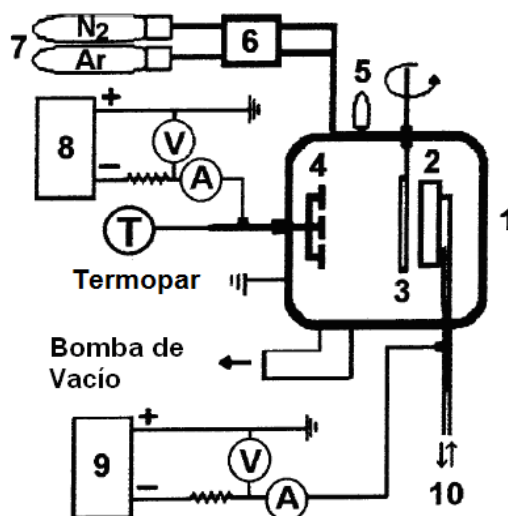


Figura 4. Imagen de la sección transversal obtenida por SEM de la película de TiN de 2,12 μm de espesor depositada por Implantación Iónica sobre acero AISI 304.

2.1.2 Técnica Pulverización Catódica con Magnetron

El acero AISI M2 y el acero AISI 304 fueron recubiertos con las capas cerámicas de TiN usando el sistema de Pulverización Catódica con Magnetron, ilustrado en la Figura 5, que pertenece

al Laboratorio de Física del Plasma de la UNIVERSIDAD DE SANTA CATARINA (Brasil). La cámara de vacío se evacuó por medio de una bomba de difusión acoplada a una bomba mecánica, hasta que la presión residual estuvo por debajo de $6,3 \times 10^{-5}$ mbar. Como gas a ionizar se utilizó una mezcla ultrapura de 60% Argón (99,999%) y 40% Nitrógeno (99,995%). La presión durante el depósito fue de 4×10^{-3} - $4,69 \times 10^{-3}$ mbar.



1. Cámara de deposición 6. Medidor de caudal
2. Magnetron 7. Gas de trabajo
3. Shutter 8. Fuente de poder (Polarización del sustrato)
4. Portamuestras 9. Fuente de poder (Magnetron)
5. Medidor de presión 10. Sistema de enfriamiento

Figura 5. Representación esquemática del equipo de Pulverización catódica con Magnetron [8].

Durante la descarga *glow* tanto el blanco rectangular de Titanio, como el cátodo fueron refrigerados con agua. Los voltajes aplicados fueron de 0 a 1000 V (6 A máximo) y fueron generados por una fuente de alimentación DC estabilizada, acoplando el ánodo de la cámara de vacío a tierra.

Las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico con Percloroetileno y Alcohol Isopropil. Se instaló un paso de limpieza adicional en el sistema de pulverización catódica con magnetron, usando una mezcla de gas (50% Ar + 50% H₂) para una descarga a 4 mbar durante 20 minutos.

El sustrato fue sometido a un voltaje bias negativo por medio de una fuente de alimentación DC estabilizada de voltaje variable (0 a -300 V) y una corriente máxima de 0,2 A, con el fin de propiciar el bombardeo de iones [7].

Mediante esta técnica de pulverización catódica con magnetron, se han obtenido espesores de capa de TiN, de aproximadamente 0,5; 1; 2 y 3 μm , en los dos tipos de sustratos.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros usados en el depósito de las películas de TiN.

Tabla 2: Parámetros usados para el depósito de las películas de TiN por Pulverización catódica con Magnetron

Parámetros	Valor
Limpieza Física	Pulverización catódica en Ar, $6,3 \times 10^{-5}$ mbar
Temperatura del sustrato	300°C
Tiempo de depósito	15, 30, 60 y 90 min
Presión inicial (con entrada de N ₂)	$6,3 \times 10^{-5}$ mbar
Presión durante el depósito	3-3,5 mtorr
Corriente del arco (DCP)	1 Amp
Tensión aplicada al cátodo	-600 V

El espesor aparente de las películas se midió mediante análisis de las imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido como se muestra en la Figura 6.

En la Figura 7 se observa que las capas tienen una estructura columnar, que es lo usual en deposiciones realizadas a bajas temperaturas donde los efectos de difusión no son significativos [8].

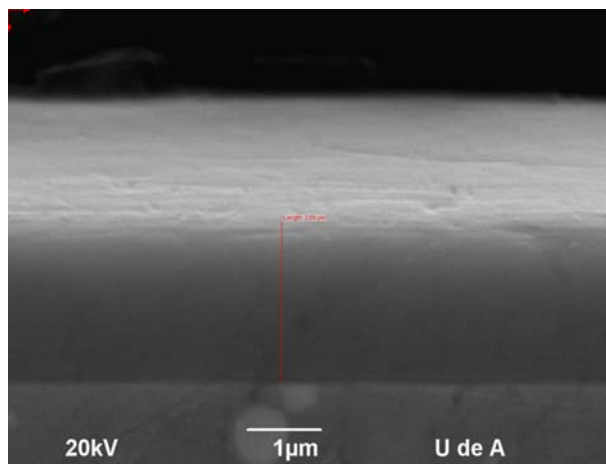


Figura 6. Imagen obtenida por SEM de la sección transversal de la película de TiN con 2,09 μm de espesor depositada por Pulverización Catódica con Magnetron sobre acero AISI M2.

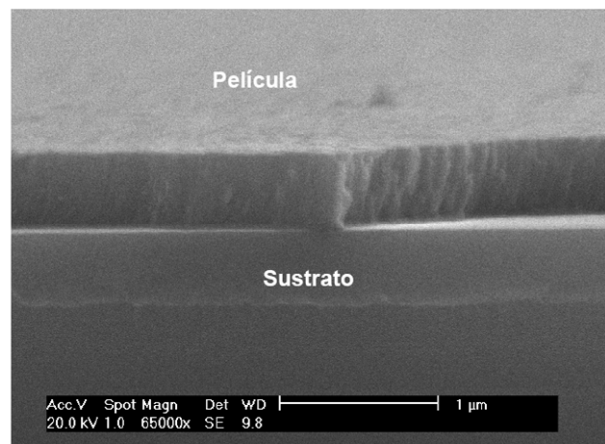


Figura 7. Imagen obtenida por SEM de la película de TiN de 0,5 μm de espesor depositada por Pulverización Catódica con Magnetron sobre acero AISI 304.

2.2 Medición de la Textura Cristalográfica

La textura cristalográfica se evaluó mediante difracción de rayos X, en un equipo BRUKER AX 5 D8 Advance, utilizando radiación de Cu K α , con una longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, geometría de haces paralelos y ángulo rasante. Se utilizó un ángulo rasante de 3° para espesores de 0,5 μm, de 5° para espesores de 1, 2 y 3 μm y de 7° para las películas depositadas por implantación iónica.

El generador fue operado a 40 kV y 30 mA. El paso de medida en el ángulo de barrido 2θ fue de 0,02° a un tiempo de 2 segundos por paso. A las muestras no se le hizo ninguna preparación superficial.

El procedimiento experimental se llevó a cabo a través del siguiente método [9-12]:

- Se estableció la intensidad normalizada ($I_{n(hkl)}$) de cada reflexión, como la relación entre las intensidades relativas $I_{(hkl)}$ de la muestra analizada y las correspondientes a una muestra patrón de polvos ($I_{p(hkl)}$):

$$I_{n(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{p(hkl)}} \quad (1)$$

- Las intensidades correspondientes a una muestra patrón de polvos se obtuvieron de la base de datos del programa X' Pert HighScore.
- El coeficiente de orientación $CO_{(hkl)}$ se calculó como el cociente entre la intensidad normalizada del plano considerado y la intensidad normalizada promedio:

$$CO_{(hkl)} = \frac{I_{n(hkl)}}{\frac{1}{m} \sum_{m} I_{n(hkl)}} \quad (2)$$

De acuerdo con este método, un valor de coeficiente de orientación mayor que uno para un determinado plano cristalográfico indica que existe una orientación preferencial según ese plano cristalográfico en la muestra analizada [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las Tablas 3 y 4 muestran los valores de las intensidades relativas obtenidas en las cuatro muestras de TiN depositadas sobre AISI 304 y AISI M2 mediante las técnicas de Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación Iónica y se las compara con las intensidades relativas teóricas del TiN obtenidas de la base de datos del programa X' Pert HighScore.

Tabla 3: Intensidad Relativa Acero AISI 304

Plano	I/I_0 Patrón	I/I_0 0,5	I/I_0 1	I/I_0 2	I/I_0 2
		Micras (PC)*	Micra (PC)*	Micras (PC)*	Micras (IO)**
(111)	72	10,24	52,38	23,02	51,62
(200)	100	21,04	76,76	81,56	23,68
(220)	45	4,59	37,40	32,52	36,28

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

Tabla 4: Intensidad Relativa Acero AISI M2

Plano	I/I_0 Patrón	I/I_0 1	I/I_0 2	I/I_0 3	I/I_0 2
		Micra (PC)*	Micras (PC)*	Micras (PC)*	Micras (IO)**
(111)	72	55,03	37,25	28,83	100
(200)	100	100	100	100	17,05
(220)	45	12,40	14,54	28,47	28,84

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

En la Tabla 3 se puede observar que las muestras depositadas por pulverización catódica sobre el acero AISI 304 tienen una orientación preferencial en el plano (200) y que dicho valor aumenta a medida que se incrementa el espesor de la película.

La capa depositada por la técnica de Implantación Iónica tiene una orientación preferencial en el plano (111) (Figura 8).

De acuerdo con la Tabla 4 se puede establecer que las muestras depositadas sobre el acero AISI M2 por la técnica de Pulverización catódica con Magnetron también tienen una orientación preferencial en el plano (200), este valor permanece constante con el espesor de la película. La capa depositada por Implantación iónica tiene una fuerte orientación en el plano (111) (Figura 9).

3.1 Influencia del Sustrato en la Textura Cristalográfica de las Capas Delgadas de TiN

El acero AISI M2 tiene en su microestructura

martensita revenida y no revenida y carburos probablemente del tipo M_6C y MC . Tiene una orientación cristalográfica preferencial en el plano (110) perteneciente a la martensita. La martensita tiene una estructura cristalina tetragonal con un parámetro de red $a = b = 2,8540 \text{ \AA}$ y $c = 2,9830 \text{ \AA}$. Por su parte el TiN tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con un parámetro de red $a = 4,244 \text{ \AA}$. La relación entre el parámetro de red de ambas estructuras cristalinas es de 1:1.5 aproximadamente, lo que significa que un cristal de TiN podría crecer sobre 1,5 cristales de martensita, lo cual facilita que los cristales de TiN tengan un crecimiento en un plano preferencial que en este caso es el (200), que es el que posee menor energía superficial.

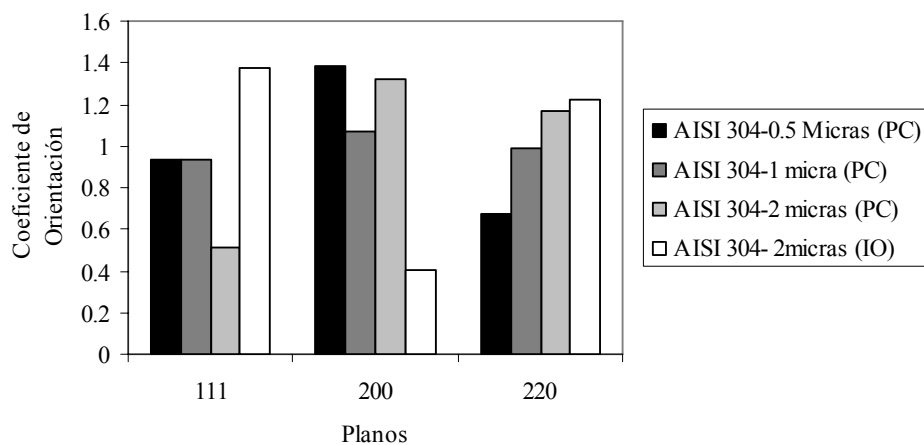


Figura 8. Orientación cristalográfica de las películas delgadas de TiN depositadas sobre acero AISI 304

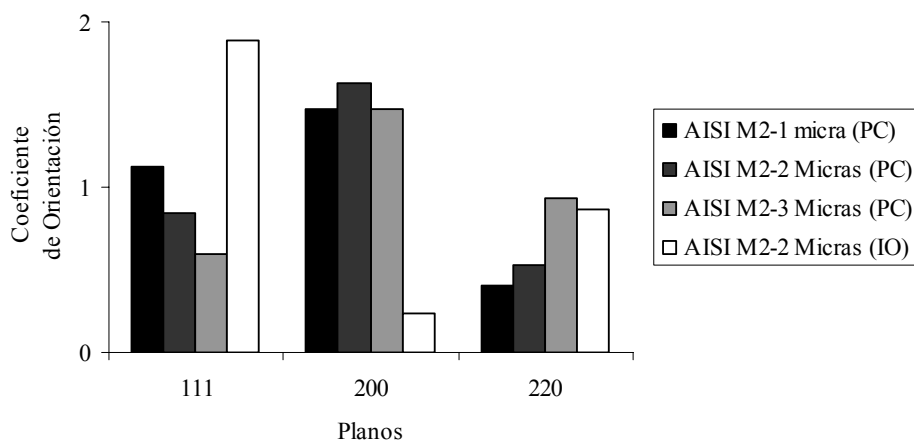


Figura 9. Orientación cristalográfica de las películas delgadas de TiN depositadas sobre acero AISI M2.

Esta diferencia en los valores de los parámetros de red de ambas estructuras cristalinas genera un desajuste en la intercara entre las redes de la martensita y la capa de TiN.

Para estimar el desajuste y la longitud media entre las dislocaciones de desajuste en la intercara se utilizó la ecuación

$$\delta = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (3)$$

donde a_f y a_s son respectivamente los parámetros de red de la capa de TiN y del sustrato (Martensita para el caso del AISI M2).

De igual forma se puede calcular la distancia D_δ que hay entre las dislocaciones de desajuste en la intercara martensita α -TiN utilizando la ecuación

$$D_\delta = \frac{(a_f + a_s)^2}{4(a_f - a_s)^2} \quad (4)$$

Se encontró que el desajuste en la intercara entre las redes de la martensita y la capa de TiN es de 49,5% aproximadamente en todas las muestras, con una distancia promedio entre las dislocaciones de desajuste en la intercara Martensita – TiN de 9,01 Å.

La microestructura del acero AISI 304 consta de una matriz de austenita con algunas picaduras (picado generado por el proceso de pulido), precipitados y maclas, tiene una orientación preferencial en el plano (111) perteneciente a la austenita.

La austenita tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con un parámetro de red $a = 3,5910$ Å. La relación entre el parámetro de red de ambas estructuras cristalinas es de 1:1,18 aproximadamente, lo que significa que un cristal de TiN podría crecer sobre 1,18 cristales de austenita, lo cual dificulta que los cristales de TiN tengan un crecimiento en un plano preferencial determinado.

Esta diferencia en los valores de los parámetros de red de ambas estructuras cristalinas genera un desajuste en la intercara entre las redes de la austenita y la capa de TiN de 18,90% aproximadamente en todas las muestras, con una distancia promedio entre las dislocaciones de desajuste en la intercara Austenita – TiN de 22,7 Å, valores obtenidos al aplicar las ecuaciones 3 y 4.

La resistencia eléctrica específica del acero AISI 304 es $0,75 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ y la del acero AISI M2 es $0,54 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ a 25°C [13]. El acero AISI M2 tiene

una resistencia eléctrica menor que el acero AISI 304, lo cual significa que el bombardeo iónico sobre este sustrato es mayor porque no se genera carga superficial que podría impedir el arribo de iones incidentes u ocasionar pérdida de energía de los mismos.

A medida que la película crece, se aleja de la influencia que ejerce sobre ella el sustrato (coeficiente de expansión térmica, esfuerzos residuales), y los átomos que llegan a depositarse se encuentran con una estructura más ordenada y se favorece la formación de planos con una orientación cristalográfica definida.

3.2 Influencia de la Técnica en la Textura Cristalográfica de las Películas Delgadas de TiN

La diferencia básica entre los procesos de pulverización catódica e implantación iónica es que los procesos por pulverización catódica están caracterizados por una baja energía (10 eV) [14] y predominan las partículas neutras del blanco dentro del vapor. Debido a la aplicación de un voltaje negativo al sustrato una parte de los iones del gas de trabajo, cerca a la fuente, son dirigidos al sustrato. Su energía es determinada por el voltaje bias y la presión del gas, la cual a su vez afecta la probabilidad de pérdida de energía por la dispersión y las colisiones de las partículas. La energía de los iones equivale a algunos cientos de eV, suficientes para producir defectos en la película en crecimiento [15]. Además el material particulado es generado por evaporación por impacto y transferido por un proceso de transferencia de momento [16].

En el caso de los procesos Implantación iónica no solo trabaja los iones del gas, sino también los iones del material del blanco que golpean con energías comparables (10^2 eV) [14] la capa en crecimiento, ambos contribuyen a formar una estructura con defectos en el interior de los granos en crecimiento. La evaporación es generada por evaporación térmica.

En resumen, se puede decir, que la principal diferencia de las técnicas discutidas es el amplio espectro de energía de las partículas cargadas o neutras que llegan a la superficie de la película en crecimiento y como ya se sabe el bombardeo de los iones y los efectos cinéticos influyen fuertemente en la orientación cristalográfica de la película.

La formación de los recubrimientos depositados por Pulverización Catódica con magnetron ocurren en

condiciones muy fuertes de no equilibrio.

Los modelos termodinámicos básicos de formación de textura en películas de TiN depositadas por Pulverización Catódica con Magnetrón asumen que la formación de una orientación preferencial de una dirección cristalográfica particular a lo largo de la superficie macro-normal (N), está determinada por la necesidad de minimizar dos parámetros termodinámicos, la energía superficial y la energía de deformación acumulada. Siguiendo un modelo simple de ruptura de enlaces, se ha evaluado la energía superficial de los planos cristalográficos principales en el TiN y de acuerdo con los resultados obtenidos, el plano (200) es el que tiene la menor energía. Así, los modelos creados de formación de textura en películas de TiN los cuales están basados en la suposición de que la principal fuerza motriz es la minimización de la energía superficial predicen que la textura cristalográfica (200) es debida a la formación preferencial de núcleos para los cuales los planos (200) son paralelos a la superficie del sustrato. Según los modelos propuestos la orientación preferencial está determinada por la competencia entre los dos parámetros, la energía superficial y la energía elástica superficial. Según estos modelos, para espesores muy pequeños la formación de la orientación preferencial está gobernada por la minimización de la energía mientras que para espesores más grandes el principal factor que influencia la formación de la textura viene a ser la energía de deformación acumulada, la cual incrementa linealmente con el espesor [17].

En los estados iniciales a baja temperatura el la película depositada en ausencia de un bajo bombardeo de iones (potencia baja), se producen mezcla de columnas con orientaciones (002) y (111). Los granos (002) tienen una base ancha mientras los granos (111) tienen una base estrecha. Esto sucede debido a que la difusión de los átomos depositados en la superficie a baja energía es fácil, orientación (002), ya que es como si existiera un solo enlace por átomo depositado, mientras la difusión en la orientación (111) es mucho más difícil (existen tres enlaces por átomo depositado). Así, mientras en el estado estacionario la densidad de átomos adheridos en los planos (002) es baja debido a una rápida migración de los átomos hacia los bordes de la película, las estrechas columnas (111) crecen rápidamente en la dirección normal de la superficie y consume gran fracción del flujo de

átomos que arriban a la superficie [18].

Para explicar la orientación preferencial de las muestras depositadas por implantación iónica, la tendencia a la energía superficial más baja se acepta como una ley física, la cual determina el desarrollo de una orientación preferencial en un recubrimiento si la movilidad superficial de los átomos es lo suficientemente alta. Para materiales monoatómicos cúbicos centrados en la cara la energía superficial es mínima para el plano (111). El TiN no es un material monoatómico, pero tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, y se puede asumir por lo tanto que la energía superficial es también mínima si el plano (111) es paralelo a la superficie del sustrato. Por lo tanto la minimización de la energía superficial podría explicar la orientación preferencial (111) observada en la película de TiN [19].

La presencia de esta textura no es sorprendente puesto que el plano (111) en el TiN es uno de los que posee más baja energía de deformación debido a la anisotropía en el modulo de Young. Por lo tanto, el alineamiento normal a la dirección de crecimiento reduce la energía total por debajo de la energía de deformación que domina el crecimiento [20].

3.3 Influencia del Espesor de la Capa en la Textura Cristalográfica de las Películas Delgadas de TiN Crecidas por Pulverización Catódica

En la figura 10 se puede notar que en las muestras depositadas por pulverización catódica, con el aumento del espesor de la película empieza a disminuir la intensidad del plano (111) y empieza a aparecer el plano (220), el cual posee una energía superficial menor que el plano (111) pero una energía de deformación muy parecida.

En la Figura 11 se observa que en las muestras depositadas por Pulverización catódica igual que en el acero AISI 304, a medida que aumenta el espesor de la capa disminuye la intensidad del plano (111) y comienza a aparecer el plano (220).

Durante el bombardeo de iones, ocurre la densificación de la película debido al aumento de la movilidad de los átomos en la superficie, lo cual elimina la porosidad de la superficie y aumenta la energía de deformación en la película lo que influye en la formación de granos texturados durante el crecimiento de la capa [21].

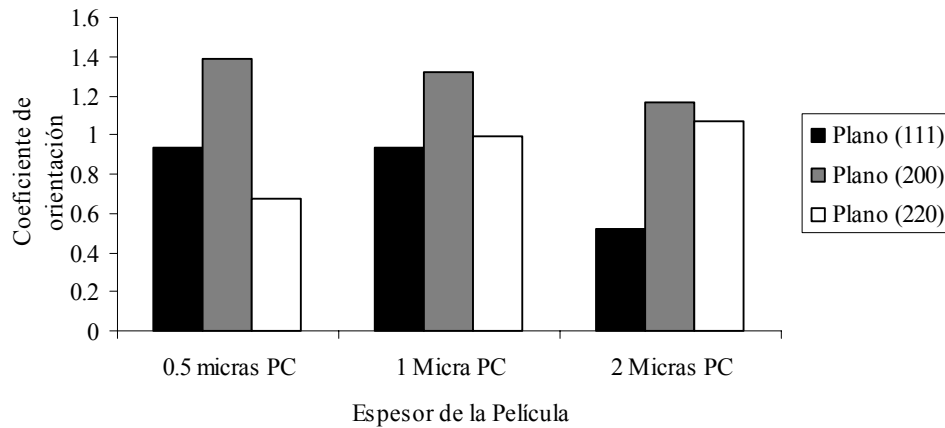


Figura 10. Variación del coeficiente de orientación con el espesor de la película del TiN depositada sobre acero AISI 304

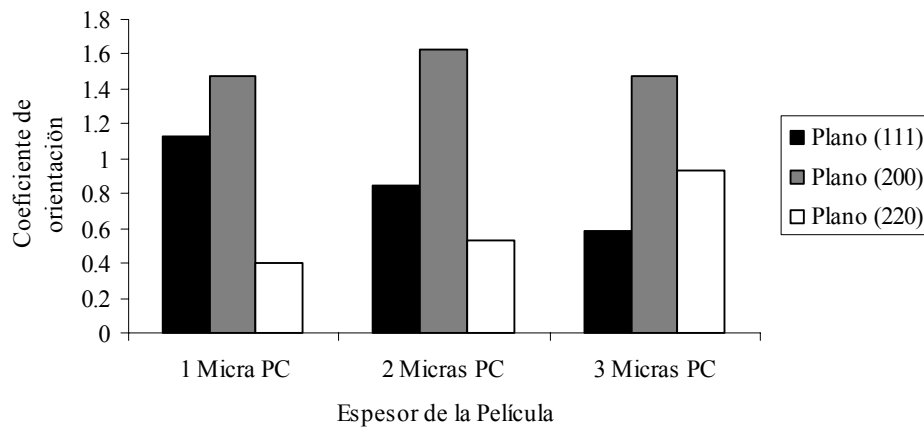


Figura 11. Variación del coeficiente de orientación con el espesor de la película del TiN depositada sobre acero AISI M2.

La movilidad de un átomo a través de una superficie dependerá de su energía, de las interacciones con otros átomos y con la superficie (enlace químico), y la temperatura de la superficie. Mientras la movilidad sobre una superficie puede variar debido a cambios en la química y en la cristalografía. Por lo tanto los diferentes planos cristalográficos de una superficie tienen diferentes energías libres superficiales lo cual afecta la difusión en la superficie. Esto significa que los diferentes planos cristalográficos crecerán a diferentes velocidades durante la condensación de los adatoms.

Con la continua deposición, el espesor de la película aumenta lo cual resulta en una competencia entre la energía de deformación y la energía superficial para determinar la orientación de la película en crecimiento. Con el incremento en el espesor la energía de deformación llega a ser

mayor que la energía superficial favoreciendo la formación de planos con energía de deformación muy baja como es el caso del plano (111) y (220) [22].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se estudió la influencia del sustrato, espesor de la capa y técnica de depósito en la textura cristalográfica de películas delgadas de TiN y se llegó a las siguientes conclusiones:

- La técnica de depósito es la que tiene mayor influencia en la orientación cristalográfica de la película. En las capas depositadas por Pulverización Catódica con Magnetron la orientación cristalográfica preferencial fue en el plano (200) que es el que posee menor energía de deformación superficial y en las

capas depositadas por Implantación Iónica la orientación preferencial fue en el plano (111) que es el que posee menor energía de deformación.

- En las capas depositadas sobre el acero AISI 304, la intensidad en el plano (200) aumentó con el espesor de la película, debido a que mientras más se aleja del sustrato disminuye el efecto que este ejerce sobre la película por la diferencia de los parámetros de red y los defectos cristalinos permitiendo que los átomos que llegan a la película crezcan con una orientación preferencial determinada. En cambio, en el acero AISI M2 la intensidad relativa del plano (200) permanece constante con el espesor.
- A medida que aumenta el espesor de la capa en ambos sustratos, empieza a aparecer el plano (220), dado que la energía de deformación de la película aumenta favoreciendo la aparición de planos con una energía de deformación menor.

5. AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, por la financiación del proyecto de investigación CODI mediana cuantía, MDC06-1-02: “Determinación de Esfuerzos Residuales en Materiales Compuestos Mediante la Técnica de Difracción de Rayos X: CMM's y Capas Cerámicas sobre Sustratos Metálicos” del cual hace parte este trabajo. Al Dr. Juan Manuel Meza por suministrar las muestras utilizadas en esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Espinoza Beltrán FJ, González Hernández J, *Avance y Perspectiva* (México) 2002; **21** (Nov-Dic): 347-354.
- [2] Hultman L, Sundgren J, “Structure/Property Relationships for Hard Coatings”. En: *Handbook of Hard Coatings – Deposition Technologies, Properties and Applications*, Bunshah RF (ed.). New York (EE.UU.): Noyes Publications, 2001; p. 110-112.
- [3] Rauschenbach B, Gerlach JW, *Cryst. Res. Technol.* 2000; **35** (6–7): 675–688.
- [4] Zoestbergen E, *X-ray Analysis of Protective Coatings*, Tesis Ph.D. Groningen (The Netherlands): Rijksuniversiteit Groningen, [En línea] 2000. [citado 20-Dic-2009]. Disponibles en la web: < <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2000/e.zoesterberg> en/>.
- [5] Pascual R, “Crecimiento y Estructura de Recubrimientos”. En: *Tercer Curso Latinoamericano: Procesamiento de Materiales por Plasma*. Buenos Aires (Argentina): CNEA. JICA, 2000, p. 163-176.
- [6] Falub CV, Karimi A, Fontaine F, Kalss W, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2007; **15** (2): 105-110.
- [7] Meza J, *Técnicas de Indentación Aplicadas al Estudio de Propiedades Mecánicas de Recubrimientos de Nitruro de Titanio*, Tesis M.Sc.. Medellín (Colombia): Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 2004.
- [8] Rodriguez R, Hoyos N, *Scientia et Technica* 2004; **10** (26): 161-165.
- [9] Franco CV, Fontana LC, Bechi D, Martinelli AE, Muzart JLR, *Corros. Sci.* 1998; **40** (1): 103-112.
- [10] Culcasi JD, Elsner CI, Di Sarli AR, “Efecto del Tamaño de Cristales de Cinc Sobre la Deformación y el Comportamiento Electroquímico de Aceros Galvanizados”. En: *Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu (Brasil): 2006, p. 5276-5287
- [11] Sacco E, Culcasi JD, Elsner CI, Di Sarli AR, “Efecto de la Deformación por Tracción sobre la Textura y Resistencia a la Corrosión de Chapas Galvanizadas”. En: *Anales SAM*. Córdoba (Argentina): 1999, p. 90-94.
- [12] Chou W-J, Yu G-P, Huang J-H, *Surf. Coat. Technol.* 2002; **149** (1): 7-13.
- [13] Manual aceros BOHLER.
- [14] Oettel H, Wiedemann R, *Surf. Coat. Technol.* 1995; **76-77** (1): 265-273.
- [15] Caykoylu M, “Ion Plating”. [En línea] 15-oct-2006 [citado 19-dic-2009]. Disponible en la web: <<http://www.makinamuhendisi.com/mechanical/mechanical-engineering-archives/321-Ion-Plating.html>>.
- [16] “How are PVD coatings deposited?: The Magnetron - What is a magnetron?”, Web sobre *Physical Vapour Deposition*, PVD (www.pvd-coatings.co.uk). [En línea] 2005 [citado 20-dic-2009]. Disponible en la web: <<http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-magnetron.htm>>.
- [17] Iordanova I, Kelly PJ, Mirchev R, Antonov

- V, *Vacuum* 2007; **81** (7): 830–842.
- [18] Alfonso J, Pacheco EF, *Revista Colombiana de Fisica* 2003; **35**(1): 47-51.
- [19] Quaeyhaegens C, Knuyt G, D'Haen J, Stals LM, *Thin Solid Films* 1995; **258** (1-2): 170-173.
- [20] Carvalho NJM, Zoestbergen E, Kooi BJ, De Hosson JThM, *Thin Solid Films* 2003; **429** (1-2): 179–189.
- [21] Vipin C, Jayaganthan R, Ramesh C, *Mater. Charact.* 2008; **59** (8): 1015-1020.
- [22] Douglas E, Jogender S, Krishnan N, *Surf. Coat. Technol.* 2002; **160** (2-3): 206-218.

ESTIMACIÓN VÍA EXPERIMENTAL DE LA FORMABILIDAD DE LÁMINAS DE ALUMINIO DE PUREZA COMERCIAL

Jhon E. Barbosa ^{1*}, Ismael H. García ¹, José J. Fuentes ^{2*}

1: Universidad Francisco de Paula Santander, Grupo de Investigación Diseño Mecánico y Mantenimiento, Avda. Gran Colombia, N° 12E-96, Apdo. 1055, Cúcuta, Colombia.

2: Universidad Nacional Experimental del Táchira, Dpto. Ing. Mecánica, Avda. Universidad, s/n, Apdo. 436, San Cristóbal, Venezuela.

*E-mail: jhebar@hotmail.com; jfuentes@unet.edu.ve

Recibido: Nov-2008; Revisado: 22-Jul-2009; Aceptado: 23-Jul-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

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

En este trabajo se investigó por vía experimental la formabilidad de láminas de aluminio de pureza comercial designado AA-1100-O de 0,6 y 0,7 mm de espesor. Se trabajó con muestras de láminas, tal y como son fabricadas, efectuándosele a las mismas estudios de laboratorio tales como: análisis químico, ensayo de tracción, ensayo de altura de copa y ensayo con punzón hemisférico. De esta manera, se determinaron la resistencia a la tracción, el límite elástico convencional, el porcentaje de alargamiento hasta fractura, el coeficiente de endurecimiento por deformación, la altura de copa y la curva límite de formado; factores todos que ayudan a pronosticar la formabilidad de la lámina. En concreto, se encontró que la facilidad de conformación mecánica de la lámina mejora con el aumento de su espesor. Asimismo, se determinó que existe una correlación apropiada entre la formabilidad, el espesor, el porcentaje de alargamiento hasta fractura en tracción, la altura de copa y las curvas límites de formado.

Palabras Claves: Formabilidad, Altura de Copa, Curva límite de formado.

Abstract

This paper presents an experimental study of the formability of commercially pure aluminum sheets, with 0.6 and 0.7 mm thickness, designated AA-1100-O. In this research several laboratory tests were conducted, such as: chemical analysis, tensile test, ball punch deformation test and hemispherical punch method. The tested parameters with direct or indirect influence in the aluminum sheet formability were: ultimate tensile strength, yield strength, total elongation, the strain hardening exponent, cup height and forming limit diagrams, which were determined by testing samples cut from the sheet, as received. The results of these tests allowed to establish that the aluminum sheet formability increased with thickness. In addition, good correlations were obtained between formability, thickness, total elongation, cup height and forming limit diagrams.

Keywords: Formability, Cup height, Forming limit curve.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de conformación mecánica de la lámina metálica –p.ej., embutido profundo, estirado– tiene especial importancia en la fabricación de componentes estructurales en la industria del automóvil, aeronáutica y otros sectores [1]. Los metales más usados para tal propósito son aceros, aleaciones de aluminio y aleaciones de titanio [2]. El éxito de dicha tecnología depende de la formabilidad de la lámina, que está relacionada con la optimización y control de calidad del producto final [3]. La formabilidad puede definirse

como una medida de la cantidad de deformación que un material puede experimentar en un proceso de formado sin que falle, tal como adelgazamiento localizado o fractura [4]. La formabilidad varía con las propiedades del material y las condiciones de deformación [5]. Por otra lado, el campo de esfuerzos y deformaciones son tan diversos durante un proceso de formado que un sólo ensayo no sirve para predecir la formabilidad de los materiales en todas las situaciones [6].

La formabilidad puede ser explorada a partir de diversos parámetros que se obtienen del ensayo de

tracción estándar (alargamiento hasta fractura, coeficiente de endurecimiento por deformación, relación de deformación plástica y otros) [7], pero, no son suficientes, ya que, la formabilidad depende de la habilidad del metal para distribuir la deformación por toda la superficie de la lámina, que a su vez depende de las condiciones de frontera como la fricción [5].

Otros ensayos fueron diseñados para simular condiciones comúnmente encontradas en procesos industriales de deformación mecánica, como estado de esfuerzos biaxiales y, así, estimar la formabilidad [8]. Un primer desarrollo fue el ensayo de copa Olsen/Erichsen el cual comprende el embutido profundo de una pequeña copa. Este ensayo fue cuestionado por Hecker [9], quien le atribuyó fallos por enfatizar el doblado, debido al pequeño tamaño de la copa. Él introdujo un punzón hemisférico más grande de 100 mm de diámetro, junto con un reborde de apriete cerca del agujero de la matriz para reducir el doblado e imponer estirado. Luego, Ghosh [10] introdujo el uso de diversos anchos de tira y condiciones de lubricación para producir un amplio intervalo de estados de deformación, usando la geometría básica del equipo de Hecker. La altura mínima del punzón observada para una variedad de condiciones fue la medida de la formabilidad. Estos desarrollos fueron luego formalizados como el ensayo de altura de domo límite (LDH, siglas en inglés).

Posteriormente, Keeler y Backofen [11] y Goodwin [12] introdujeron el concepto de diagramas límites de formado (FLD, siglas en inglés). Esto tuvo un impacto significativo tanto en la academia como en la industria, al presentar una metodología de cómo determinar la deformación máxima que un material puede desarrollar durante un proceso de formado. En un FLD, la curva límite de formado (FLC, siglas en inglés) define la deformación máxima que puede ser obtenida por una lámina antes de que tenga lugar el adelgazamiento, y, es expresada en términos de la deformación principal mayor frente a la deformación principal menor. Los métodos experimentales para determinar los FLDs son bien conocidos, como el estirado sobre un punzón hemisférico [13] o punzón circular con fondo plano en los ensayos de copa de Marciniak [14] y Tadros y Mellor [15].

En el presente trabajo se estudia la formabilidad por vía experimental de láminas de aluminio de 0,6 y 0,7 mm de espesor, que utiliza la empresa

colombiana Aluminios ONAVA, ubicada en Cúcuta, en la fabricación de utensilios de cocina. El material fabricado en la misma empresa, primero, es fundido y, luego, sometido a laminado en varias etapas de reducción porcentual, según diversas orientaciones, que, al final es recocido a 380°C. El propósito final de este trabajo es que los resultados puedan ser transferidos a la empresa para el control de su producción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la fase metodológica de este trabajo se recogieron muestras representativas de aluminio fundido y laminado. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a diversos ensayos de laboratorio para determinar su composición química, propiedades mecánicas y tecnológicas.

2.1 Análisis Químico del Aluminio Utilizado

La determinación cuantitativa de los elementos químicos presentes en el aluminio fundido solidificado –no laminado– se obtuvo mediante espectrometría de emisión óptica, a través de un espectrómetro marca SHIMADZU, modelo 5500. En la Tabla 1 se refleja la proporción en porcentaje en peso de los elementos químicos.

Tabla 1: Composición química promedio del aluminio utilizado

<i>Elemento</i>	<i>% (en peso)</i>
Fe	0,38
Cu	0,07
Mg	0,03
Al	Balance

Como se observa en la Tabla 1, se trata de un aluminio comercialmente puro, que se designa como AA-1100–O [16]. La letra O de la designación señala que el material fue sometido en fábrica a recocido de recristalización a 380°C.

La principal impureza del aluminio es el hierro, normalmente, presente en la forma de partículas insolubles de aluminuro de hierro, FeAl_3 , que tienen una gran influencia en la fractura de la lámina durante la deformación mecánica [17].

2.2 Ensayo de Tracción

El ensayo de tracción se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos SHIMADZU AG 250, conforme al método descrito en la norma ASTM E8M. La velocidad del ensayo se fijó en

2,5 mm/min. Se emplearon tres probetas planas para cada una de las orientaciones investigadas, respecto a la dirección de laminación de la chapa, a saber: 0, 45 y 90°; y, para cada espesor de lámina estudiado (0,6 y 0,7 mm). Los detalles morfológicos y dimensionales de las probetas son los prescritos en dicha norma. Las propiedades mecánicas a tracción medidas fueron: Resistencia a la tracción, σ_u , límite elástico convencional del 0,2 por 100, $\sigma_{y(0,2\%)}$, y porcentaje de alargamiento hasta fractura sobre 50 mm de longitud calibrada, A_{50} .

Para la medida del coeficiente de endurecimiento por deformación, n , se siguió las directrices establecidas en la norma ASTM E646.

2.3 Ensayos Simulativos

Con respecto a los ensayos simulativos se emplearon dos métodos de gran uso industrial para pronosticar la formabilidad de la lámina metálica [18]. Ellos son: El ensayo de deformación con punzón de bola, o como se le conoce también ensayo de copa Olsen [19], y el ensayo de domo hemisférico, o ensayo de severidad.

La altura de copa fue medida usando un equipo para deformación mecánica con punzón de bola, cuyo diámetro es de 22,22 mm (Figura 1), diseñado y construido en nuestros laboratorios, según especificaciones dadas en la norma ASTM E643.



Figura 1. Detalles del diseño del equipo para el ensayo de altura de copa.

El equipo para deformación mecánica con punzón de bola fue entonces acoplado a una máquina de tracción-compresión HOYTOM HM-D100. Dicha máquina permite medir el desplazamiento del cabezal móvil y la carga aplicada. El ensayo consistió en someter individualmente discos planos de aluminio a estirado biaxial, los cuales se aprisionan circunferencialmente entre dos matrices planas circulares que componen el equipo. La velocidad de deformación se fijó en 4,8 mm/min. Durante el ensayo la superficie libre del disco adopta la forma de un domo. El criterio para el final del ensayo que se aplicó fue el de caída de un 5% de la carga aplicada desde el valor máximo. Esto se asocia al encuellamiento localizado que se produce en el domo formado, previo a la fisuración.

Por su parte, el ensayo con punzón hemisférico de diámetro 101,6 mm (o ensayo de severidad) ha permitido obtener la curva límite de formado, CLF, para cada espesor de lámina. El equipo (Figura 2), también fue construido en nuestra Universidad conforme a datos que se indican en la norma ASTM E 2218.



Figura 2. Equipo usado para determinar la curva límite de formabilidad.

El ensayo consistió en someter a estirado biaxial siete tiras rectangulares de aluminio de 175 mm de largo y anchos desde 25 a 175 mm, con incrementos de 25 mm, para cada espesor de lámina. Las tiras se obtuvieron de una muestra de lámina, sobre la que

fue impreso –vía fotograbado– un patrón repetitivo de círculos de 2,5 mm de diámetro, formando grupos de cuatro dentro de una cuadrícula de 7 mm de lado (Figura 3), según uno de los modelos propuestos en la norma antes mencionada. Al igual que en el ensayo de copa, la velocidad se fijó en 4,8 mm/min, y el criterio para el final del ensayo fue el de adelgazamiento localizado, que se produce con una caída del 5% de la carga aplicada.

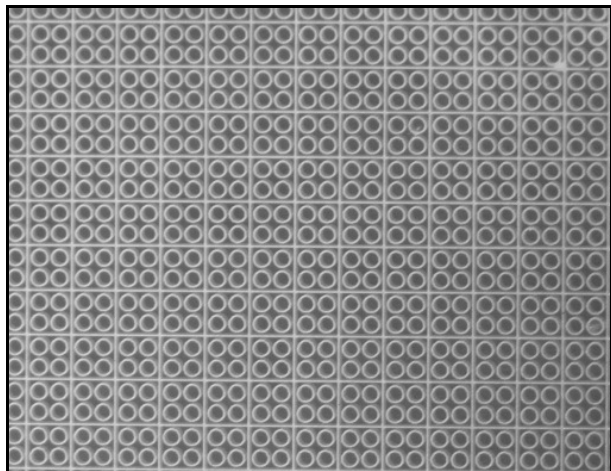


Figura 3. Patrón de círculos usado para la medida de deformaciones.

Durante el ensayo los círculos se deforman a elipses. Los ejes mayor y menor de una elipse representan las direcciones de deformación principales. La deformación en estas dos direcciones fue entonces medida como el cambio porcentual en las longitudes de los ejes mayor y menor (e_1 y e_2), usando para ello una cinta transparente graduada –regla Mylar– [20]. Estas deformaciones en las regiones proclives al fallo, en cada tira metálica ensayada, permitieron construir la curva límite de formado, CLF, para cada uno de los espesores de lámina de aluminio, siguiendo las directrices dadas en la norma ASTM E 2218.

En este trabajo, el fallo se produce cuando es visible el encuellamiento, o dicho también, adelgazamiento localizado. Las áreas inmediatamente adyacentes al fallo son de particular interés en la evaluación de la capacidad de conformación de la lámina. La localización de combinaciones de deformación que producen fallos definen la curva límite de formabilidad. El área debajo de esta curva abarca todas las combinaciones de deformación (e_1 y e_2) que el metal puede resistir con seguridad [19]. Así, la curva límite de formado, CLF, es uno de los

métodos preferidos en la industria transformadora de la lámina para examinar fallos potenciales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades Tensiles

En la Figura 4 se presentan los valores promedio de la resistencia a la tracción, σ_u , y porcentaje de alargamiento hasta fractura sobre 50 mm de longitud calibrada, A_{50} , de probetas orientadas a 0, 45 y 90° respecto a la dirección de laminación.

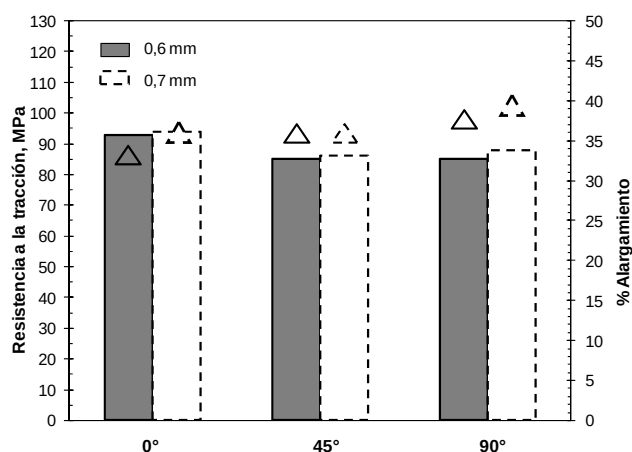


Figura 4. Resistencia y alargamiento de probetas orientadas a 0, 45 y 90° respecto a la dirección de laminación.

En la Figura 4 las barras de color gris oscuro y blanco dan cuenta de la resistencia mecánica de las láminas de 0,6 y 0,7 mm de espesor, respectivamente, mientras que, los triángulos de línea continua y segmentada señalan el porcentaje de alargamiento, correspondientemente.

Para cada espesor de lámina, se observa, que, la resistencia y el alargamiento, parecen variar poco con la orientación de ensayo, ya que el intervalo de valores tiene una dispersión pequeña, en torno a 3,5 MPa y 1,7%, respectivamente. Asimismo, el límite elástico y el coeficiente de endurecimiento por deformación, no indicados en la figura, parecen poco sensibles a la dirección en que se miden. Esto, en principio, resulta de la condición como son fabricadas las láminas, que incluye un recocido a 380°C. Los valores promedio globales de σ_u , $\sigma_{y(0,2\%)}$ y A_{50} (88,5 MPa, 40,5 MPa y 36,13%, respectivamente) están dentro de los límites establecidos por la norma ASTM B209 para láminas de aluminio AA-1100-O (σ_u : 75-105 MPa, $\sigma_{y(0,2\%)}$: 25 MPa –min–, A_{50} : 15-28 % –min–).

En cuanto a la relación de las propiedades mecánicas con el espesor de la lámina, la ductilidad, A_{50} , fue la más favorecida al incrementarse en 3,4% con un aumento en 0,1 mm del espesor.

3.2 Altura de Copa

La Figura 5 muestra la configuración geométrica experimental que adopta el disco de aluminio debido a la deformación impuesta por el punzón de bola de 22,22 mm. La flecha de la figura señala el adelgazamiento localizado circunferencial en el domo o copa, que se desarrolla hacia el final del ensayo. El reborde exterior en alto relieve, que se observa, se produce al sujetar la muestra al equipo para impedir su deslizamiento con relación a las superficies de la matriz durante el ensayo.

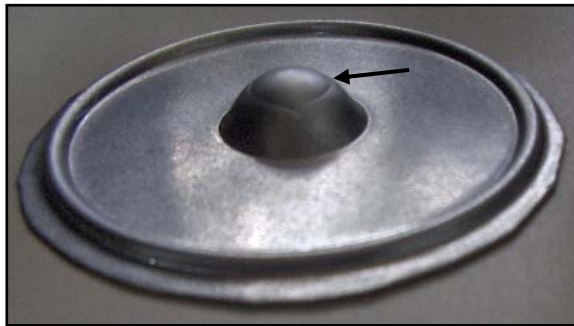


Figura 5. Morfología de la chapa de aluminio de 0,7 mm de espesor producida tras el ensayo.

En lo que concierne a los resultados numéricos, la Figura 6 muestra valores de la carga aplicada (en N) frente al desplazamiento del punzón (en mm), que se obtuvieron de ensayos de altura de copa. En la Figura 6 se recogen dos curvas representativas carga-desplazamiento de los espesores de lámina investigados, a saber: línea continua y línea segmentada que reflejan el comportamiento mecánico de las láminas de 0,7 y 0,6 mm, respectivamente.

La altura de copa promedio, en el punto de máxima carga, para la lámina de aluminio de 0,6 mm es de $8,7 \pm 0,4$ mm, mientras que, para la lámina de aluminio de 0,7 mm resultó ser de $9,5 \pm 0,2$ mm. Según esto, puede decirse, que la respuesta frente a deformación plástica de la lámina del aluminio estudiado mejora ~ 10% al aumentar en 0,1 mm su espesor.

Por otro lado, al compararse las Figuras 4 y 6, se pone de manifiesto, que, la altura de copa y el

porcentaje de alargamiento hasta fractura se correlacionan en algún grado.

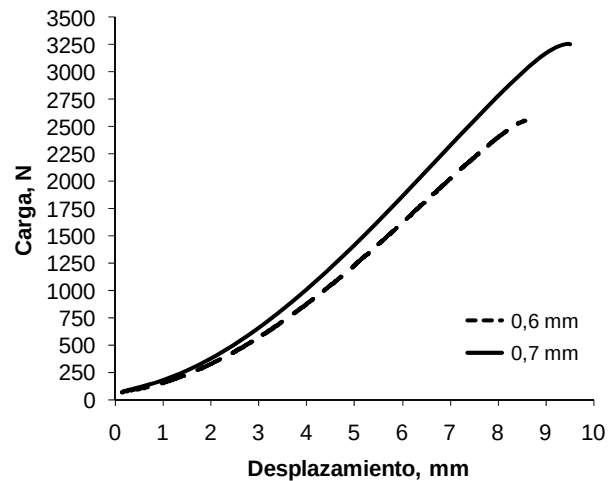


Figura 6. Curvas carga vs. desplazamiento representativas de muestras de Al de 0,6 y 0,7 mm de espesor.

La altura de copa de las láminas del aluminio investigado (8,7 y 9,5 mm para espesores de 0,6 y 0,7 mm, respectivamente, de Al AA-1110-0) resultó ser más alto que el de aleaciones de aluminio comercial (p.ej. 6,7; 7,0 y 7,7 mm para espesores de 0,89 mm de Al-AA-3003-0, 0,86 mm de Al-AA-5052-0 y 2,36 mm de Al AA-7021-0, respectivamente) reportados en la literatura [19] para condiciones similares de ensayo.

3.3 Curva Límite de Formado

La Figura 7 muestra la forma que adopta una tira rectangular plana de aluminio de 150 mm de ancho tras someterse a deformación mecánica en el equipo para ensayo de severidad (Figura 2). A título comparativo, la Figura 8 señala la configuración geométrica final de una tira de aluminio de 25 mm de ancho y del mismo espesor.

En ambas figuras se contemplan diversos grados de deformación plástica en el patrón de círculos impreso sobre la superficie de las láminas. En las tiras más anchas (Figura 8), los círculos se ensacharon, tendiendo a una condición de estirado biaxial, mientras que, en las más estrechas, los círculos individuales pasaron a ser elipses alargadas, predominando un estado de deformación uniaxial, como se prevé que lo hagan [21].

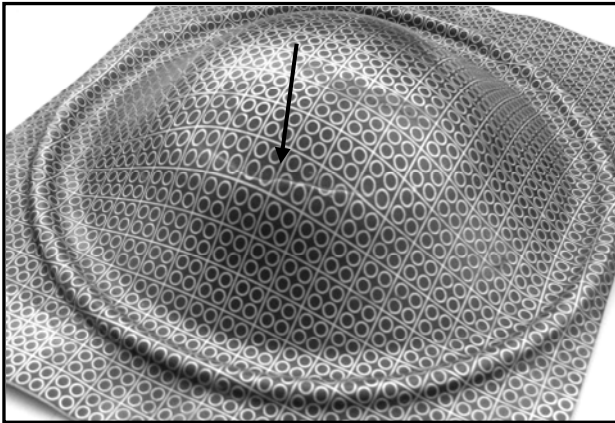


Figura 7. Configuración geométrica de una tira de aluminio de 150 mm de ancho y 0,7 mm de espesor producida tras el ensayo de severidad.

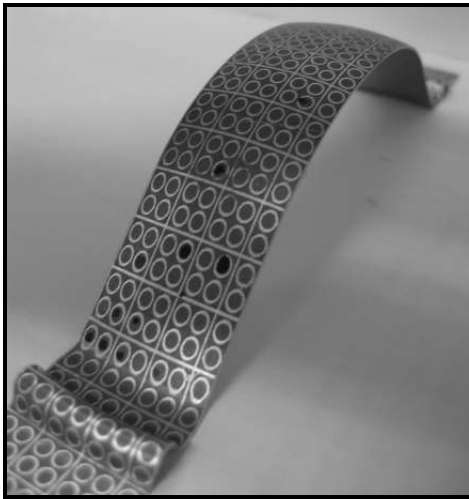


Figura 8. Configuración geométrica de una tira de aluminio de 25 mm de ancho y 0,7 mm de espesor producida tras el ensayo de severidad.

Por otro lado, en la Figura 7 es visible el encuellamiento (ver flecha) que se inicia en torno al plano medio del domo y en dirección transversa, como se presume debe ser el comportamiento correcto del material [18]. En ninguna de las tiras ensayadas el adelgazamiento localizado tuvo lugar en la vecindad del borde de la matriz.

Por su lado, las Figuras 9 y 10 ilustran sendas representaciones del porcentaje de deformación mayor ($\%e_1$) frente al porcentaje de deformación menor ($\%e_2$) para la lámina de aluminio de 0,6 y 0,7 mm, respectivamente.

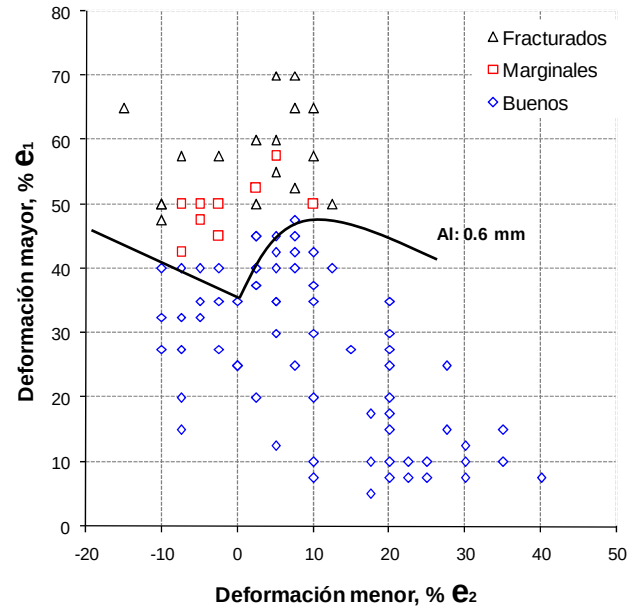


Figura 9. CLF experimental de la lámina de aluminio de 0,6 mm de espesor.

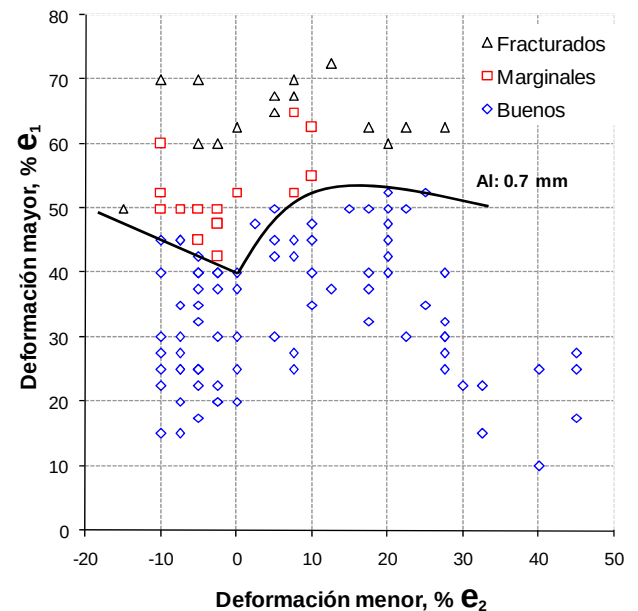


Figura 10. CLF experimental de la lámina de aluminio de 0,7 mm de espesor.

Las curvas límites de formado, CLFs, tanto de la lámina de 0,6 mm como la de 0,7 mm son las típicas para aleaciones de aluminio [13], y se componen de un punto inferior que corresponde a 0% de la deformación e_2 , un segmento lineal ascendente hacia la izquierda de este punto y de un segmento curvo hacia la derecha. También, en la Figura 9 como en la Figura 10 puede observarse, que, la deformación límite en la condición de deformación plana $-0\%e_2$ y en las regiones vecinas, de la lámina de 0,6 mm es

más pequeña comparada con la lámina de 0,7 mm (35% e_l frente a 40% e_l). En general, la CLF de la lámina de aluminio de 0,7 mm alcanza un nivel más alto que la CLF de la lámina de 0,6 mm, siendo, por tanto, mejor su formabilidad. Asimismo, el nivel más alto de la CLF de la lámina de 0,7 mm está de algún modo relacionada con su mayor porcentaje de alargamiento hasta fractura (ver Apartado 3.1) y su mayor altura de copa (ver Apartado 3.2).

4. CONCLUSIONES

Habida cuenta de los resultados y discusiones presentados en las secciones precedentes se ha llegado a la siguiente conclusión:

La lámina de aluminio AA-1100-O de 0,7 mm de espesor tiene una deformación límite más alta que la de 0,6 mm. Para este material existe una correlación apropiada entre el porcentaje de alargamiento hasta fractura en tracción, la altura de copa y las curvas límites de formado. Asimismo, el Al AA-1100 recocido a 380°C exhibe unas propiedades mecánicas a tracción que varían poco con la orientación respecto a la dirección de laminación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER, Cúcuta, Colombia, a la UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL DEL TÁCHIRA, San Cristóbal, Venezuela, y a la empresa CINSA, Cúcuta, por los recursos de laboratorio brindados para la preparación de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Chow CL, Yu LG, Demeri MY, *J. Eng. Mater. Technol.* 1997; **119** (4): 346-353.
- [2] Wilson D, *J. Mech. Work Technol.* 1988, **16** (3): 257-277.
- [3] Jahromi S, Nazarboland A, Mansouri E, Abbasi S, *Iran J. Sci. Technol. B* 2006; **30** (B3): 377-385.
- [4] Gedney R, *Adv. Mater. Process.* 2002; **160** (8): 33-36.
- [5] Wagoner RH, Wang W, Sriram S, *J. Mater. Process. Technol.* 1994; **45** (1-4): 13-18.
- [6] Gedney R, *Qual* 2005; **44**(1): 46-54.
- [7] Miles MP, Siles JL, Wagoner RH, Narasimhan K, *Metall. Trans. A* 1993; **24A** (5): 1143-1151.
- [8] Demeri MY, *J. Appl. Metalwork.* 1983; **2**(4): 288-292.
- [9] Hecker S, *Met. Eng. Quart.* 1974; **14** (4): 30-36.
- [10] Ghosh A. K, *Met. Eng. Quart.* 1975; **15** (3): 53-64.
- [11] Keeler SP, Backofen WA, *ASM Trans. Quart.* 1964; **56** (1): 25-48.
- [12] Goodwin GM, "Application of Strain Analysis to Sheet-Metal Forming Problems in the Press Shop", *SAE Technical Paper No. 680093*, 1968: 380-387.
- [13] Hecker SS, "A Simple Forming Limit Curve Technique and Results on Aluminum Alloys". En: *Proceedings del 7th Biennial Congress of the International Deep Drawing Research Group*. Amsterdam (The Netherlands): International Deep Drawing Research Group IDDRG, 1972, p. 5.1-5.8.
- [14] Marciniak Z, Kuczynski K, *Int. J. Mech. Sci.* 1967; **9** (9): 609-620.
- [15] Tadros A, Mellor P, *Int. J. Mech. Sci.* 1978; **20** (2): 121-134.
- [16] *ASM Handbook, vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, 9th Ed. Materials Park, Ohio (USA): ASM International, 1988, p. 65-66.
- [17] King F, *El Aluminio y sus Aleaciones*, 1ra Ed. México D.F. (México): Limusa, Grupo Noriega Editores, 1992, p. 81-94.
- [18] Kalpakjian S, Schmid S, *Manufacturing Engineering and Technology*, 4th Ed. New Jersey (USA): Prentice-Hall, Inc., 2002, p. 404-407.
- [19] *ASM Handbook, vol. 14: Forming and Forging*, 9th Ed., Davis JR, Semiatin SL (eds.). Materials Park, Ohio (USA): ASM International, 1988, p. 877-899.
- [20] Spence AD, Chan H-L, Mitchell JP, Capson DW, *Comput.-Aided Des. Appl.* 2005; **2** (1-2): 135-144.
- [21] Hecker SS, *Met. Eng. Quart.* 1973; **13**(3): 42-48.

DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS WC-Co-NiCrBSi TRATADOS TÉRMICAMENTE

María de los A. Rodríguez ^{1*}, Linda Gil ², Rafael Pérez ¹, Salvador Ferrara ¹

1: Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

2: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Politécnica (UNEXPO), Puerto Ordaz, Venezuela.

* E-mail: m.rodriguez.ucv@gmail.com

Recibido: 20-Feb-2008; Revisado: 12-Oct-2009; Aceptado: 22-Oct-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

Resumen

Los recubrimientos WC-Co depositados por rociado térmico son utilizados comúnmente en aplicaciones industriales en las cuales alta resistencia al desgaste es requerida. Sin embargo, los recubrimientos obtenidos por estas técnicas son susceptibles de presentar ciertos problemas como lo son: partículas no fundidas o semi-fundidas, pobre adhesión al sustrato, baja cohesión entre partículas y otros defectos que pueden afectar el comportamiento del recubrimiento. Este trabajo tiene como propósito investigar el efecto del tratamiento posterior mediante el uso de una llama oxiacetilénica, sobre la resistencia al desgaste de un recubrimiento WC-Co-NiCrBSi depositado, mediante la técnica de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF), sobre un sustrato de acero AISI 1020. La resistencia al desgaste de los recubrimientos con y sin tratamiento térmico posterior fue evaluada a través de ensayos de erosión, abrasión y deslizamiento con arreglo bola sobre disco. Se determinó que la resistencia a la abrasión del recubrimiento tratado térmicamente aumentó en un 67% comparado con la muestra sin tratamiento, lo cual puede ser atribuido a una menor porosidad, endurecimiento de la matriz y mejor cohesión entre las partículas, otorgadas por el tratamiento térmico. Sin embargo, la aplicación del tratamiento térmico posterior mediante llama oxiacetilénica, no mejoró significativamente la resistencia al desgaste erosivo ni la resistencia al desgaste por deslizamiento. La dureza del recubrimiento obtenida por técnicas de microindentación no sufrió una variación apreciable como consecuencia del tratamiento térmico.

Palabras Claves: HVOF, Cermet, WC-Co-NiCrBSi, Tratamiento térmico posterior, Erosión, Abrasión, Desgaste por deslizamiento.

Abstract

The thermal sprayed WC-Co coatings are commonly used in industrial applications in which wear resistance is needed. Nevertheless, the coatings often present certain problems like not melting or semi-molten particles, poor adhesion to the substrate, low cohesion between particles amongst each other, which could affect the behavior of the coatings. The aim of this work is to investigate the effect of the oxyacetylene flame post heat treatment on the wear resistance of a WC-Co-NiCrBSi coating thermally sprayed using a high velocity oxy-fuel (HVOF) process on an AISI 1020 steel substrate. The wear behavior of the coatings with and without post heat treatment was evaluated by erosion test, rubber wheel tests and pin-on-disk tests. It was determined that the abrasion resistance of the post heat treated coatings increased 67% compared with the sample without treatment, which could be attributed to a less porosity, matrix hardening and better cohesion between the hard particles produced by the flame post heat treatment. Nevertheless, the erosive and sliding wear resistance did not improve significantly with the application of the post heat treatment. The coating's microhardness did not change appreciatively as a consequence of post heat treatment.

Keywords: HVOF, cermet, WC-Co-NiCrBSi, Post heat treatment, Erosion, Abrasion, Sliding wear.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos cerámico-metálicos conocidos comúnmente como cermets, se utilizan ampliamente en aplicaciones en las cuales se requiere buena resistencia al desgaste. Dentro de estos materiales los más utilizados son los carburos de tungsteno (WC-Co) debido a las excelentes propiedades tribológicas que estos materiales exhiben las cuales

son atribuidas a su buena adhesión al sustrato, buena cohesión, baja porosidad, baja tendencia a formar fases frágiles y alta dureza [1-3]. Además, la tenacidad otorgada por la matriz que puede ser de Co, CoCr, Ni o NiCrBSi, conforman sistemas que no solamente son duros sino tenaces, haciéndolos atractivos para numerosas aplicaciones industriales. Las características microestructurales que más

afectan la resistencia al desgaste de los recubrimientos tipo cermet son: el tamaño, forma, distribución, fracción volumétrica y dureza de las fases duras así como también la dureza de la matriz [4-6]. Liao *et al.* [6] reportaron que la resistencia a la abrasión de recubrimientos WC-Co estaba altamente influenciada por la cohesión entre las fases duras y la cohesión de éstas con la matriz. Por su parte, Kulu *et al.* [7] concluyeron que la porosidad juega un papel relevante en la resistencia a la erosión.

Los recubrimientos tipo cermet son generalmente depositados por técnicas de rociado térmico ya que estos procesos ofrecen un método efectivo y relativamente económico para proveer buena resistencia al desgaste sin comprometer otros atributos del componente. Uno de los procesos más adecuados para depositar estos materiales es el rociado térmico de alta velocidad oxígeno combustible (HVOF) debido a las altas velocidades y bajas temperaturas que esta técnica le otorgan a las partículas, lo cual da como resultado una menor descomposición del WC durante la deposición del recubrimiento [8-10].

Sin embargo, los recubrimientos obtenidos por rociado térmico son susceptibles de presentar ciertos problemas como lo son: partículas no fundidas o semi-fundidas, decarburización, porosidad, pobre adhesión al sustrato entre otros, que pueden afectar el comportamiento del recubrimiento [11]. Una alternativa para solventar estos problemas sería modificar los parámetros de rociado, pero podría ocasionar mayor número de partículas no fundidas y baja cohesión, lo cual también podría deteriorar las propiedades del recubrimiento [8]. En buena medida estos problemas pueden ser solventados a través de diferentes tratamientos térmicos posteriores [8,12-14], los cuales son capaces de promover una mejor cohesión entre partículas y mejorar la adhesión sustrato-recubrimiento, disminuir la porosidad, producir transformaciones de fase y formación de otras fases, generar esfuerzos compresivos, homogeneizar el recubrimiento, lo cual conlleva a una mejora sustancial en propiedades como la dureza, resistencia al desgaste, a la fatiga, a la corrosión, entre otros [15-16]. Las aleaciones WC-Co se benefician cuando son mezcladas con aleaciones auto-fundentes NiCrBSi debido a que el níquel mejora la cohesión, el cromo las propiedades tribo-mecánicas, el boro reduce el punto de fusión lo cual produce que la aleación logre fundirse a

temperaturas cercanas a los 980°C y pueda ser tratada térmicamente y el silicio mejora las propiedades auto-fundentes [1,17].

Rodríguez *et al.* [14] en un trabajo anterior estudiaron la resistencia al desgaste y dureza de recubrimientos depositados con aleaciones base níquel y posteriormente tratados con llama oxiacetilénica, horno de atmósfera de argón y horno de vacío y concluyeron que las muestras tratadas térmicamente exhibían un mejor comportamiento frente al desgaste por deslizamiento que las no tratadas. También encontraron que la muestra tratada con llama oxiacetilénica presentó mejores resultados comparada con las muestras tratadas en horno, lo cual fue atribuido a un incremento en la dureza de la matriz y menor descomposición de las fases duras. Estos resultados también fueron reportados por Stoica *et al.* [1] quienes realizaron un estudio similar sobre recubrimientos WC-40%NiCrSiB depositados por HVOF y tratados térmicamente en horno a 850 y 1200°C reportando un incremento considerable en la resistencia al desgaste por deslizamiento y en la dureza, comparada con el recubrimiento sin tratar.

Shrestha *et al.* [18] estudiaron el efecto del tratamiento térmico posterior realizado en horno de vacío a 1050°C sobre un recubrimiento autofundente de Ni-Cr-Mo-Si-B depositado por HVOF y encontraron un incremento en la resistencia a la erosión-corrosión en las muestras tratadas, lo cual fue atribuido al posterior proceso de fusión. Los mismos resultados fueron reportados por Kim *et al.* [8] quienes evaluaron un recubrimiento WC-Co nanoestructurado con tratamiento térmico posterior en horno de atmósfera controlada a 600°C y atribuyeron los resultados obtenidos a un incremento en el volumen de carburos promovido por el tratamiento térmico posterior. Li *et al.* [16] encontraron una mejora sustancial en la dureza superficial de un recubrimiento de WC-Co depositado por rociado térmico por plasma con tratamiento posterior con láser lo cual coincide con los resultados encontrados por Mateos *et al.* [19] quienes concluyeron que el tratamiento térmico posterior con láser incrementó en un factor entre 1,5 a 8 la resistencia al desgaste, lo cual fue atribuido a una disminución de la porosidad. Contrariamente, Chen *et al.* [20] y Wu *et al.* [21] hallaron que el tratamiento térmico posterior realizado con láser disminuyó la dureza y resistencia a la abrasión de recubrimientos depositados con

WC-Co, lo cual atribuyeron a una reducción del tamaño de las partículas de los carburos y a la fractura de aquellos carburos de mayor tamaño lo cual promovió una estructura de fácil remoción de los mismos.

En la literatura revisada, escasos trabajos reportan la influencia del tratamiento térmico con llama realizado sobre estas aleaciones por lo tanto el objetivo del presente estudio es determinar la influencia del tratamiento térmico posterior realizado con llama oxiacetilénica sobre la resistencia al desgaste abrasivo, erosivo y por deslizamiento de un recubrimiento depositado con una aleación WC-Co a la cual se le ha mezclado mecánicamente con un 10% en peso de aleación NiCrBSiWFe (a fin de favorecer el tratamiento térmico) y relacionar esos resultados con la microestructura y dureza de recubrimiento antes y después del tratamiento térmico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En la presente investigación se mezclaron mecánicamente durante 5 horas, 90% en peso de una aleación WC-12%Co y 10% de una aleación base níquel (NiCrBSiWFe). Las características y composición química de estos dos materiales de alimentación se presentan en las Tablas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1: Características de los polvos de alimentación

<i>Polvos</i>	<i>Tamaño de partícula promedio</i>	<i>Forma de la partícula</i>	<i>Proceso de Fabricación</i>
NiCrBSiWFe	315 mesh +15 μ m	Esférica	Atomización
WC-12%Co	- 315mesh +15 μ m	Esférica	Aglomeración y sinterizado

Tabla 2: Composición química de los polvos (%peso).

<i>Polvos</i>	<i>Cr</i>	<i>W</i>	<i>Si</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
NiCrBSiWFe	15	17	4	3	0,8	3,5		Bal
WC-12%Co		82,9			4,09		11,61	

Previo a la deposición del recubrimiento, la superficie del sustrato (acero AISI 1020) fue sometida a un riguroso proceso de desengrase

seguido de un arenado con alúmina (tamaño de partícula de 24 mesh) a una presión aproximada de 0,41 MPa, en dirección perpendicular y a una distancia entre la boquilla y la superficie de la muestra de 25 cm. Los polvos de alimentación fueron depositados utilizando una pistola JP-5000 con los parámetros recomendados por el fabricante del equipo. Posteriormente un grupo de muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico posterior con llama oxiacetilénica hasta observar un brillo superficial característico de aleaciones auto-fundentes [14], el cual fue observado a pesar del bajo contenido de aleación base níquel en la mezcla.

2.2 Ensayos

La microestructura y morfología de las fases presentes en los recubrimientos y las superficies de desgaste fueron examinadas a través de microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB) utilizando para ello un microscopio electrónico PHILIPS XL 30, acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X utilizado para el análisis semi-cuantitativo de elementos presentes en el recubrimiento (EDS). La dureza de los recubrimientos fue medida por técnicas de microindentación usando un durómetro Vickers con una carga de 300 g aplicada por 15 s. Un total de 5 indentaciones fueron realizadas sobre la sección transversal de las muestras pulidas. Tres tipos de ensayos fueron realizados para determinar la resistencia al desgaste y representar diferentes mecanismos.

El ensayo de erosión convencional se realizó bajo la norma ASTM G76 utilizando alúmina como material abrasivo con un tamaño de partícula aproximado de 50 μ m. Los ángulos de incidencia seleccionados para este estudio fueron 30°, 45°, 60° y 90°. Un total de 5 muestras por condición estudiada (con y sin tratamiento térmico) fueron evaluadas. Los resultados se expresaron en función de la pérdida de masa vs. ángulo de incidencia. El factor de erosión normalizado también fue reportado.

El ensayo de abrasión se rigió por la norma ASTM G65, en el cual se utilizó como abrasivo arena de Cuarzo redondeado exigida por la American Foundry Sand N° AFS 50-70 (300 – 212 micrómetros). Tres muestras fueron evaluadas por condición. Los resultados del ensayo fueron reportados en pérdida volumétrica. Para el ensayo de desgaste por deslizamiento (de acuerdo con la norma ASTM G99-95^a) se utilizó un tribómetro

marca CSEM, modelo 2-115, para simulación de fricción y desgaste, en la configuración bola sobre disco o “Pin on Disk” como se muestra en el esquema de la Figura 1. El comportamiento tribológico de estos recubrimientos que conforman el “disco” se estudió basándose en las pruebas de desgaste acelerado sin lubricante. El pin de acero utilizado es una esfera de acero AISI 52100 y diámetro de 6 mm. Los ensayos se realizaron bajo condiciones ambientales constantes a una temperatura de 27°C y una humedad de 55%. La velocidad de desgaste fue de 10 cm/s a una carga constante de 5 N y a una distancia de 0,41 Km. Finalmente los resultados fueron reportados en pérdida volumétrica para el pin de acero como lo indica la norma.

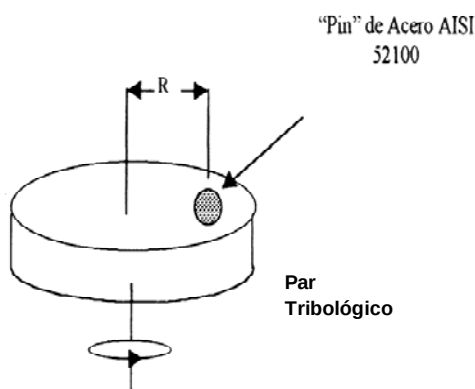


Figura 1. Esquema de la Configuración bola sobre disco

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de la Microestructura

La Figura 2a corresponde a una vista general del recubrimiento 90%WC-12%Co + 10% NiCrBSiFeW en estado como depositado a una magnificación de 150X, la cual fue tomada en la sección transversal del recubrimiento. En ésta se puede observar una estructura laminar, heterogénea y con escasa porosidad característica de recubrimientos logrados por HVOF. La porosidad observada en la interfase es debido al proceso de limpieza previo. Algunas gotas poco fundidas pueden apreciarse. Un análisis químico mediante EDX (Energía de Dispersión de Rayos X), indicado con flechas en la figura, reveló que las fases blancas pertenecían a la aleación WC-Co y las fases oscuras a la aleación base níquel. La Figura 2b nos muestra la microestructura del mismo recubrimiento con

tratamiento térmico posterior, en la cual se puede apreciar un recubrimiento con menor porosidad, menor cantidad de partículas no fundidas y una distribución de fases más homogénea. Las Figuras 2c y 2d muestran los mismos recubrimientos pero a una mayor magnificación (1000X) con la finalidad de verificar el efecto del tratamiento térmico posterior sobre la microestructura del recubrimiento. En ambas micrografías se aprecian partículas angulares de diferentes morfologías y tamaños, características de los recubrimientos cerámicos WC-Co. Las fases oscuras correspondientes a la aleación base níquel se visualizan ligeramente más alargadas probablemente debido a la disolución de gotas que para el ensayo de desgaste por deslizamiento quedaron parcialmente fundidas durante el proceso de rociado.

3.2 Dureza y Rugosidad

La Tabla 3 contiene los valores de dureza promedios obtenidos en los recubrimientos con y sin tratamiento térmico posterior obtenidos mediante técnicas de micro indentación Vickers. En ella se puede apreciar que el tratamiento térmico produjo un incremento en la dureza del recubrimiento en 50HV. La Figura 3 contiene los valores de dureza obtenidos en los recubrimientos en estudio, en función de la distancia desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato. De esta figura se desprende que el tratamiento térmico no produjo cambios significativos en la dureza del recubrimiento. La dureza en la superficie del recubrimiento sin tratamiento es de 1130 HV₃₀₀ mientras que la del recubrimiento tratado alcanzó un valor de 1180 HV₃₀₀, lo cual indica un ligero incremento de aproximadamente del 4,23% por efecto del tratamiento térmico. Sin embargo, se puede apreciar que para el recubrimiento sin tratamiento térmico, la dureza disminuye ligeramente hasta alcanzar un valor de 1005 HV₃₀₀ a una distancia desde la superficie de aproximadamente 480 μ m para luego descender abruptamente hasta alcanzar un valor de 210 HV₃₀₀ a una distancia de 550 μ m, correspondiente a la dureza del sustrato. En la muestra tratada térmicamente la tendencia de dureza se mantiene paralela a la tendencia del recubrimiento sin tratamiento hasta que a una distancia de 360 μ m disminuye abruptamente a un valor de dureza de 360 HV₃₀₀ y hasta una distancia de 450 μ m, a partir de la cual el descenso en la dureza del recubrimiento

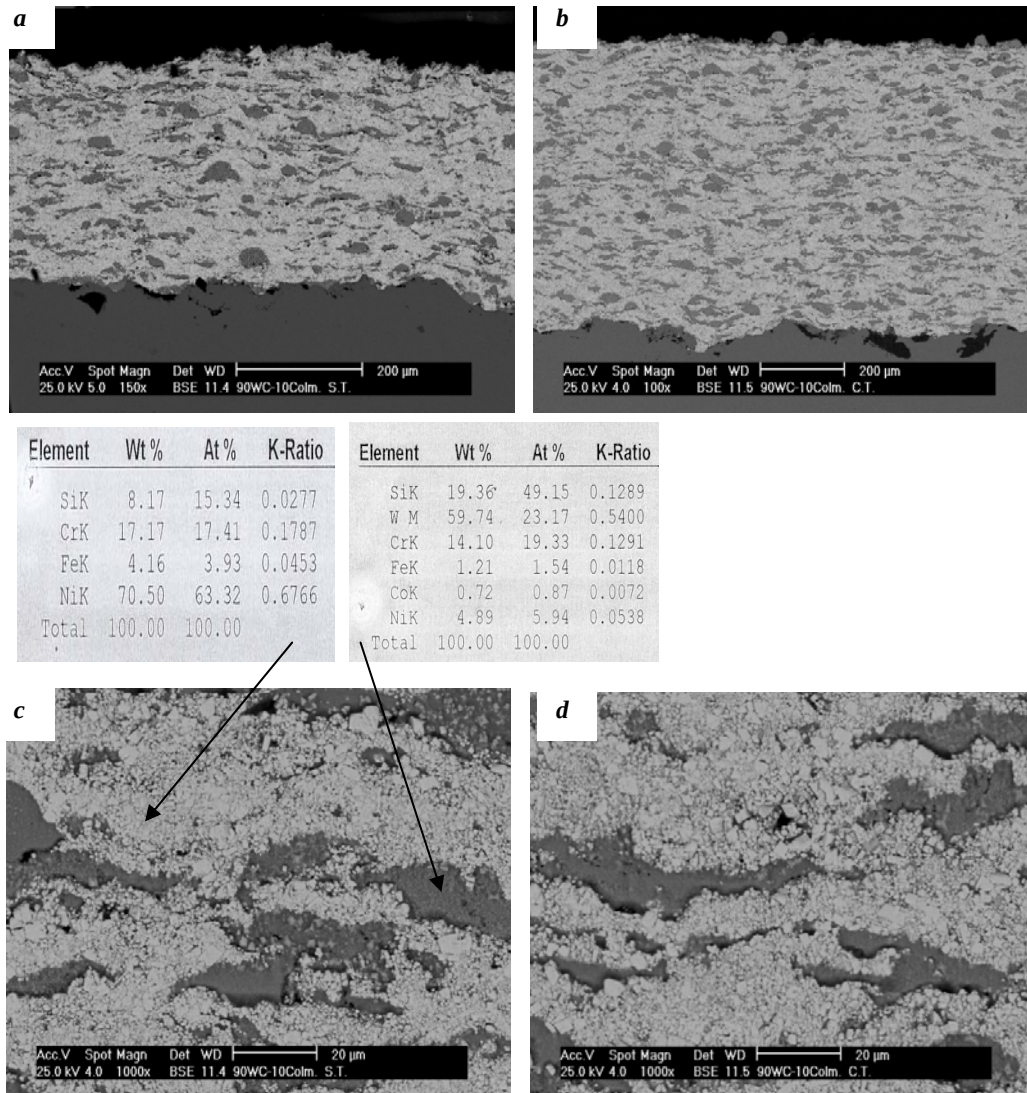


Figura 2. Micrografía del recubrimiento: (a) Como rociado (150X), (b) Tratado térmicamente (100 X), (c) Como rociado (100X), y (d) Tratado térmicamente (1000 X).

Tabla 3: Dureza y Rugosidad

Muestra	HV ₍₃₀₀₎	Desv. Prom.	Ra μm	Desv. Prom.
Sin Trat.	1130	40	3,197	0,96
Con Trat.	1180	40	2,064	0,64

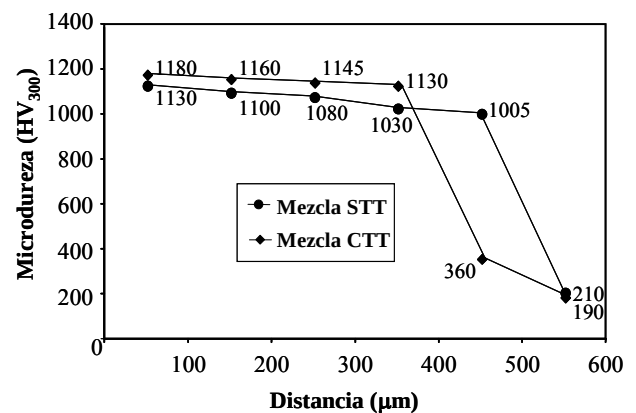


Figura 3. Variación de los valores de dureza por microindentación en función de la distancia para el recubrimiento sin tratamiento térmico (STT●) y con tratamiento térmico (CTT♦)

con tratamiento térmico posterior es menos pronunciado hasta alcanzar un valor de 190 HV₃₀₀ correspondiente al sustrato. Estos resultados indican que el tratamiento térmico produjo una zona de difusión de aproximadamente 100 µm. Por otra parte, es importante resaltar que la dureza del sustrato no disminuyó sensiblemente, lo cual indica que el tratamiento térmico no tuvo incidencia sobre las propiedades del sustrato, lo cual representa una ventaja con respecto a otros tratamientos térmicos que tienden a modificar las características del mismo.

La rugosidad superficial del recubrimiento sin tratamiento térmico alcanzó un valor (Ra) de 3,20 micrómetros mientras que la tratada térmicamente disminuyó a 2,04 µm (ver Tabla 3), lo cual indica una mejora en la rugosidad superficial de aproximadamente un 37% por efecto del tratamiento térmico. Esto pareciera indicar que el tratamiento térmico logró cierto grado de densificación del recubrimiento, obteniéndose finalmente una superficie con un mejor acabado.

3.3 Desgaste

3.3.1 Resultados del Ensayo de Erosión

La Figura 4 muestra una gráfica de los resultados de la Tasa de Erosión (R.E.) para ambas condiciones estudiadas (sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico posterior) y estos resultados fueron comparados con el acero base. El comportamiento dúctil del acero (disminución de la tasa de erosión a medida que aumenta el ángulo de incidencia) y frágil de los recubrimientos cerámicos (incremento de la tasa de erosión a medida que aumenta el ángulo de incidencia) también es evidenciado en esta gráfica.

Se puede apreciar en la Figura 4 que para todos los ángulos estudiados los recubrimientos con y sin tratamiento térmico posterior, tuvieron un comportamiento similar frente al desgaste erosivo, pero considerablemente mejor comparado con el acero base. Los resultados indican que para un ángulo de 30° el tratamiento térmico mejoró la resistencia a la erosión en un 13,28% con respecto al recubrimiento sin tratar, mientras que para un ángulo de 90° el incremento fue de sólo 4%. Con respecto al sustrato, para el ángulo de 30° los recubrimientos con y sin tratamiento térmico posterior se comportaron 3,88 y 3,36 veces mejor respectivamente. Para ángulos de 90° el recubrimiento tratado fue 2,15 veces más resistente

que el sustrato y sin tratamiento 2,06 veces.

Los resultados obtenidos en este estudio están en concordancia con otros investigadores, los cuales han reportado que los tratamientos térmicos realizados sobre recubrimientos, incrementan la resistencia a la erosión [22,23].

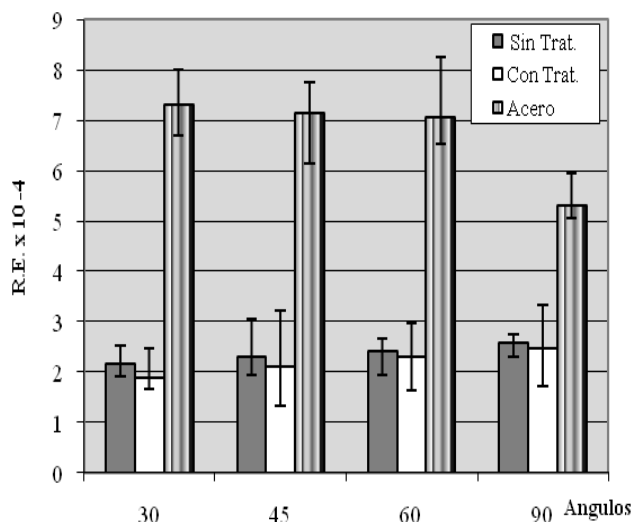


Figura 4. Tasa de Erosión (R.E.) vs. Ángulo de incidencia

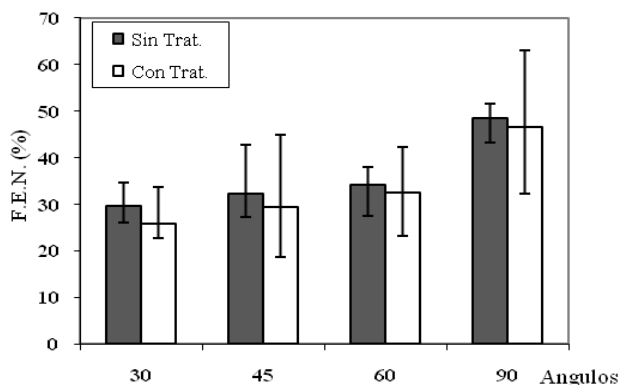


Figura 5. Factor de Erosión Normalizado (F.E.N.) para cada recubrimiento con respecto al acero base.

El factor de erosión normalizado (F.E.N.) también fue calculado y se presenta en la Figura 5 en la cual se aprecia que para bajos ángulos de incidencia el recubrimiento tratado térmicamente se comporta un 74% mejor que el acero base mientras que el recubrimiento Sin Tratamiento se comporta un 70% mejor. Para ángulos superiores a 60°, el recubrimiento Sin Tratamiento, se comporta un 52% mejor y tratado térmicamente un 54% mejor que el acero. A fin de relacionar los resultados hallados en el ensayo de erosión con las superficies de desgaste

y poder determinar los posibles mecanismos que produjeron la degradación superficial, se evaluaron aquellas muestras que experimentaron las menores y mayores tasas de erosión que correspondieron a los ángulos de incidencia de 30° y 90°, respectivamente.

La Figura 6a corresponde a la muestra Sin Tratamiento ensayada a un ángulo de 30°, en la cual se presentan zonas con evidencia de microarado y microcorte de la matriz (ver flecha de color negro en Figura 6a) producto del impacto sucesivo de las partículas abrasivas que inciden con un cierto ángulo de inclinación sobre un sustrato dúctil. Cuando este mecanismo se presenta aquellas partículas que no se encuentran bien cohesionadas con la matriz y/o que no lograron fundirse (como la mostrada en la Figura 6a en recuadro blanco) quedan expuestas y son fácilmente removidas por acción del agente erosivo (ver círculos negros en Figura 6a).

De las evidencias encontradas se desprende que el mecanismo de microarado y microcorte y posterior remoción de partículas que quedaron sin soporte, serían los mecanismos predominantes en las muestras sin tratamiento, ensayadas a bajos ángulos de impacto. La fractura de partículas y su posterior desprendimiento pareciera ser un mecanismo de menor importancia. Una vez realizado el tratamiento térmico (Figura 6b) la superficie de desgaste del recubrimiento muestra una textura suavizada con respecto a la muestra sin tratamiento térmico que había sido ensayada a un ángulo de inclinación de 30° (Figura 6a) lo cual podría ser un indicativo de que el tratamiento térmico indujo a una densificación del recubrimiento. La menor proporción de poros o huecos presentes en este recubrimiento comparado con el recubrimiento sin tratar, podría evidenciar que las fases duras están mejor cohesionadas con la matriz lo cual ha impedido que sean desprendidas por efecto erosivo.

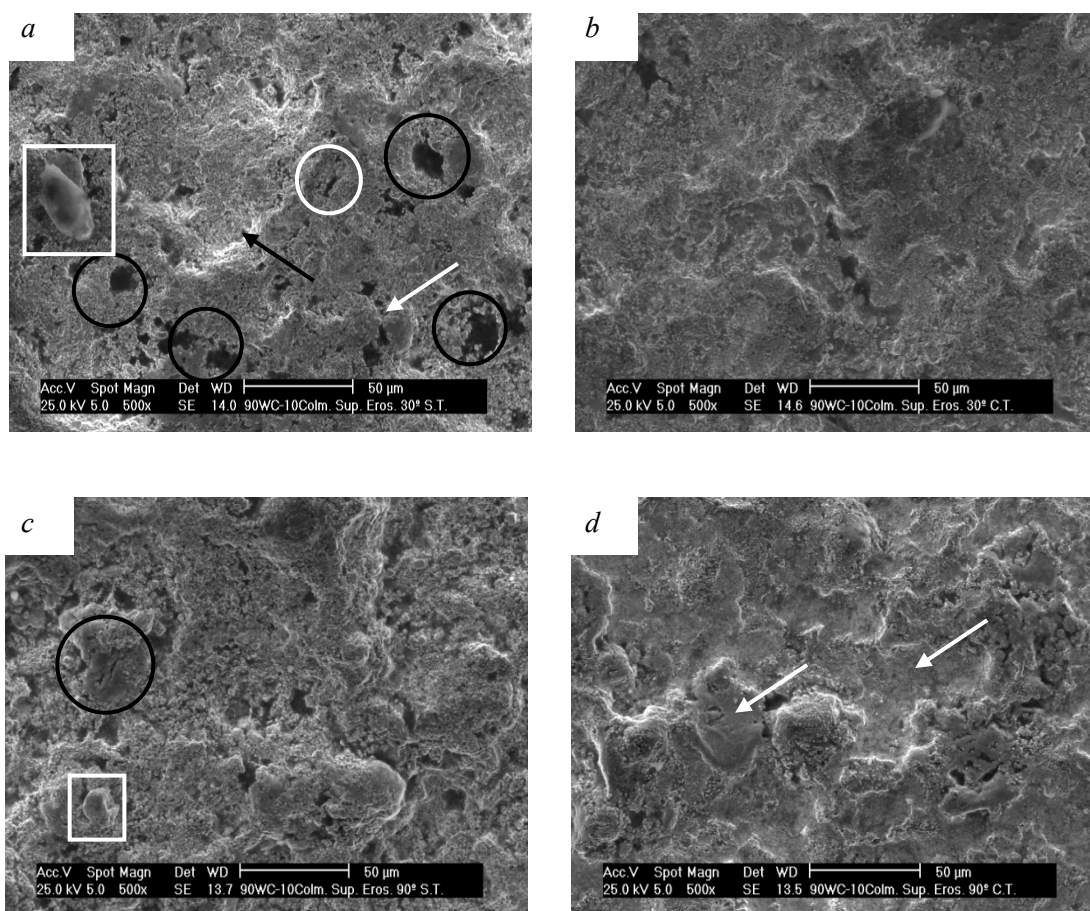


Figura 6. Superficies de desgaste por erosión de las muestras (a) Sin Trat. ángulo 30°, (b) Con Trat. ángulo 30°, (c) Sin Trat. Ángulo 90°, y (d) Con Trat. Ángulo 90°.

Kulu *et al.* [7] ya habían reportado que el nivel de porosidad jugaba un papel importante en la resistencia al desgaste de recubrimientos tipo cermet.

Probablemente el tratamiento térmico también ha producido un ligero endurecimiento de la matriz debido al gradiente térmico, lo cual incide en la dureza del recubrimiento, pero no lo suficiente para que haya una pérdida de tenacidad apreciable, ya que se observan en esta figura algunas zonas con evidencias de microarado, pero en menor proporción comparada con la muestra sin tratar. Lo expuesto anteriormente justificaría la mejor resistencia al desgaste erosivo de esta condición compradas con las muestras sin tratar, lo cual estaría relacionado con una menor pérdida de material y desprendimiento de partículas que quedaron sin sustento de la matriz. Esto indicaría que el tratamiento térmico permitió modificar aquellos defectos inherentes al proceso de rociado.

Para ángulos mayores el mecanismo de desgaste va variando de microarado, microcorte y microfractura debido a que las partículas comienzan a incidir normalmente sobre la superficie del recubrimiento y producen la fractura de las mismas y su posterior desprendimiento. Existen evidencias de deformación plástica de la matriz y posterior endurecimiento por deformación (Figura 6c) en la superficie de desgaste de la muestra ensayada a 90°. Sin Tratamiento. En esta muestra, la resistencia al desgaste es menor igual comparada con la muestra ensayada a 30° sin tratamiento térmico posterior y esto es probablemente debido a que el impacto sucesivo de las partículas abrasivas que han incidido perpendicularmente sobre la superficie fracturan las partículas de WC y éstas son posteriormente desprendidas. Igualmente en esta condición la presencia de gotas o partículas semi fundidas (ver recuadro en la Figura 6c) facilita la pérdida de material ya que son de fácil remoción. Estos resultados están en concordancia con lo encontrado por Gee *et al.* [24].

Encerrado en el círculo negro en Figura 6c, se observa una zona en la cual se aprecia que la matriz ha sufrido deformación plástica y probablemente endurecimiento por deformación. A medida que el ensayo continúa y las partículas erosivas siguen impactando perpendicularmente sobre la matriz endurecida por deformación, ésta sigue fracturándose hasta llegar a la remoción de material y dejando sin soporte las partículas cohesionadas a

la matriz. Estos dos mecanismos serían los responsables por la menor resistencia al desgaste que presentó la muestra sin tratamiento ensayada a un ángulo de incidencia de 90°. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por Gee *et al.* [24] quienes en un estudio similar, reportaron que el desgaste erosivo en recubrimientos tipo cermet, ocurría por los mecanismos de remoción, seguido por deformación de matriz y posterior endurecimiento de la matriz, fractura y fragmentación de partículas individuales de WC y finalmente remoción de estas partículas.

Para la muestra tratada térmicamente y ensayada a 90° la superficie desgastada (Figura 6d) muestra evidencia de que la matriz ha sufrido deformación plástica debido al choque perpendicular de las partículas. Esto puede ser atribuido al efecto del tratamiento térmico, que si bien es cierto aumentó ligeramente la dureza de la matriz, probablemente logró mejorar su tenacidad lo cual conlleva a una mayor absorción de la energía producida por el impacto. Esto significa que hay menor remoción de material pero sigue actuando el mecanismo de fractura y fragmentación de partículas individuales.

En líneas generales se podría concluir que la tasa de erosión depende principalmente de la tenacidad de la matriz y disminución de los defectos inherentes al proceso de deposición, lo cual incide en los mecanismos de remoción de material. Estos factores han sido modificados debido al efecto del tratamiento térmico y de allí que la muestra tratada presentó un mejor comportamiento frente a la erosión comparada con la muestra sin tratar. Dado que para ángulos de incidencias perpendiculares a la superficie, el mecanismo predominante es la remoción de la matriz y fractura y desprendimiento tanto de las partículas individuales, el tratamiento térmico es menos efectivo para estos ángulos y por este motivo la tasa de desgaste es mayor para esta condición.

3.3.2 Resultados del Ensayo de Abrasión

La Figura 7 contiene la pérdida de volumen obtenida mediante el ensayo de abrasión para los recubrimientos Sin Tratamiento y Con Tratamiento y se compara con los resultados obtenidos (Ferrara y Pérez, 2001) en un recubrimiento de 100% WC-12%Co (sin mezclar). Se puede observar que la muestra tratada térmicamente es casi tres veces más resistente a la abrasión que la muestra en estado como rociada y 1,2 veces más resistente que el recubrimiento sin mezclar en estado como rociado.

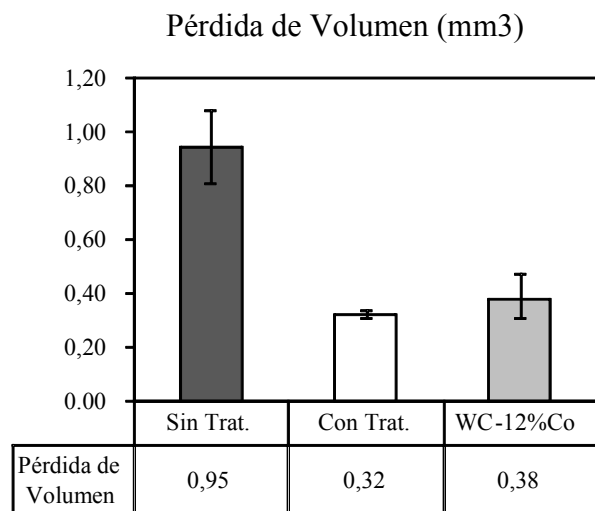


Figura 7. Pérdida de volumen en mm³ para los recubrimientos en estudio.

Estos resultados nos conducen a pensar que el tratamiento térmico no sólo mejoró la resistencia a la abrasión del recubrimiento en estado como rociado sino que presentó una mejor resistencia a la abrasión comparado con el recubrimiento 100% WC-12%Co. El tratamiento térmico con llama oxiacetilénica es un procedimiento industrial que puede ser aplicado en los talleres de rociado y no requiere mano de obra altamente calificada lo cual resulta ventajoso comparado con otros tratamientos térmicos posteriores.

La Figura 8 contiene las superficies de desgaste obtenidas del ensayo de abrasión para las condiciones con y sin tratamiento térmico. En la Figura 8a, correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico, se aprecia una superficie rugosa con algunas evidencias de huecos (ver círculos en Figura 8a) producto de la remoción de partículas que nos se encontraban bien adheridas a la matriz. A una mayor magnificación (Figura 8b) se observa que el mecanismo de desgaste predominante fue la remoción selectiva de la matriz (ver círculo blanco en Figura 8b) permitiendo así que las fases duras queden expuestas y sean posteriormente removidas por efecto del agente abrasivo, resultados similares fueron encontrados por Murthy *et al.* [4] y Chen *et al.* [20]. La Figura 8c presenta la superficie desgastada de la muestra con tratamiento térmico en la cual se observan los surcos característicos en la dirección de deslizamiento producidos por las partículas abrasivas. Esto indica que el recubrimiento tratado ha sido más resistente que el

recubrimiento sin tratar al efecto abrasivo y por lo tanto presenta una menor tasa de desgaste. A una mayor magnificación, la superficie de desgaste de la muestra tratada térmicamente se presenta en la Figura 8d. Allí se pueden observar los surcos producidos por el agente abrasivo y zonas en los cuales se han desprendido partículas de segunda fase. La tasa de desgaste en este caso es menor debido a que las partículas de segunda fase se encuentran mejor cohesionadas y la matriz sufrió endurecimiento debido al tratamiento térmico lo cual disminuye la tendencia a ser desgastada y dejar en relieve a las partículas de segunda fase, mecanismo predominante en el recubrimiento sin tratamiento térmico.

El ensayo de desgaste por deslizamiento se realizó mediante el arreglo bola sobre disco (pin on disk) y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 9, en la cual se pueden apreciar los valores que alcanza el coeficiente de fricción, para cada condición estudiada, a medida que el pin recorre la distancia predeterminada.

3.3.3 Resultados del Ensayo de Desgaste por Deslizamiento

En los primeros metros de deslizamiento, las superficies hacen contacto en los picos, deformándolos y produciendo un aumento en el área de contacto entre ellas; esto es conocido como “running-in” o estado transitorio el cual se caracteriza por cambios muy significativos del coeficiente de fricción. Este comportamiento fue explicado por Tabor [25] quien desarrolló la teoría de adhesión la cual establece que cuando dos superficies metálicas libres de lubricante entran en contacto tienden a adherirse entre sí. En esta Figura se evidencia que el coeficiente de fricción en el estado transitorio de la muestra no tratada, llega a alcanzar valores cercanos a los 0,75 en los primeros 10 metros a partir del cual el coeficiente de fricción comienza a disminuir.

En el caso de la muestra con tratamiento térmico posterior, el coeficiente fricción alcanzó un valor significativamente menor (0,62) para la misma distancia, comparado con la muestra sin tratar, lo cual puede ser atribuido al efecto del tratamiento térmico el cual produjo una disminución de aproximadamente 37% en la rugosidad superficial.

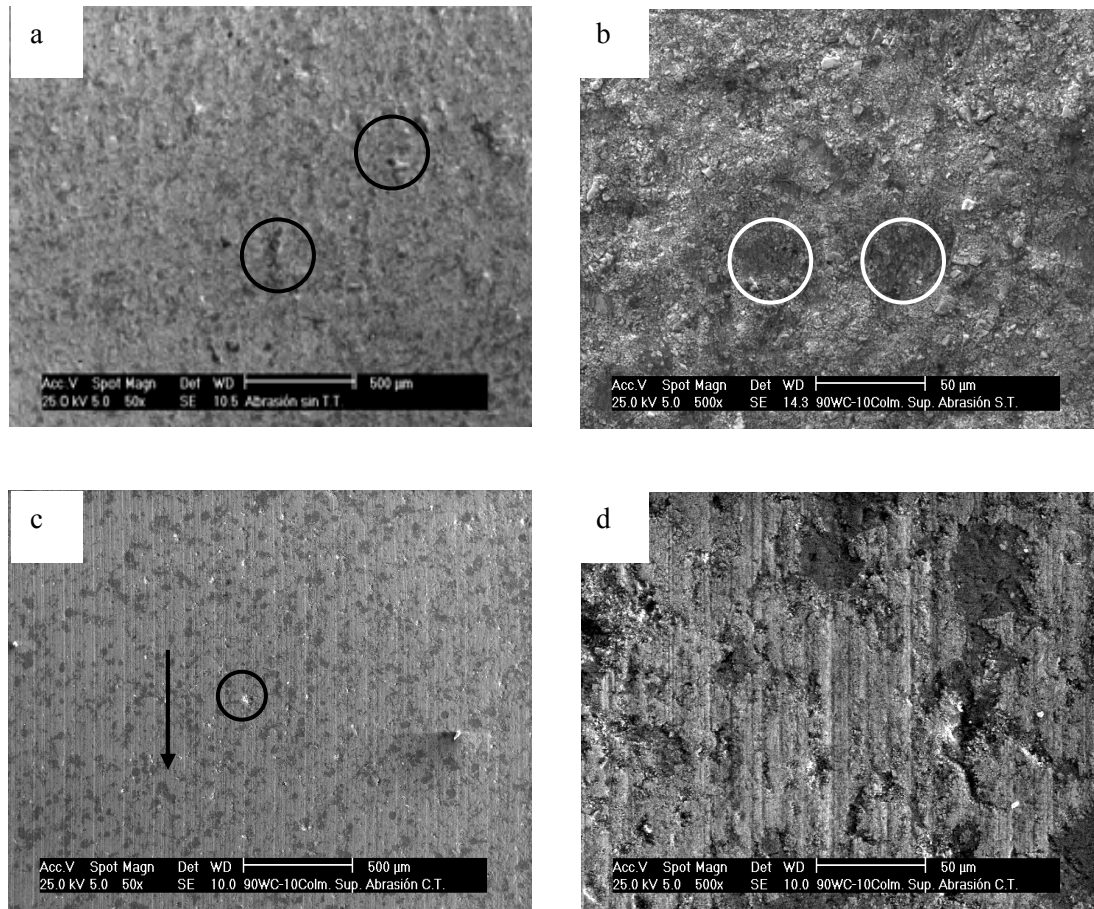


Figura 8. Superficies de desgaste por abrasión de las muestras a) Sin Trat. 50X b) Con Trat. 50X c) Sin Trat. 500X d) Con Trat. 500X.

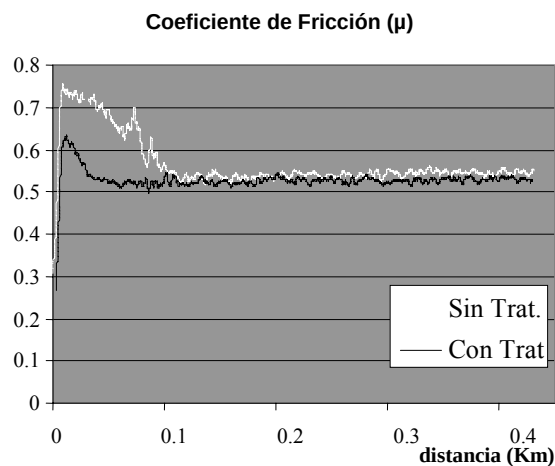


Figura 9. Coeficiente de fricción de muestras Sin Tratamiento y Con Tratamiento.

Posteriormente, a una distancia de aproximadamente 80 metros el coeficiente de fricción, para la condición no tratada, asciende a un valor de aproximadamente 0,71 en la zona de tendencia a

disminuir y luego cae a un valor de 0,58. Este mismo fenómeno se repite a una distancia de aproximadamente 90 metros en la cual el coeficiente asciende a un valor de 0,63 y desciende posteriormente a 0,53. Esto puede ser atribuido a la presencia en el recubrimiento de partículas no fundidas que se encuentran poco cohesionadas con la matriz, las cuales no ofrecen resistencia a los esfuerzos cortantes, lo cual ocasiona el desprendimiento y ruptura de las mismas. Este fenómeno trae como consecuencia un aumento en la rugosidad y por ende un aumento en la fuerza de fricción requerida para deformar y triturar los picos formados. En la muestra tratada térmicamente no se presenta este comportamiento ya que el tratamiento térmico probablemente indujo a una mayor densificación del recubrimiento y a lograr una mayor cohesión entre lamelas y entre partículas de segunda fase y por ese motivo el coeficiente de fricción disminuye paulatinamente en la zona comprendida entre los 10 y 50 metros, distancia a partir de la cual comienza a estabilizarse.

A partir de los 100 m se observa que el coeficiente de fricción se estabiliza para la condición no tratada, llegando a alcanzar un valor aproximado de 0,52. Este fenómeno ha sido reportado por Quinn [25] quien atribuye este comportamiento al desgaste del pin, fenómeno que genera partículas comúnmente denominadas “debris” las cuales se oxidan y forman una película de óxido de hierro la cual actúa como una capa de lubricante sólido, induciendo de esta manera al descenso del coeficiente de fricción. A medida que continúa el ensayo, el coeficiente de fricción permanece constante y las superficies siguen desplazándose entre sí de forma cíclica, lo cual trae como consecuencia que las partículas, producto del desgaste, sean trituradas y deformadas hasta fragmentarse en partículas de menor tamaño.

Posteriormente, las mesetas (formada debido a las adhesiones) son eventualmente desplazadas sobre su superficie de fractura debido a la fuerza de fricción,

convirtiéndose en nuevas partículas de desgaste, lo que hace que el coeficiente de fricción no siga su descenso.

Los coeficientes de fricción correspondientes a las muestras Sin Tratamiento y Con Tratamiento, fueron 0,57 y 0,53 respectivamente, lo cual implica que el tratamiento térmico disminuyó el coeficiente de fricción en aproximadamente un 8%.

Las imágenes generadas por el perfilómetro correspondientes a las superficies de las muestras en estudio, sometidas al ensayo de desgaste por deslizamiento se muestran en las Figuras 10 y 11. La imagen situada en la parte superior izquierda de la Figura 10 corresponde a la huella topográfica dejada por el pin de acero sobre el recubrimiento sin tratamiento térmico, en la cual se observa que existen zonas de adhesión con alturas superiores a los 3 μm , lo que significa que el material del pin se desgastó y se adhirió al recubrimiento.

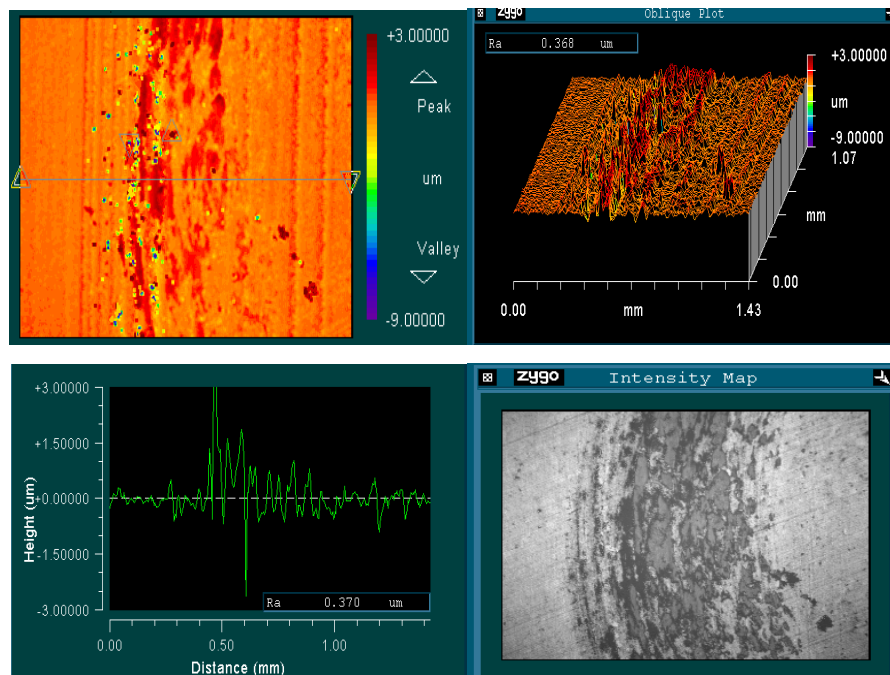


Figura 10. Morfología y perfilometría de la muestra Sin Tratamiento

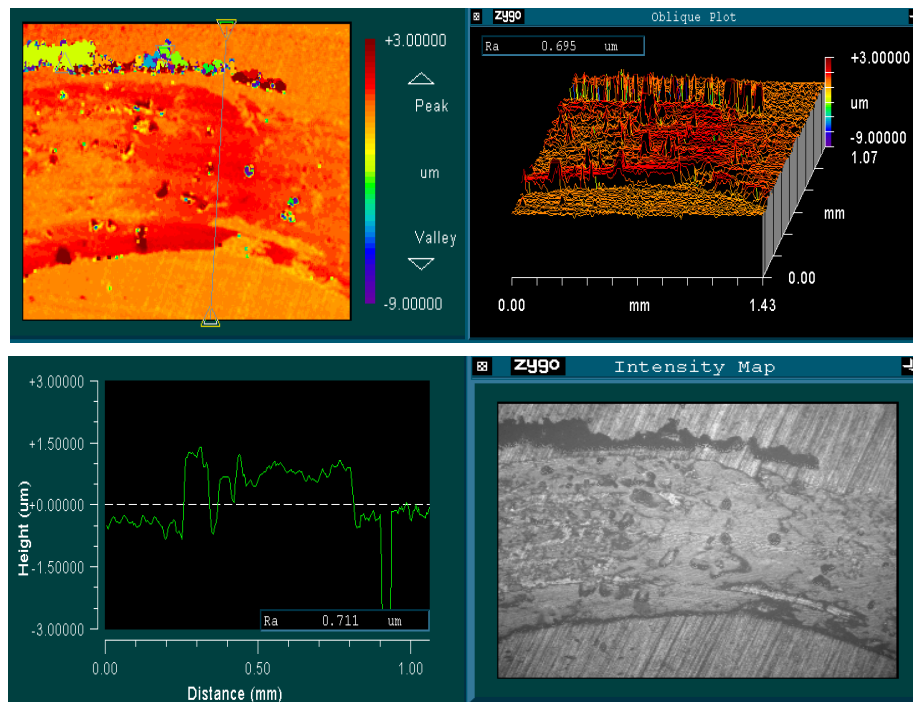


Figura 11. Morfología y perfilometría de la muestras Con Tratamiento.

Un análisis EDX realizado sobre esta zona (ver Figura 12e) indicó la presencia de hierro, lo cual corrobora la deposición del material del pin sobre el recubrimiento. En la Figura 10 (lado izquierdo superior de la figura) también se aprecian algunas zonas muy puntuales que presentan depresiones o valles de cierta profundidad.

La imagen situada en la parte superior derecha de la Figura 11 permite visualizar en tres dimensiones lo anteriormente expuesto, los puntos amarillos observados en la imagen anterior, ahora lucen como líneas que indican mayor profundidad. Estos surcos de abrasión pudieron haber sido ocasionados por partículas de carburo que no se encontraban bien cohesionadas y que al desprenderse quedaron atrapadas entre el pin de acero y el recubrimiento produciendo el mecanismo de abrasión de tres cuerpos. Resultados similares fueron reportados por Guilemany *et al.* [3]. El perfil de rugosidad se observa en la imagen colocada en la parte inferior izquierda en la cual se aprecia la dimensión de los surcos de abrasión. Lo anteriormente expuesto indica que los mecanismos de desgaste predominantes para la muestra en estado como rociada son la adhesión y abrasión de tres cuerpos.

En la parte superior derecha de la Figura 11 correspondiente a la muestra tratada térmicamente, se puede apreciar una mayor cantidad de material

adherido proveniente del pin, comparado con el observado en el recubrimiento sin tratar, lo cual es corroborado con el perfil topográfico mostrado en la parte inferior izquierda en esta misma Figura. Lo anteriormente expuesto indica que en la muestra tratada térmicamente el mecanismo de desgaste predominante es probablemente de tipo adhesivo. En esta área de la Figura también se aprecia una zona oscura en la cual se alojan las partículas de acero liberadas durante la abrasión del pin de acero llamadas comúnmente “debris”. Estos debris se oxidan, se fracturan y quedan atrapados entre el pin y el recubrimiento produciendo surcos más profundos, los cuales se evidencian en el perfil de rugosidad en la parte inferior izquierda de la Figura 11. La Figura 12 también muestra imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido, en modo de electrones secundarios, de la superficie desgastada de las muestras Sin Tratamiento y Con Tratamiento una vez realizado el ensayo de desgaste por deslizamiento. Se puede observar en la Figura 12a (muestra sin Tratamiento) la presencia de material adherido al recubrimiento indicando que el pin de acero se desgastó y se adhirió al recubrimiento. En la Figura 12b correspondiente al recubrimiento Con Tratamiento, se observa una mayor cantidad de material adherido y se podría concluir que para ambos recubrimientos se presentó

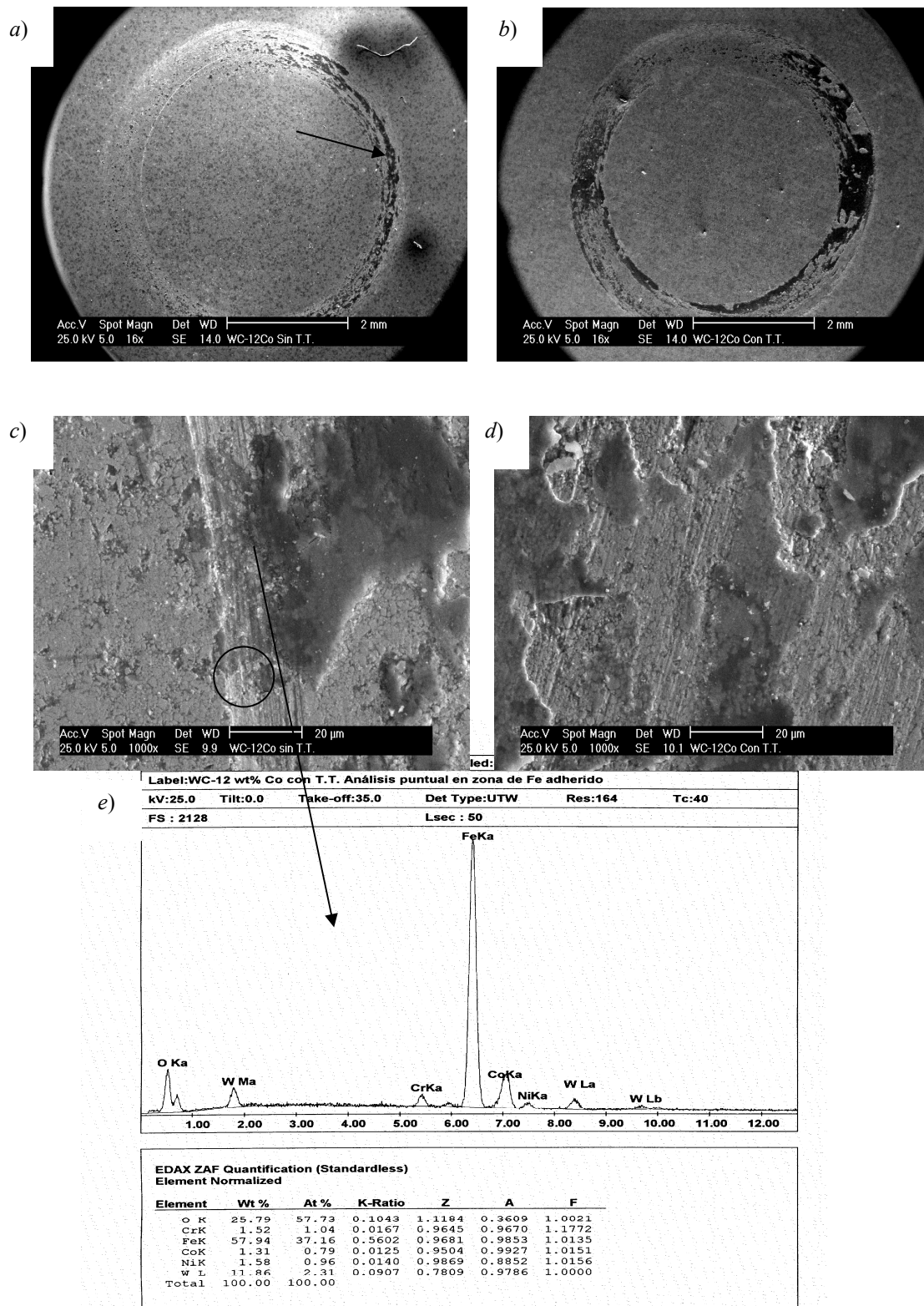


Figura 12. Huellas de desgaste en recubrimiento: (a) Sin Trat. a 16X, (b) Con Trat. a 16X, (c) Sin Trat. a 1000X, (d) Con Trat. a 1000X, y (e) EDX realizado en zona indicada con la flecha en Figura 12c.

el mecanismo de desgaste de tipo adhesivo. En la Figura 12c, correspondiente a un detalle del recubrimiento Sin Tratamiento, se puede apreciar que hubo adhesión de material del pin lo cual fue corroborado con un ensayo EDX y presentado en la Figura 12e en la cual el oxígeno y el hierro forman los elementos mayoritarios. También se observa en esta Figura la presencia de surcos que indican que hubo abrasión y desprendimiento de partículas (ver círculo negro en la micrografía). Este mecanismo no es tan evidente en la muestra tratada térmicamente la cual se presenta en la Figura 12d, en la cual también se pueden apreciar las fases oscuras de material adherido (óxido de hierro) proveniente del pin. En ambas micrografías (Figuras 12c y 12d) se observan algunas partículas brillantes depositadas sobre la fase oscura de óxido de hierro y esto es probablemente debido a que las partículas menos adheridas del recubrimiento son desprendidas y adheridas al pin de acero y durante el ensayo éstas se adhieren a la capa de óxido, esto explica la presencia de otros elementos en el EDX realizado sobre la capa de óxido en la cual se evidencia la presencia de W, Ni, Co y Cr. De toda la evidencia encontrada se puede concluir que el mecanismo de desgaste presente en la condición como rociada sería de tipo adhesivo y abrasivo de tres cuerpos, mientras que en la condición tratada térmicamente el que predomina es de tipo adhesivo. La superficie de los pines de acero después de realizado el ensayo, tanto para las muestras Sin Tratamiento, como para las Con Tratamiento, se presentan en las Figuras 13a y 13c, respectivamente. Se puede apreciar en estas figuras que las huellas presentaron una geometría bien definida de forma circular característica de la deformación del pin de acero. La constante de desgaste promedio fue de aproximadamente $1,24 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para ambas condiciones (Con Tratamiento y Sin Tratamiento). Esta similitud obedece a que ambos recubrimientos desgastaron el pin de acero y este material se adhirió a la superficie del recubrimiento o quedó acumulado en la superficie del pin. La diferencia se establece en el mecanismo de desgaste del recubrimiento. Para la condición no tratada, la presencia de partículas no fundidas o poco cohesionadas produjeron desgaste abrasivo del recubrimiento, sin embargo el tratamiento térmico promovió la cohesión de las fases duras y la densificación del recubrimiento resultando así que el mecanismo de desgaste

abrasivo de tres cuerpos no fuera tan evidente en la condición tratada. Estos resultados están en concordancia con los encontrados por Zhao et al. [26] quienes aseveran que la tenacidad y la microestructura están íntimamente relacionados con la resistencia al desgaste por deslizamiento.

4. CONCLUSIONES

El objetivo del presente estudio fue determinar la influencia del tratamiento térmico posterior, realizado con llama oxiacetilénica, sobre la resistencia al desgaste de recubrimientos WC-Co mezclados con una aleación base níquel (NiCrBSi) autofundente. Bajo las condiciones de ensayo realizadas en este estudio se encontró que el tratamiento térmico no mejoró sustantivamente la resistencia al desgaste por erosión y sólo se reportó un ligero aumento del 13,28% para un ángulo de incidencia de 30° como consecuencia del tratamiento térmico posterior. El efecto del tratamiento térmico con llama oxiacetilénica es mucho más significativo en el incremento de la resistencia a la abrasión ya que el recubrimiento tratado térmicamente se comportó tres veces mejor que el recubrimiento sin tratar. El mecanismo de desgaste predominante observado en la condición no tratada fue el desgaste de la matriz por arado lo cual dejaba sin sustento las fases duras, produciéndose el desprendimiento de las mismas, en segundo lugar el desprendimiento de partículas poco cohesionadas y poco fundidas, mecanismos que fueron disminuidos debido a la densificación y endurecimiento de la matriz como consecuencia del tratamiento térmico.

El tratamiento térmico también disminuyó el coeficiente de fricción en aproximadamente un 8% lo cual fue atribuido a una disminución de la rugosidad. El mecanismo de desgaste observado en el ensayo de desgaste por deslizamiento para la condición no tratada fue adhesión y abrasión de dos y de tres cuerpos mientras que el mecanismo predominante en la condición tratada fue adhesión. La constante de desgaste promedio fue de aproximadamente $1,24 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}^*$ para las condiciones de este ensayo siendo el pin de acero el que más se desgastó. Finalmente la dureza del recubrimiento sufrió un ligero incremento del 4% mientras que la rugosidad disminuyó en un 37% por efecto del tratamiento térmico con llama oxiacetilénica.

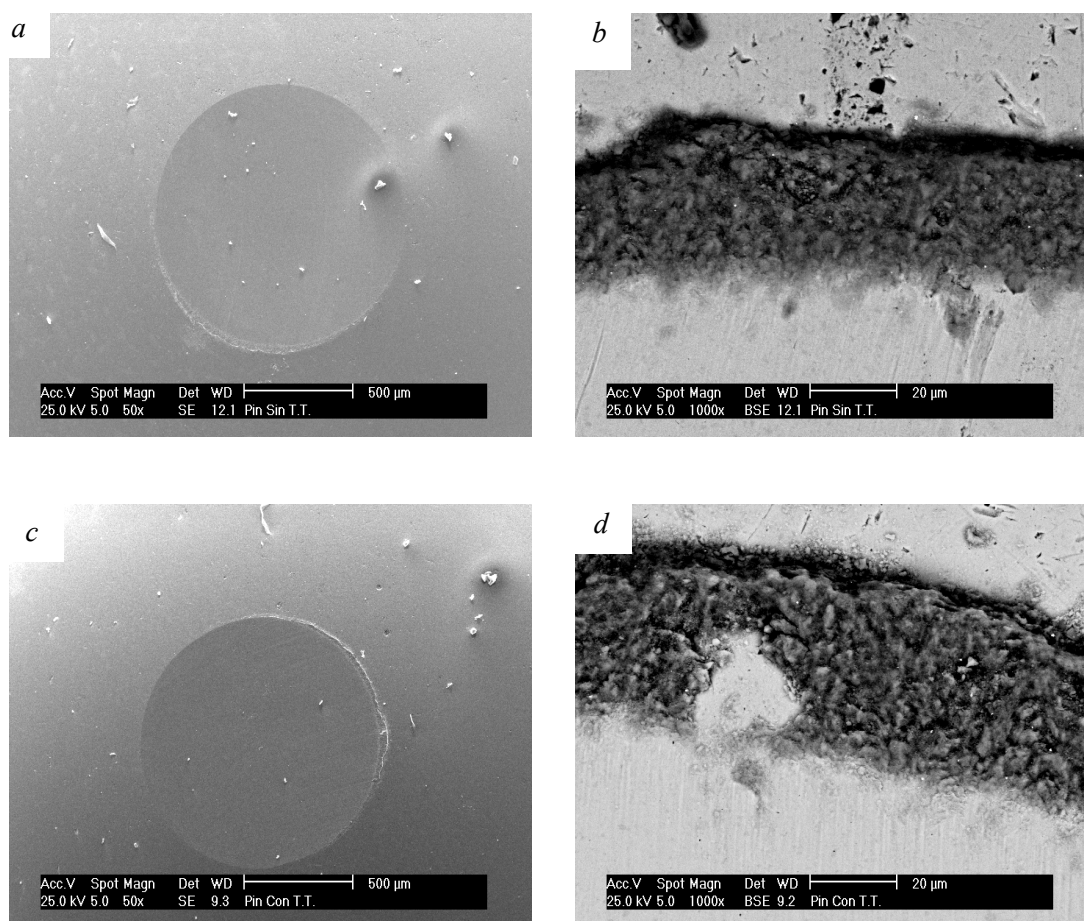


Figura 13. Huellas de desgaste del pin de acero producida por el par tribológico: Pin de acero de la condición Sin Trat. (a) a50X y (b) 1000X; Pin de acero de la condición Con Trat. a (c) 50X, y (d) 1000X.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la empresa PLASMATEC INGENIEROS C.A., por la realización de los recubrimientos evaluados en el presente trabajo.

5. REFERENCIAS

- [1] Stoica V, Ahmeda R, Itsukaichib T, Tobe S, *Wear* 2004; **257** (11): 1103-1124.
- [2] Zhu Y-C, Yukimura K, Ding C-X, Zhang P-Y, *Thin Solid Films*. 2001; **388** (1-2): 277-282.
- [3] Guilemany JM, Miguel JM, Vizcaino S, Climent F, *Surf. Coat. Technol.* 2001; **140** (2): 141-146.
- [4] Murthy JKN, Venkataraman B, *Surf. Coat. Technol.* 2006; **200** (8): 2642-2652.
- [5] Hejwowski T, Szewczyk S, Weroński A, *J. Mater. Sci. Technol.* 2000; **106** (1-3): 54-57.
- [6] Van Acker K, Vanhoyweghen D, Persoons R, Vangrunderbeek J, *Wear* 2005; **258** (1-4): 194-202.
- [7] Kulu P, Hussainova I, Veinthal R, *Wear* 2005; **258** (1-4): 488-496.
- [8] Kim JH, Baik KH, Seong BG, Hwang SY, *Mater. Sci. Eng. A* 2007; **449-451**: 876-879.
- [9] Yang Q, Senda T, Ohmori A, *Wear* 2003; **254** (1-2): 23-34.
- [10] Kear BH, Skandan G, Sadangi RK, *Scr. Mater.* 2001; **44** (8-9): 1703-1707.
- [11] Shipway PH, Howell L, *Wear* 2005; **258** (1-4): 303-312.
- [12] Bolelli G, Cannillo V, Lusvarghi L, Montorsi M, Pighetti F, Barletta M, *Wear* 2007; **263** (7-

- 12): 1397-1416.
- [13] Kessler O, *Surf. Coat. Technol.* 2006; **201** (7): 4046-4051.
- [14] Rodríguez M, Staia M, Gil L, Arenas F, Scagni A, *Surf. Eng.* 2000; **16** (5): 415-420.
- [15] Park SY, Kim MC, Park CG, *Mater. Sci. Eng. A* 2007; **449-451**: 894-897.
- [16] Li CJ, Ohmori A, Harada Y, *J. Therm. Spray Technol.* 1995; **1** (5): 69-73
- [17] Lu S-P, Kwon O-Y, *Surf. Coat. Technol.* 2002; **153** (1): 40-48
- [18] Shrestha S, Hodgkiess T, Neville A, *Wear* 2005; **259** (1-6): 208-218.
- [19] Mateos J, Cuetos JM, Fernández E, Vijande R, *Wear* 2000; **239** (2): 274-281.
- [20] Chen H, Xu C, Zhou Q, Hutchings IM, Shipway PH, Liu J, *Wear* 2005; **258** (1-4): 333-338.
- [21] Wu P, Du HM, Chen XL, Li ZQ, Bai HL, Jiang EY, *Wear* 2004; **257** (1-2): 142-147
- [22] Rodríguez MA, Staia M, Gil L, *Surf. Eng.* 2002; **18** (5): 358-362.
- [23] Guo DZ, Li FL, Wang JY, Sun JS, *Surf. Coat. Technol.* 1995; **73** (1-2): 73-78.
- [24] Barber J, Mellor BG, Wood R, *Wear* 2005; **259** (1-6): 125-134.
- [25] Cadenas P, Rodríguez M, Staia M, *Revista de Metalurgia* 2007; **43** (1): 50-62.
- [26] Zhao X-Q, Zhou H-D, Chen J-M, *Mater. Sci. Eng. A* 2006; **431** (1-2): 290-297.

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).

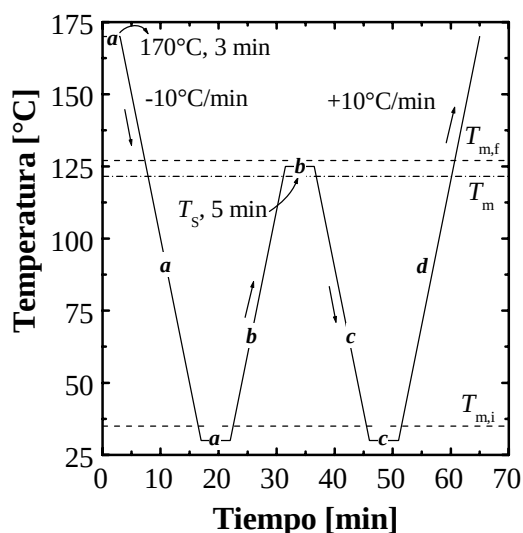


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.