



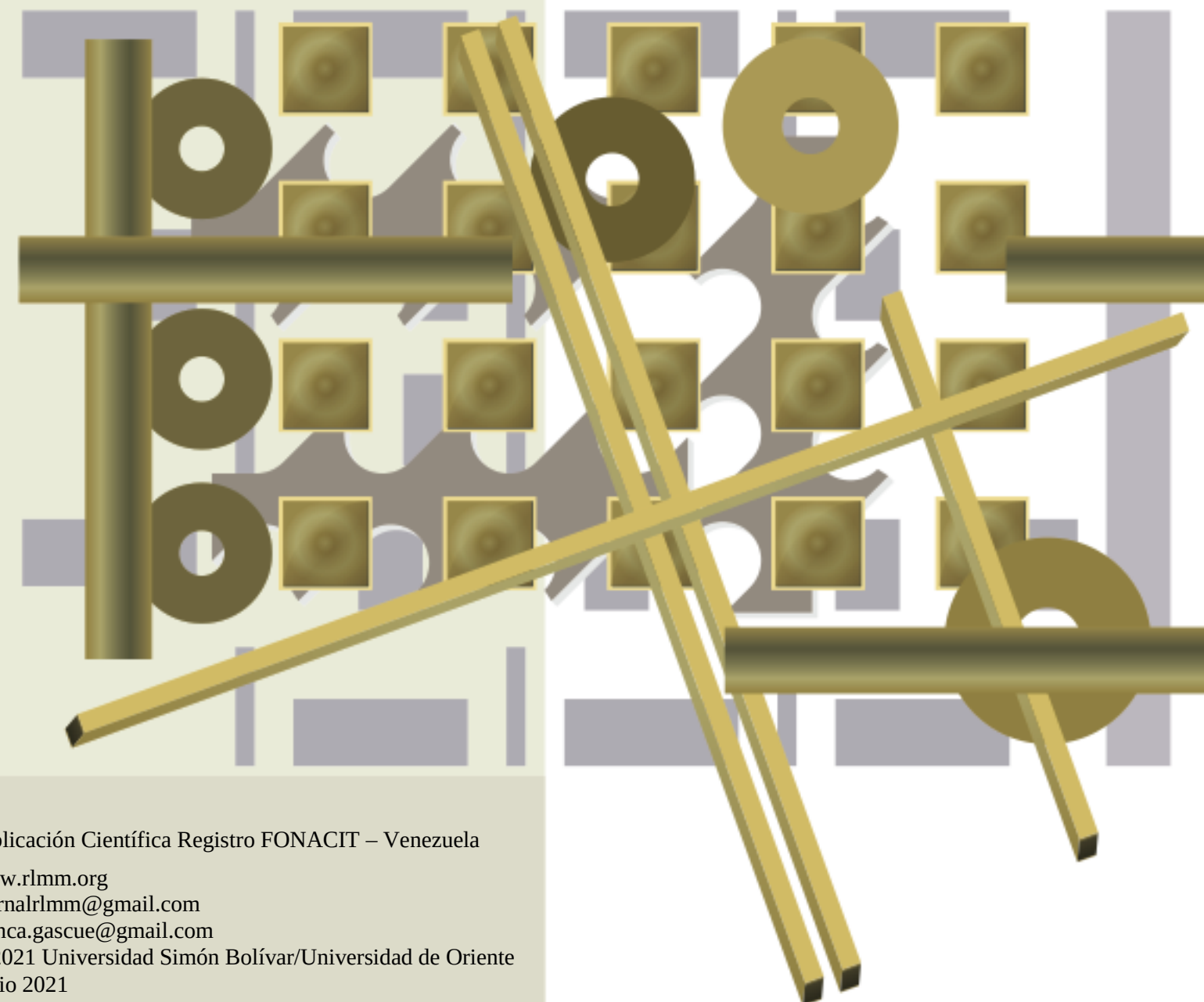
Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Vol. 41 No. 1 (p.1-97)

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales



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

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org

journalrlmm@gmail.com

blanca.gascue@gmail.com

© 2021 Universidad Simón Bolívar/Universidad de Oriente
Junio 2021

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editores Jefe | Chief Editors

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

Editores de Área | Area Editors

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

Editores de Diagramación | Layout and Proofreading Editors

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

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Consejo Editorial | Editorial Board

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

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

Ramírez, Arnaldo (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Suarez, Maribel (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

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

La **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)** es una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 41, No. 1 (2021)

CONTENTS: Volume 41 Nr. 1 (2021)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 1-2

ARTÍCULOS REGULARES

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE BARRERAS TÉRMICAS MEDIANTE TÉCNICAS DE EMISIÓN ACÚSTICA

David Buquets, Carlos Bloem, Amparo Borrell, M^a Dolores Salvador

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 3-20

HYDROXYAPATITE INFLUENCE ON THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A HIGHLY POROUS BONE CEMENT

Carlos J. Montaña, Bruno R.S. Lemos, Maria I. Yoshida, Natanael G.S. Almeida, Tarcísio P.R. Campos

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 21-33

(CuAlSe₂)_{1-x} (TASE)_x ALLOY SYSTEM (0 = X = 0.5): X-RAY DIFFRACTION, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY MEASUREMENTS

P. Grima-Gallardo, M. Muñoz, S. Durán, G.E. Delgado, E. Pérez-Cappé, J.A. Aitken⁷, D.P. Rai

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 34-49

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA DE ALEACIONES Cu₂Zn_{1-x}Mn_xSnSe₄

E. Moreno, M. Quintero, M. A. Villarreal, E. Quintero, M. Morocoima, G. E. Delgado, J. Contreras, M. Chourio

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 50-59

ESTUDIO PARAMETRICO Y CINETICO DE LA CONVERSION DE CONCENTRADOSE GALENA-ANGLESITA A SULFATO DE PLOMO

Eduardo J Cedillo S, Francisco R Carrillo P, Ma. J Soria A, Catalina Pérez B, Isaías Almaguer G, Alejandro Reséndiz M

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 60-73

EFFECT OF REPLACEMENT OF NATURAL SAND WITH BLASTED COPPER SLAG ON MORTARS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Rafaela Melo, Angela Teresa Sales, Daniel Sales, Rosane Maria Oliveira

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 74-87

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 88-94

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021**, **41(1)**: 95-97

EDITORIAL

Nos complace presentar el **número 1** (correspondiente al primer semestre del **año 2021**) del **volumen 41** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican **6 artículos regulares** de autores iberoamericanos provenientes de Brasil, Venezuela, México y España, evidenciando además colaboraciones internacionales con coautores de otras latitudes (USA e India).

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

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

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

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

Queremos una vez más destacar nuestra reciente indexación en el **Scielo Citation Index**.

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

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

En nuestra sección de “Artículos más visitados” en el enlace:

<https://www.rlmm.org/ojs-files/report-stats.php>

se pueden consultar los artículos con mayor número de descargas, algunos de los cuales han sido descargados más de 25000 veces.

En este número hemos comenzado a incluir al final de cada artículo la minibiografía de los autores para conocernos mejor y contribuir a facilitar el intercambio entre los pares.

El prestigio y la labor de la RLMM depende de la labor de sus excelentes Editores de Área:

Editor de Área: Caracterización de Materiales

+ Dr. Emilio Rayon Encinas, España

Editor de Área: Cerámicas

+ Prof. Mario Alberto Macías, Colombia

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

Editor de Área: Metales

+ Dr. José Gregorio La Barbera-Sosa, Francia

Editor de Área: Metalurgia y Nanomateriales

+ Pedro Delvasto, Colombia

Editor de Área: Polímeros y Biomateriales

+ Prof. Rose Mary Michell, Ecuador

Ubicados en diferentes latitudes (Brasil, Colombia, Francia, España y Ecuador), se esfuerzan para mantener, a pesar de la situación de pandemia del 2020 y 2021, la calidad que ha caracterizado a la RLMM en estos últimos 15 años. La labor altruista desarrollada por el Comité Editorial, cuidando que los trabajos publicados sean rigurosamente arbitrados convierte a la RLMM en una de las pocas y más antiguas revistas científicas especializadas en Metalurgia y Materiales en Iberoamérica, que publica artículos en idioma castellano.

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

Atentamente

Profa. Blanca Rojas de Gascue

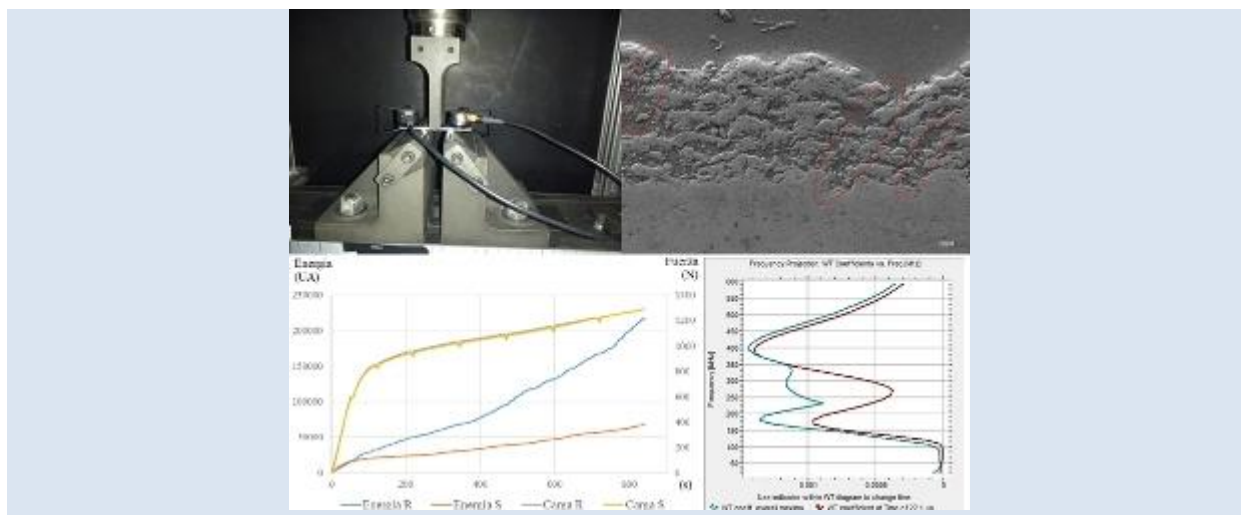
Editora de la RLMM

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE BARRERAS TÉRMICAS MEDIANTE TÉCNICAS DE EMISIÓN ACÚSTICA

David Buquets, Carlos Bloem*, Amparo Borrell, M^a Dolores Salvador

Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de Valencia, Camino de vera S/N Edificio 5E, 46022 Valencia España

* e-mail:cbloem@mcm.upv.es



RESUMEN

Para desarrollar turbinas más eficientes se requiere aumentar la temperatura de entrada y/o disminuir las pérdidas de temperatura dentro de esta, por eso, es necesario desarrollar materiales resistentes a mayores temperaturas y con coeficientes de transferencia de calor más bajos. Una solución tecnológica a este inconveniente es la implementación y mejoras de las barreras térmicas (TBC, Thermal Barrier Coating). La ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (Y-TZP), es una de las cerámicas que se emplea como TBCs. Sin embargo, la fatiga termomecánica a la que están sometidas estas barreras hace que se deterioren formando grietas y/o delaminaciones. El Carburo de Silicio (SiC) se ha empleado como agente autosellante, gracias a su reactividad a altas temperaturas que conduce al sellado de estos daños por oxidación, alargando la vida útil de los componentes de la turbina. Este trabajo se centra en el estudio mediante emisión acústica, (EA) en el comportamiento mecánico de las TBCs por la adición del SiC en la suspensión de Y-TZP/ Al_2O_3 . Para ello, se ha realizado un análisis microestructural, ensayos mecánicos con EA y una simulación por elementos finitos de con el fin de cotejar resultados. Los recubrimientos se realizaron por proyección térmica por plasma de suspensiones (SPS) sobre planchas metálicas de 70x12x2 mm, en éstas, se depositó un intermetálico a modo de capa de anclaje y finalmente un recubrimiento de Y-TZP/ Al_2O_3 con y sin 15% en peso de SiC. Se realizaron ensayos a flexión a tres puntos con la finalidad evaluar la generación de grietas por EA, la cual resultó ser una herramienta fundamental en el estudio del comportamiento mecánico de las barreras térmicas. El uso de las transformadas de wavelet agiliza el estudio y análisis de los espectros de sonido registrados. Se comprobó que la generación de grietas sucede a niveles muy bajos de esfuerzo y se identificaron patrones de frecuencia asociados a los modos de fractura.

Palabras Claves: Emisión Acústica, Barreras Térmicas, Carburo de Silicio, Zircona, autosellado.

MECHANICAL BEHAVIOR APPRAISAL OF THERMAL BARRIERS THROUGH ACOUSTIC EMISSION TECHNIQUES

ABSTRACT

To develop more efficient turbines, it is necessary to increase the inlet temperature and / or decrease the temperature losses for these reasons it is necessary to develop materials resistant to higher temperatures and with lower heat transfer coefficients. A technological solution to this problem is the implementation and subsequent improvements of thermal barriers coating (TBC). In general, these TBCs are composed of a ceramic coating and an intermetallic layer that serves as a bond coat between the ceramic and the substrate to be protected. The Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (Y-TZP), is one of the ceramics used as TBC. However, the thermomechanical fatigue to which these barriers are subjected causes them to deteriorate, forming cracks and / or delaminations. One way to counteract this effect is the addition of an agent that allows self-healing, that is, as a crack in the barrier occurs, at the same time, the recovery of this defect is generated as a result of temperature, diffusion and / or self-healing reaction. The aim of this work is the study by acoustic emission AE of the mechanical behavior of the TBCs with the addition of SiC in the suspension of Y-TZP / Al_2O_3 . In the same way, a microstructural analysis and a finite elements model was carried out in order to compare results. The coatings were made by Suspension Plasma Spray (SPS) on metal plates of 70x10x2 mm, an intermetallic was deposited as a bond coating and finally a coating of Y-TZP / Al_2O_3 with and without 15% wt SiC. The AE becomes a fundamental tool in the study of the mechanical behavior of thermal barriers. The use of wavelet transforms streamlines the study and analysis of recorded sound spectra. The cracks generation arises at very low stress levels.

Keywords: *Acoustic Emission, Thermal Barriers Coatings, Silicon Carbide, Alumina, Itria, Zirconia, self-healing.*

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día el mundo requiere de máquinas más eficientes y ecológicas, por lo que en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos en esa línea. La tendencia se fundamenta en aumentar la presión o temperatura en motores y máquinas termomecánicas. En las turbinas, es frecuente aumentar la temperatura del aire de entrada, aumentando de esta manera la eficiencia del proceso Kristen et al [1], lo que implica que hay que desarrollar materiales más resistentes al calor o mejores aislantes térmicos.

Se han realizado muchos estudios en recubrimientos cerámicos que actúen como barreras térmicas, ya que estos tienen una doble función, un aislamiento térmico, que reduce la temperatura de los componentes y una mejora de la protección que evita su deterioro.

Las TBC están compuestas básicamente por cerámicos refractarios, generalmente, titanía, alúmina o mezclas de ellos; sin embargo, la circonia estabilizada con itria (Y-TZP) se presenta como el material idóneo debido a su excelente comportamiento a altas temperaturas, así como por su baja conductividad térmica, escasa reactividad química, baja probabilidad de transformaciones de fase y un elevado punto de fusión, entre otros Van der Zwaag et al [2].

Existen diferentes técnicas para producir TBCs, entre ellas el APS y SPS, la proyección por plasma atmosférico (APS) que se usa comúnmente debido a su viabilidad técnica y gran economía y la proyección térmica por plasma a partir de suspensiones (SPS) que permite depositar polvos muy finos o con baja fluidez [3, 4].

Hoy en día, las turbinas funcionan a temperaturas más altas para mejorar la eficiencia del motor; sin embargo, estas condiciones producen una tensión térmica en los alabes y rotores, aumentando la probabilidad de fallo mecánico por el desarrollo y crecimiento de grietas y delaminaciones Kristen et al [1]. Algunos investigadores han propuesto una nueva generación de TBCs con capacidad de autosellado, que resistirían las condiciones de trabajo de las turbinas y prolongarían su vida útil Wang et al [5]. A pesar de que se están investigando otros materiales, en la bibliografía el SiC parece ser el material más eficaz para generar autosellado, aunque presenta problemas por su oxidación en

antorcha antes de su deposición [5, 6].

La capacidad de autosellado consiste en rellenar las grietas de los TBCs, simultáneamente a su creación, durante el servicio, por acción de gases calientes y las altas temperaturas presentes. El proceso de autosellado se debe, al aumento de volumen de las partículas presentes en los bordes de las grietas, que se oxidan durante su funcionamiento rellenando la grieta generada Drozdov et al [6].

Sin embargo, la funcionalidad de autoreparación en las TBCs apenas se está desarrollando y en el caso de SiC, es más problemático porque no se puede depositar fácilmente por proyección térmica por plasma, ya que éste se oxida en la antorcha antes de depositarse Stavrakasa et al [7].

El SPS es un proceso relativamente nuevo de deposición térmica en el cual el polvo a depositar es reemplazado por una suspensión base acuosa. Una de las ventajas es la posibilidad de depositar polvos muy finos o de fluidez deficiente, aunque gran parte de la energía del plasma se destina a la evaporación del disolvente (agua) [3, 4, 8].

En la literatura es bastante común el empleo de técnicas de termografía y EA para monitorizar la evolución de las grietas Eleni et al [9]. La técnica de EA es un método no destructivo y permite seguir la iniciación, crecimiento y propagación de grietas, mediante un análisis adecuado de sus parámetros.

Algunos investigadores, como Wang et al [5] sugieren que existe una banda de frecuencia para cada fenómeno de agrietamiento y que está asociada a las características del material. Otros, como Ma et al [10], toman en cuenta efectos como el recuento de eventos, el tiempo de rampa, *rise time*, o la configuración de onda asociada a la evolución de la grieta.

En este trabajo se plantea evaluar la posibilidad de emplear la EA como una herramienta en la evolución mecánica de una TBC de zircona estabilizada con itria, durante su agrietamiento, con y sin la adición de SiC como posible agente sellante. El estudio se realizó mediante un ensayo a flexión a tres puntos monitorizado simultáneamente con un sistema de registro de EA. Se realizaron diversos cronogramas de ensayo de flexión de para ajustar el procedimiento de ensayo y poder descifrar la contribución de la adición de SiC en el comportamiento de la barrera.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Probetas

Las muestras se obtienen por SPS sobre planchas metálicas de acero inoxidable AISI 304 de 70x12x2 mm, empleando una antorcha de plasma (F4-MB, Sulzer Metco, Switzerland) dirigida por un robot de seis ejes (IRB 1400, ABB, Switzerland), a las que previamente se les realizó una limpieza mecánica por granallado para generar una superficie con una rugosidad de $2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Posteriormente, se limpiaron con etanol. Sobre éstas empleando APS, se depositó una capa de intermetálico NiCoCrAlTaY (Amdry997) como anclaje con espesores de $100 \pm 13 \mu\text{m}$, la composición del intermetálico y los parámetros de proyección se recogen en las tablas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1. Composición

Amdry 997	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Y
% en peso	43,9	23	20	8,5	4	0,6

Tabla 2. Condiciones de proyección

	APS	SPS
Flujo de Ar (lpm)	65	37
Flujo de H_2 (lpm)	8	8
Diámetro del inyector (mm)	1,5	0,15
Velocidad de la antorcha (m s^{-1})	1	1,25
Corriente (A)	650	700
Distancia de proyección (mm)	145	40
Pre calentamiento ($^{\circ}\text{C}$)	150	300
Número de pasadas	1	5
Flujo de polvo (g s^{-1})	40	-
Flujo de suspensión (ml s^{-1})	-	0,36
Sólido en suspensión (% en peso)	-	35

Posteriormente sobre esta capa intermedia, empleando SPS, se depositó un recubrimiento de Y-TZP/ Al_2O_3 con espesores entre 115~147 μm para las muestras de la serie R, sin la adición SiC y en el caso de las probetas de la serie S, con adición del 15% en peso de SiC, obteniéndose en este caso espesores entre 87~161 μm , las condiciones de proyección así como la composición de la suspensión se recogen en las tablas 2 y 3

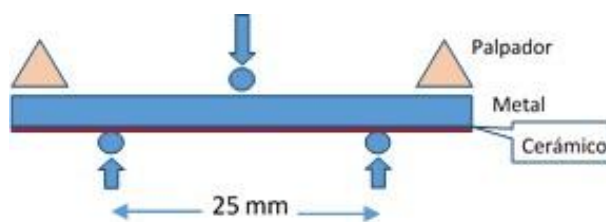
respectivamente.

Tabla 3. Composición del recubrimiento (% en peso)

Serie	Al_2O_3	Y-TZP*	SiC
R	59,6	40,4	0
S	50,6	34,4	15

2.2 Ensayo de flexión

Con la finalidad de generar grietas en los recubrimientos se realizaron ensayos a flexión a tres puntos, por ser uno de los métodos más extendidos en la bibliografía para este fin, [5~7]. La configuración se presenta en la figura 1.



a)



b)

Figura 1. Ensayo de flexión (a) esquema de disposición, (b) ensayo.

Para conocer el estado tensional en un instante dado durante el ensayo a flexión a tres puntos se emplea la ecuación 1.

$$\sigma = \frac{3 * P * L * y}{b * h^3} \quad (1)$$

En donde **P** es la carga aplicada en un instante, **L** la distancia entre apoyos, **y** es la distancia desde la línea neutra hasta la línea sobre la cual se va a evaluar el esfuerzo, **b** la base y **h** la altura de la sección transversal de la probeta.

El ensayo de flexión a tres puntos se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos Shimadzu modelo AG X plus 100KN, con una distancia entre apoyos de 25 mm tal como se aprecia en la figura 1 b), empleando dos diferentes protocolos de ensayo, que se sintetizan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Pasos del ensayo de flexión 1.

Acción			paro
límite	F	D	T
	(N)	(mm)	(s)
límite	650	origen	5
3 Ciclos			

Tabla 5. Pasos del ensayo de flexión 2.

Acción		paro		paro		Paro		paro
límite	F	T	D	T	D	T	D	T
	(N)	(s)	(mm)	(s)	(mm)	(s)	(mm)	(s)
Valor	600	5	0,2	5	0,3	5	0,4	5
5 ciclos								

Dónde: F es la fuerza, T el tiempo y D el desplazamiento

2.3 Emisión Acústica

La adquisición de datos por EA, durante el ensayo de flexión, se realizó en un equipo Vallen AMSY-5 con palpadores VS 150 M con sensibilidad pico a 150 kHz y VS 700 D con picos de ganancia a 350 kHz, 600 kHz y 750 kHz y sensibilidad limitada a 500 kHz. Esta se realizó en dos canales, con un Threshold 45,2 dB y Ganancia de 34 dB con una velocidad de muestreo de 3,333 MHz y 1024 muestras por grupo de registro de transitorios. Se realizaron más de treinta ensayos previos para conocer los ruidos generados por la máquina universal de ensayos, los propios del metal base y del metal base más sustrato de anclaje. Posteriormente se ensayaron seis muestras de cada serie, promediando los valores o agrupándolos en patrones repetitivos en todas las muestras.

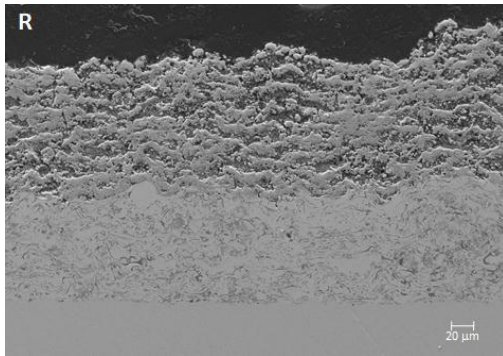
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural

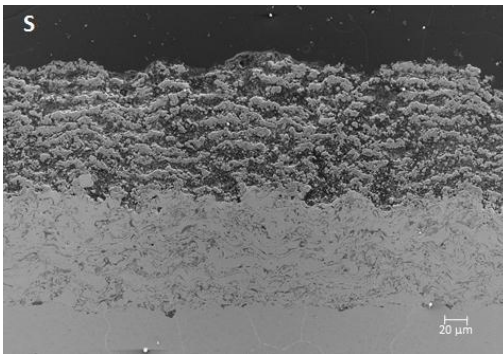
La caracterización microestructural se llevó a cabo en un FESEM (Ultra 55, Zeiss, Alemania) en superficie y sección transversal con 10 kV mediante detección de electrones secundarios. Las muestras fueron preparadas con un pulido de hasta 0,25 μm . Se realizó un microanálisis por energía dispersiva de rayos X (Oxford Instrumental, Reino Unido) acoplado al FE-SEM que permite realizar un análisis químico en diferentes zonas del recubrimiento.

Los recubrimientos de Y-TZP/ Al_2O_3 , como se observan en la figura 2, muestran una estructura laminar formada por placas de splats fundidos y áreas de partículas parcialmente fundidas, con capas de bajo espesor entre 7 y 15 μm tal y como es habitual en los recubrimientos SPS Carnicer et al [8]. Además, las zonas parcialmente fundidas presentan una forma alargada y se localizan entre los splats fundidos formando una estructura intercalada.

En la figura 3 se aprecian las diferentes fases de un recubrimiento de Y-TZP/ Al_2O_3 . Las zonas claras corresponden a regiones ricas en Y-TZP mientras que las zonas oscuras corresponden a poros y regiones ricas en Al_2O_3 . En las zonas parcialmente fundidas se aprecian las partículas de Y-TZP y de Al_2O_3 mientras que en las zonas fundidas la mayor parte corresponde una región gris con mezcla de AlO_2 y Y-TZP deduciéndose que se ha producido una mezcla eutéctica.



a)



b)

Figura 2. Sección transversal de recubrimientos diferentes: a) Y-TZP/ Al_2O_3 ; b) SiC-reforzando Y-TZP/ Al_2O_3 .

En la figura 4, se muestra el nivel de partículas parcialmente fundidas tanto de la Al_2O_3 y la Y-TZP, de aquí se puede inferir que estas partículas parcialmente fundidas son las responsables de la separación de capas observadas en la figura 2.

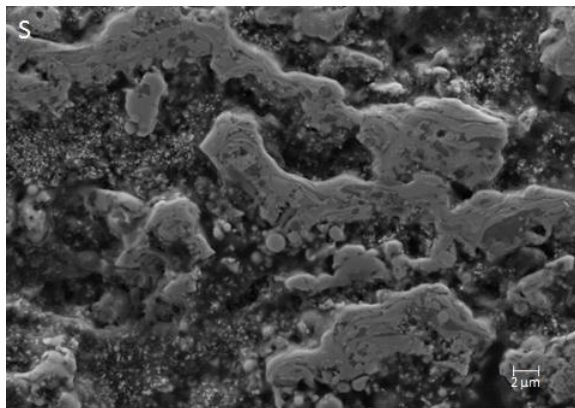


Figura 3. Micrografía FE-SEM 2500x de un recubrimiento de Al_2O_3 /Y-TZP.

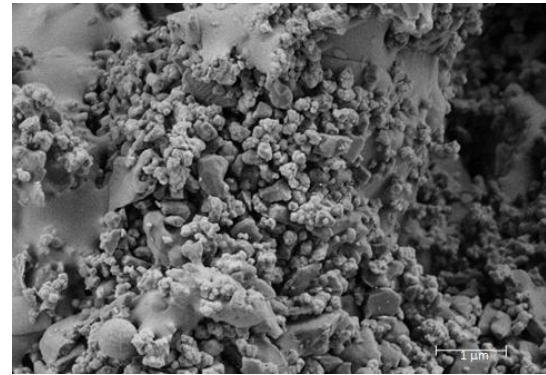


Figura 4. Micrografía FE-SEM a 15000x de Y-TZP/ Al_2O_3 .

3.2 Análisis por eventos de EA

En la gráfica de la figura 5 se puede apreciar un amortiguamiento sustancial de la cantidad de eventos en cada nuevo ciclo de carga, considerando que se está flexionando fundamentalmente en el rango elástico del metal base y el sustrato de anclaje, sin embargo se generan grietas en la barrera térmica, de ahí su constante generación de eventos acústicos, tanto en la serie R como en la S.

Llama la atención que durante la descarga también se generan eventos de EA, que se identifican por el patrón de frecuencias asociados a grietas Modo I y Modo II, este fenómeno, Eleni et al [9] lo atribuyen a la separación y deslizamiento del refuerzo en su material y que en este caso puede ser debido a un reacomodo de las superficies fracturadas ya que aún no hay presentes procesos de delaminación.

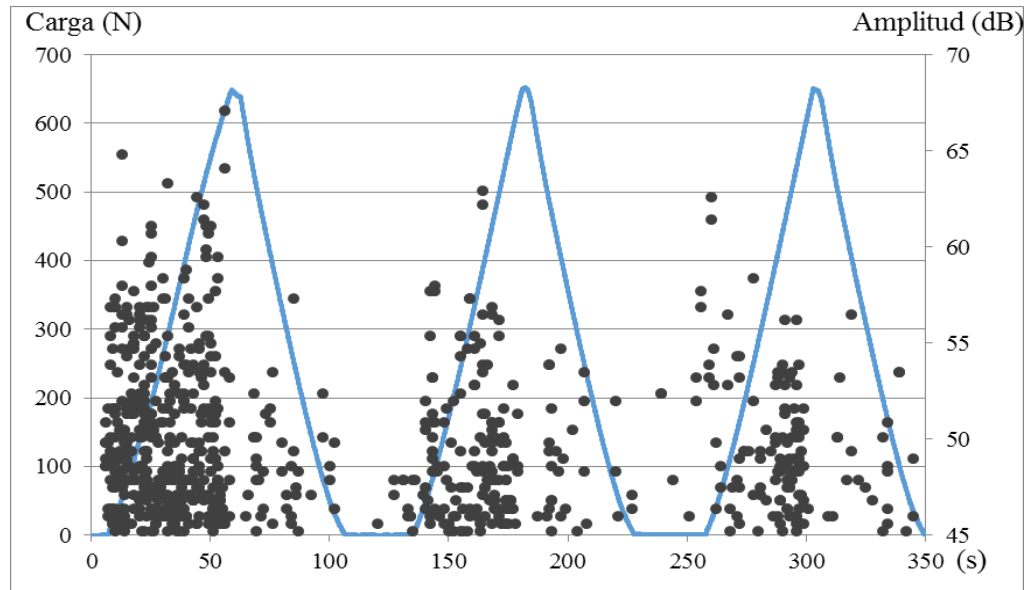


Figura 5. Superposición de amplitud de eventos y Fuerza vs tiempo probeta R1A.

Para evaluar este fenómeno se planteó la opción del ensayo 2, tabla 5, en donde en el ensayo no se descarga la probeta, sino que se le da un tiempo de relajación de 5 s y luego se sigue cargando hasta una deformación determinada, ya en el rango plástico del metal base, y un período de relajación, esto con la finalidad de evaluar una posible condición de trabajo y tratar de evaluar el fenómeno acústico

antes descrito.

En la gráfica de la figura 6 se representan los primeros 160 s del ensayo, en este se visualiza una gran concentración de eventos en los primeros 40 s, es decir a fuerzas inferiores a los 470 N, empleando la ecuación 1, se obtiene que, para una carga de 470 N el esfuerzo en la capa de barrera térmica es de 330 MPa.

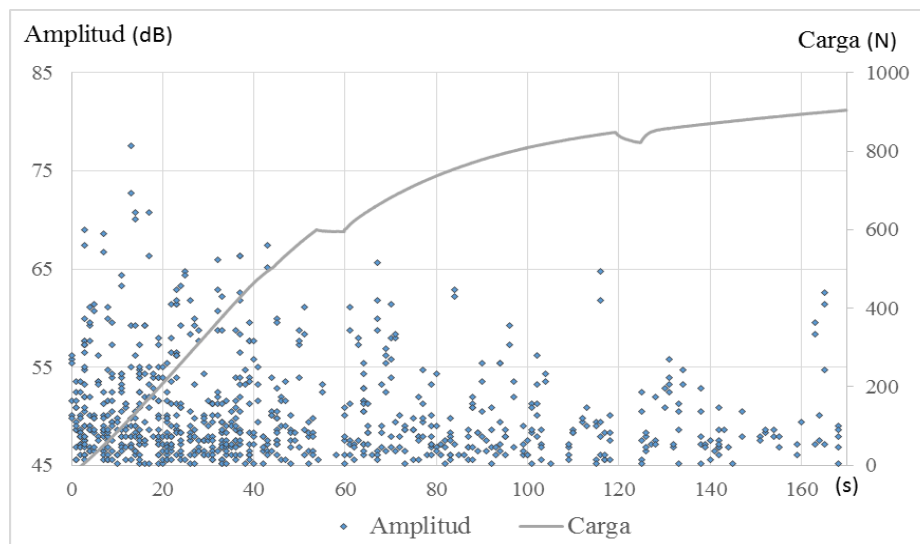


Figura 6. Superposición de amplitud de eventos y fuerza Vs tiempo probeta R1B.

Lo que llama la atención es que los eventos de fallo aparecen desde el inicio del ensayo es decir a niveles de esfuerzo casi nulos, en contraposición a los valores presentados por Kondoh et al [11] en donde, para un material similar al empleado, obtienen esfuerzos de fluencia a tracción superior a los 700 MPa. M. Surgeon [12] encuentra eventos a niveles elevados de esfuerzo en BMAS (silicato de magnesio y bario). L. Boatemaa [13] sugiere que la magnitud del esfuerzo residual en la barrera térmica depositada, depende del coeficiente de expansión térmica y del módulo elástico del material. Esto claramente indica que, la elevada densidad de discontinuidades, zonas parcialmente fundidas y porosidad son grandes concentradores de esfuerzo, ver figura 7 y, si a esta microestructura, se le adiciona las tensiones residuales producto del proceso de deposición y choques térmicos se tiene la razón de este comportamiento tan deficiente. Además, se puede apreciar como en los intervalos de relajación, tiempos estacionarios a un mismo desplazamiento, entre los segundos 54 al 59 o 119 al 124 aparece un silencio que, inmediatamente después que se reanuda el ensayo, aparecen nuevos eventos, lo que claramente revela que en el recubrimiento cerámico no hay ningún tipo de relajación o alivio de tensiones durante el período de distensión, esto se constata porque, por un lado, podría haber eventos durante el período de latencia y un posible reacomodo del cerámico y por el contrario, no presenta eventos y por el otro lado, que apenas comienza el desplazamiento, inician también los eventos acústicos. Así mismo, se puede notar que en el período de relajación, fundamentalmente

en la región de plasticidad de metal base por el simple hecho de detener el ensayo, el material muestra un claro descenso de tensiones desde 850 hasta 820 N casi un 4% de recuperación elástica, esta relajación es netamente del metal base ya que no genera eventos acústicos en el material.

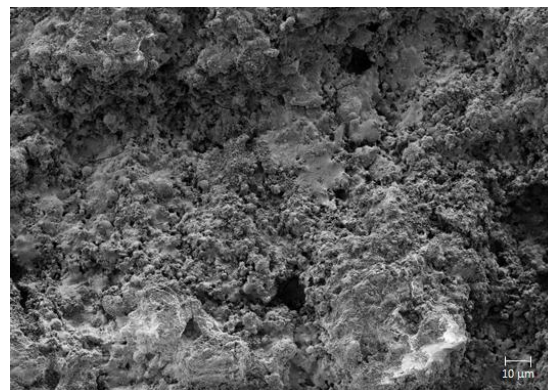


Figura 7. SEM x2500 superficie de la serie S

3.3 Análisis Energía Acumulada

En la figura 8 se representa el comportamiento promedio de la energía acumulada-cuentas Vs tiempo para las seis probetas de la serie R, sin adición de autosellante. Se aprecia que existen dos intervalos claramente identificados, el primero hasta los 400 s aproximadamente donde la energía y el número de cuentas son proporcionales entre sí con una relación de 3,21 y el segundo donde la relación energía-cuentas es ligeramente inferior con un valor de 3,02, ver tabla 6.

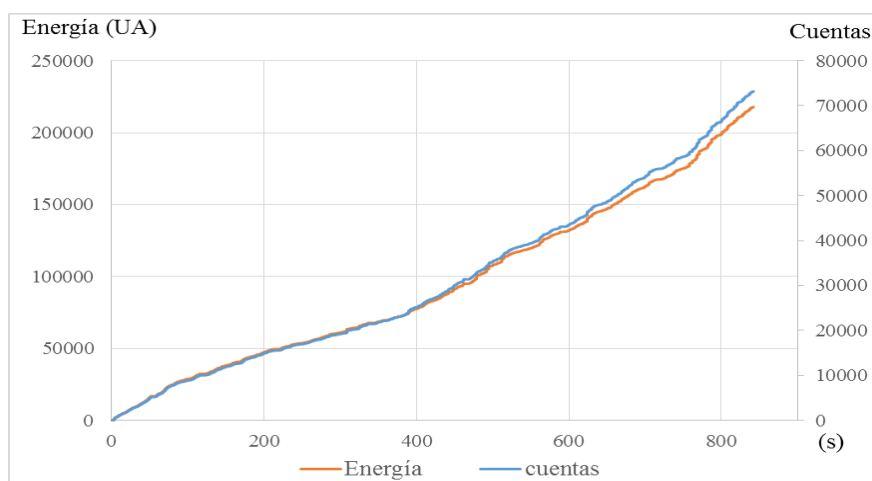


Figura 8. Gráfico energía acumulada-cuentas vs tiempo de la serie R.

En el caso de la figura 9 que representa el comportamiento promedio de la energía acumulada por eventos de las seis probetas de la serie S, probetas con agente sellante con 15% de SiC, se puede apreciar que se presentan tres intervalos definidos. El primero de 0 a 20 s donde la energía y el número de cuentas son proporcionales con un

factor de 3,23, una segunda región de 20 a 400 s donde la energía es ligeramente superior al número de cuentas con un factor de 3,32 y un tercer lapso que va desde los 400 hasta los 800 s donde las cuentas superan a la energía con un valor de 3,02, tal como se resume en la tabla 6.

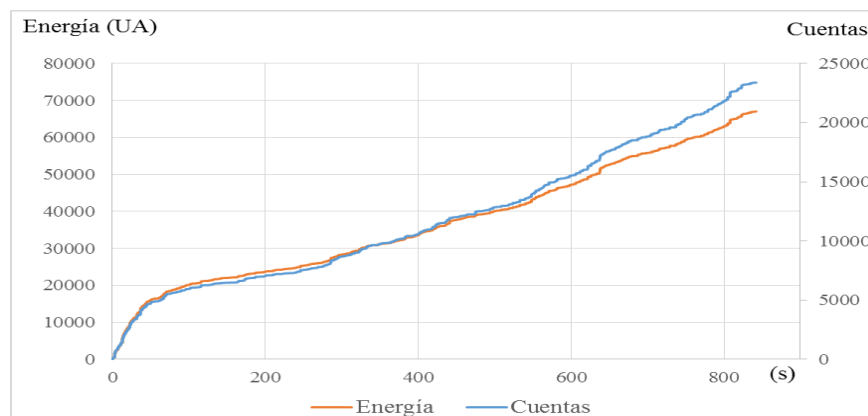


Figura 9. Gráfica de Energía acumulada, número de eventos vs tiempo de la serie S.

Tabla 6. Relación entre energía y eventos de las series R y S.

	0~20	20~400	400~800	Promedio total
Serie R	3,22±0,18	3,21±0,04	3,02±0,03	3,10±0,17
Serie S	3,23±0,17	3,32±0,07	3,02±0,09	3,18±0,18

En ambos casos, serie R y S, el primer intervalo 0~20 s, se atribuye a la formación de grietas Modo I en la cerámica, debido a esfuerzos normales en ésta, con una relación de energía/eventos de 3,22 para la serie S y 3,23 en la R. Estos valores similares indican que la generación de grietas y/o crecimiento de microgrietas en esta primera etapa, se debe fundamentalmente al mismo fenómeno, producto de las tensiones residuales en la capa cerámica. La adición de SiC, Serie S, no modifica el comportamiento en esta primera etapa.

La segunda etapa 20~400 s, pone de manifiesto que la adición de SiC en el recubrimiento (serie S), incrementa la relación de energía/eventos, en este caso con un valor más alto, 3,32 contra un 3,21 de la serie R, lo que claramente indica una mayor liberación de energía por evento. La adición de SiC en la matriz de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ actúa como un concentrador de tensiones que favorece la formación de grietas en Modo II liberando una mayor cantidad

de energía por evento.

El tercer lapso 400~800 s, con una relación más baja de energía que eventos, debido a que la propagación de las delaminaciones en las barreras térmicas, pueden generar diferentes modos de fractura Jiang et al [14]. En este caso se generan algunas delaminaciones con un relativo alto nivel energético y el colapso de muchas pequeñas grietas de corta longitud en Modo I y II con muy bajo nivel energético tal como lo describen Keshtgar y Modarres [15].

La figura 10 esquematiza la forma de las diferentes grietas que se presentan en la capa cerámica de la barrera térmica, así como su patrón evolutivo.

La figura 11 a) muestra una micrografía de una grieta superficial en Modo I y la figura 11 b) una delaminación.

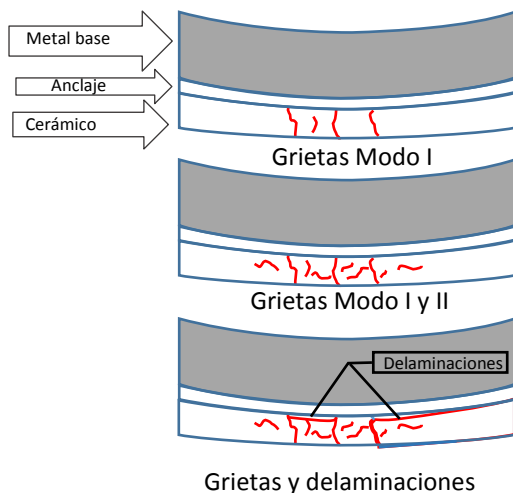


Figura 10. Esquema del modo de grietas.

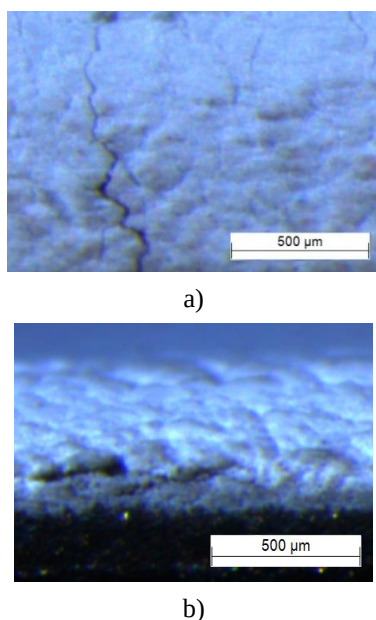


Figura 11. Esquema del modo de fallo a), fracturas Modo I, b), delaminaciones.

3.4 Análisis energía entre series

Tal como se observa en la tabla 6, a pesar de la diferencia microestructural, la relación energía/eventos de manera general está en torno a 3,10 para la serie R y 3,18 para serie S. De estos resultados se puede inferir que, en ambas series, cada evento que genera una grieta liberará aproximadamente la misma energía. Sin embargo, tal como se aprecia en la figura 12, se puede distinguir que en los primeros 20 s la relación energía liberada es similar.

El grado de porosidad, partículas parcialmente fundidas e inclusiones de SiC presente en la serie S no parece tener importancia en este primer lapso, lo que es acorde con lo expuesto por Berndt et al [16] quienes indicaron que la actividad de emisión acústica se debe al micro agrietamiento entre poros y de los “puentes” entre las láminas producidas por cúmulos de partículas bien fundidas tal como se aprecia en la figura 13 a y b respectivamente. Es evidente que la serie S se comporta como un material fundamentalmente fragmentado, en donde a lo largo de este primer lapso, se fractura la mayor parte de las conexiones entrelazadas entre las láminas continuas del material y de ahí la disminución sustancial de la pendiente de energía y de eventos en la serie S en el siguiente período.

Adicionalmente, se nota en la figura 12 que a partir de los 400 s en la serie R, se incrementa ligeramente la pendiente de energía, este fenómeno se justifica con la aparición de nuevos eventos, las delaminaciones que a su vez por liberación de tensiones y reorientación de la capa cerámica puede dar a lugar nuevas grietas Modo I, fundamentalmente por el menor nivel de poros y partículas parcialmente fundidas.

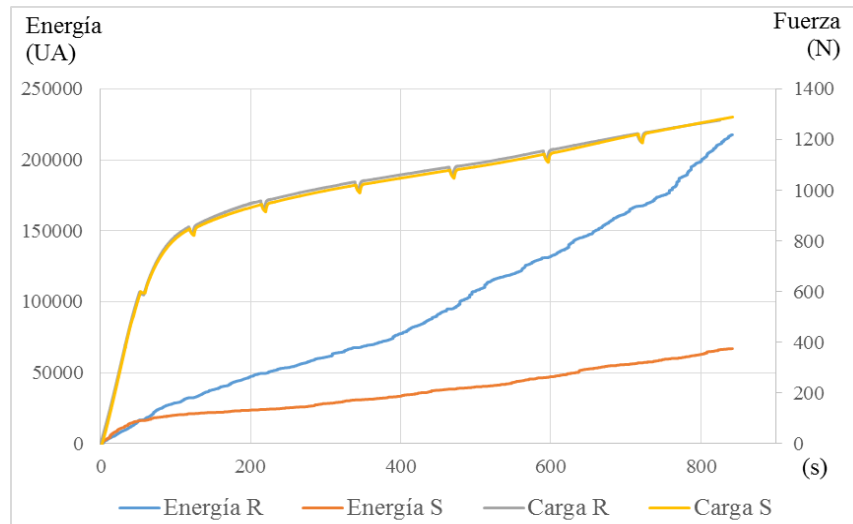
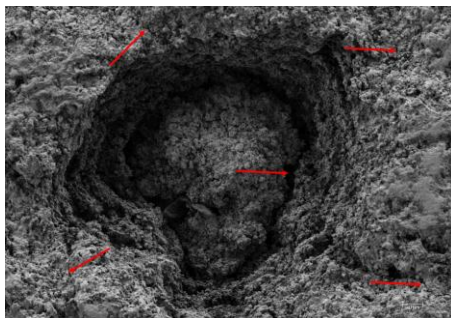
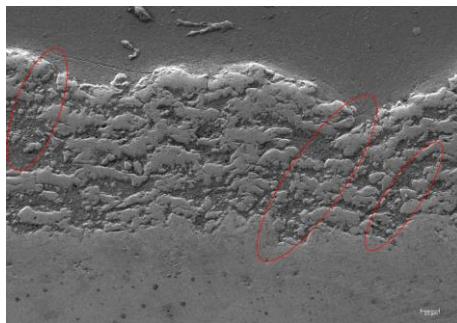


Figura 12. Grafica Fuerza-tiempo, Energía-tiempo.



a)



b)

Figura 13. a) SEM grietas superficiales Serie S X250 b) SEM corte transversal serie S x500.

3.5 Análisis número de eventos por series

Es importante destacar que ante el mismo ensayo las probetas de la serie R generan una mayor cantidad de eventos que las correspondientes a la serie S, como puede observarse en la figura 14. La razón de este comportamiento se debe fundamentalmente a la gran cantidad de partículas parcialmente fundidas que aunados al mayor nivel de porosidad tal como lo plantea Park et al [17], quienes exponen que la preexistencia de grietas, defectos e inclusiones de SiC, lo hacen fundamentalmente agrietado, de ahí su bajo nivel de eventos.

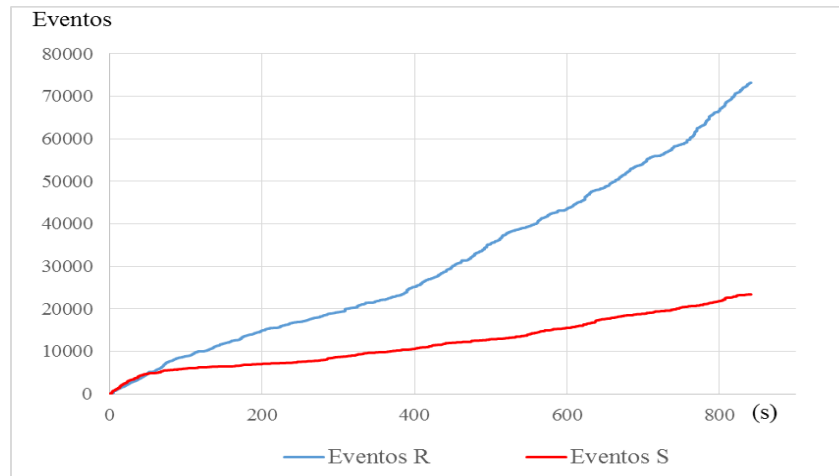


Figura 14. Comparación del número de eventos entre las series S y R.

3.6 Modelado por elementos finitos

Para corroborar el planteamiento de material agrietado, se realizó una simulación por elementos finitos en ANSYS de un modelo con una barrera continua, figura 15 a), y otro con una barrera segmentada de 10 mm de longitud, figura 15 b), esta última emulando la fragmentación que se presenta en la serie S como se aprecia en la figura 13 b). Este modelado muestra que con solo seccionar el material en diez fragmentos, contrario a lo que podría esperarse, se presenta un ligero incremento en los esfuerzos en el recubrimiento cerámico, aproximadamente a un tercio de cada sección, figura 15 b). Esto sin duda justifica el incremento de energía que presenta la serie S respecto de la serie R en la segunda etapa, ya que sería el efecto desencadenante para fracturas en Modo I y II con mayor nivel energético, lo cual concuerda con lo reportado por C Palacio [18], quien señala que los vacíos y grietas en el recubrimiento representan discontinuidades en la estructura y, por lo tanto, facilitan el desarrollo de gradientes de esfuerzo

alrededor de dichas discontinuidades, por lo que se incrementa la sensibilidad al daño localizado en las zonas adyacentes a las discontinuidades presentes en el recubrimiento.

No obstante, esto no justifica la disminución de eventos que presenta la serie S en la segunda y tercera etapa, es decir a partir de los 20 segundos. Para ello se realizó un modelo en donde, en la zona central de la probeta, los segmentos son un poco mas pequeños en este caso, 1 mm, figura 16, acercandose un poco más a la realidad microestructural del recubrimiento a medida que se fracturan los puentes entre segmentos. Como se puede observar en este modelo, figura 16, la reducción de esfuerzos en la barrera cerámica es notoria, fenómeno que aclara la disminución de eventos en las zonas 2 y 3 observada en la figura 14.

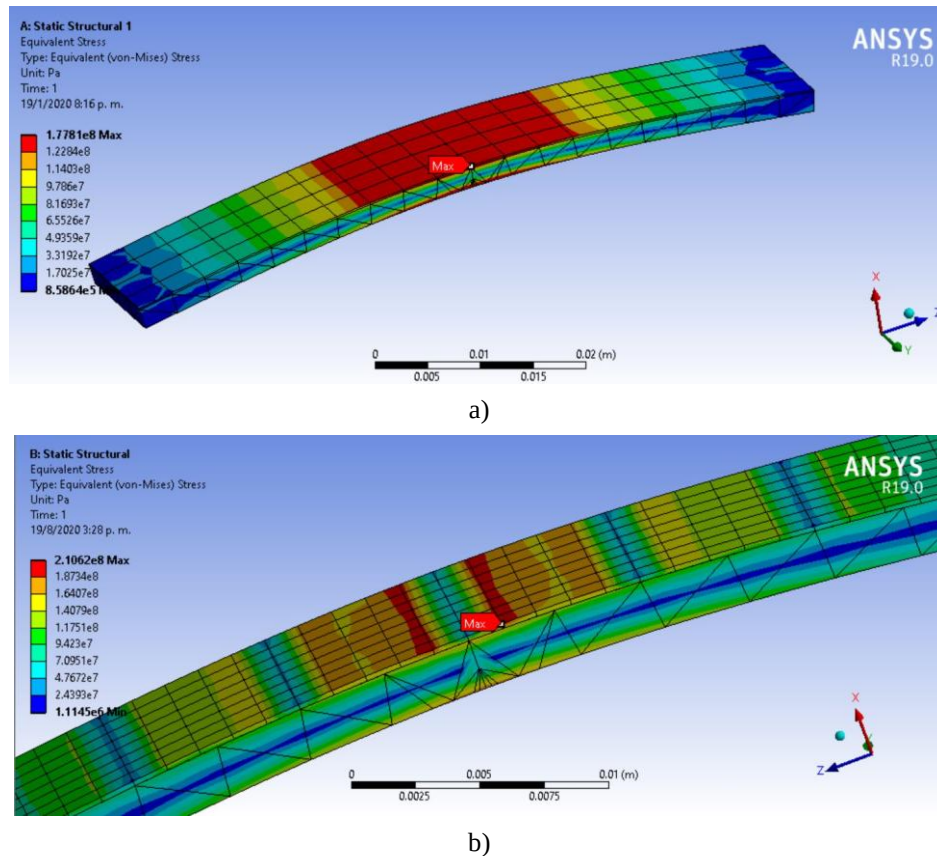


Figura 15. Simulación por elementos finitos a) placa con recubrimiento continuo b) placa con recubrimiento segmentado.

1

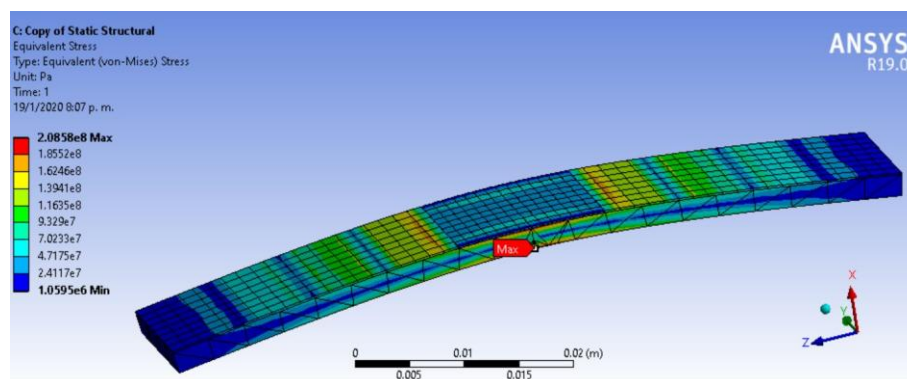


Figura 16. Simulación por elementos finitos de la reducción de esfuerzo debido a la fragmentación en segmentos de 1 mm

3.7 Análisis de frecuencias

Diversos autores infieren que el contenido de frecuencias de la onda es afectada por el tipo de grieta [5, 10, 19]. Wang et al [5] definen tres franjas de frecuencias de EA para el metal base-sustrato (superalloy-intermetálico), y cuatro para el conjunto

metal base-sustrato-recubrimiento en el rango de 125~175, 175~225, 225~300 y 300~400 kHz. Adicionalmente expresan que las frecuencias varían en función del metal base y/o tipo de recubrimiento. Por otro lado, Zhou [19] indica que la frecuencias de 140 kHz corresponde a deformación del sustrato,

220~250 kHz a grietas verticales y 80~100 kHz a delaminación interfacial.

Tal como referencia Wang et al [5] el rango de frecuencia entre 130~160 se atribuye al deslizamiento de las dislocaciones en el metal base y a la sensibilidad pico del sensor a la frecuencia (150kHz) que es de -64 dB. Comparando los resultados obtenidos con los dos sensores en este trabajo VS 150 M y VS 700 D, se puede advertir que ciertos patrones atribuidos a un fenómeno con un sensor, no aparecen, o son menos notorios, con el otro. Esto se pone de manifiesto con el análisis de las curvas de sensibilidad de los sensores, figura 17 [20]. El pico del sensor VS150 M a 150 kHz tiene 20 dB más que la sensibilidad del VS 700 D a la misma frecuencia, de igual manera la sensibilidad a 400 kHz el sensor VS 700 D tiene una sensibilidad 12 dB menor, sin embargo, a mayores frecuencias la sensibilidad del VS 700 D es mucho mejor.

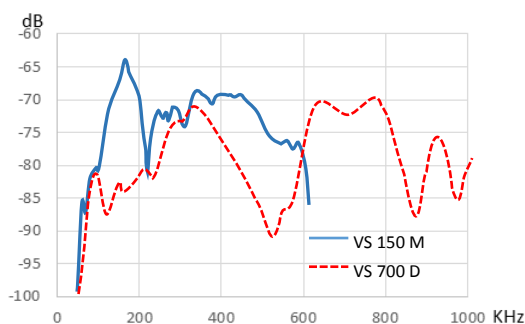


Figura 17. Comparación respuesta entre sensores.

Llevando a cabo las transformadas de wavelet en donde se puede obtener los coeficientes generales de wavelet en función de la frecuencia de cada evento tal como se puede apreciar en las figuras 18 a 21. Donde se obtiene información sobre cuál es la máxima energía de un evento en función de la frecuencia durante ese período (línea verde) y también la energía en un instante determinado con su correspondiente distribución de frecuencias (línea roja). Para discriminar los eventos y frecuencias asociadas al metal base y capa intermedia de anclaje se llevaron a cabo diversos ensayos con probetas de metal base + capa intermedia (AISI 304-Amdry 997) con ambos sensores, VS 150 M y VS 700 D. Se obtuvo que las frecuencias de 175 kHz sensor VS150M y sensor VS 700D es la frecuencia asociada al corrimiento de dislocaciones en este sustrato-intermedio.

En los ensayos a las probetas de la serie R y S aparecen un abanico de frecuencias que se asocian a diferentes tipos de fallo. Tomando como punto de partida la división de etapas expuesta en el apartado 3.3 en el primer lapso 0~20 s, los esfuerzos generados en las probetas en el ensayo de flexión, solo se crean o propagan grietas perpendiculares a la superficie, Modo I, con eventos acústicos de frecuencias relativamente bajas, un cúmulo en torno a 100~120 kHz en ambos sensores. En la figura 18 se puede apreciar, como en un instante dado 25 μ s, línea roja, aparece un pico sobre los 100 kHz asociado a una fractura en Modo I y otro pico sobre los 175 kHz que se relacionan con el corrimiento de dislocaciones en el metal base.

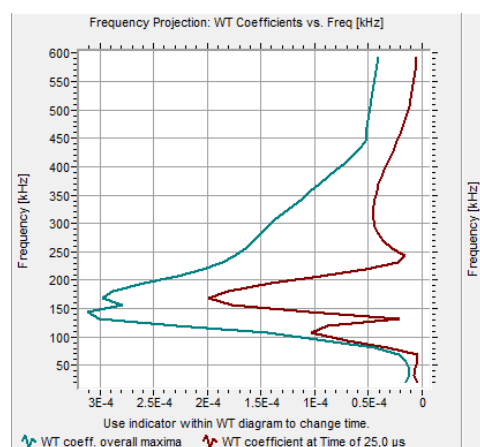
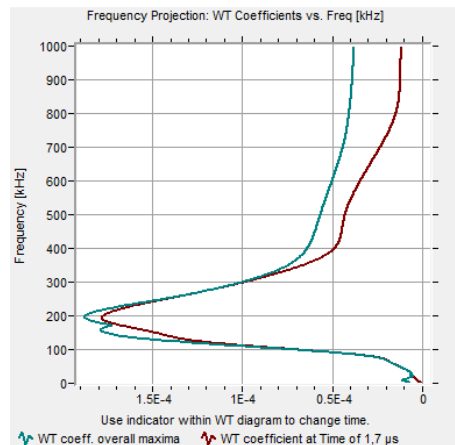


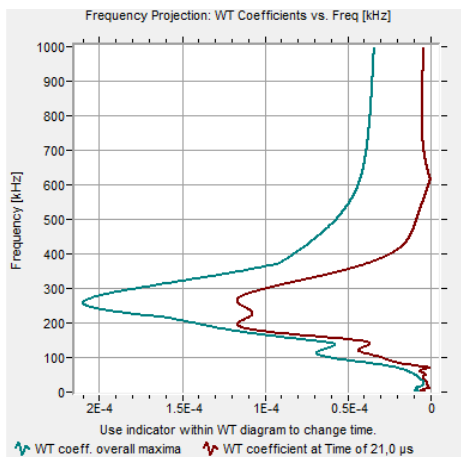
Figura 18. Wavelet correspondiente a 13 s Serie R

En la segunda etapa 20~400 s empiezan a aparecer eventos a mayores frecuencias de hasta 300 kHz. En el caso de la serie S en donde la adición del SiC genera concentradores de esfuerzos y discontinuidades incrementando la fragilidad, que favorece la generación de fallos Modo II los cuales se asocian a frecuencias entre los 250~325 kHz, con un elevado nivel energético con más de 0,0012 unidades siendo esta la razón de la mayor relación energía/cuentas como se señaló en la figura 9.

La figura 19 a) correspondiente al segundo 48 y la figura 19b) correspondiente al segundo 65, donde se aprecia un pico a 200 kHz con un coeficiente de Wavelet mayor a $1,5 \times 10^{-4}$ en el primer caso figura 19 a) y en la figura 19 b) un pico a 275 kHz con un coeficiente mayor a 1×10^{-3} , sustancialmente un elevado nivel energético, patrones de frecuencia que se asocian a fracturas en Modo II.



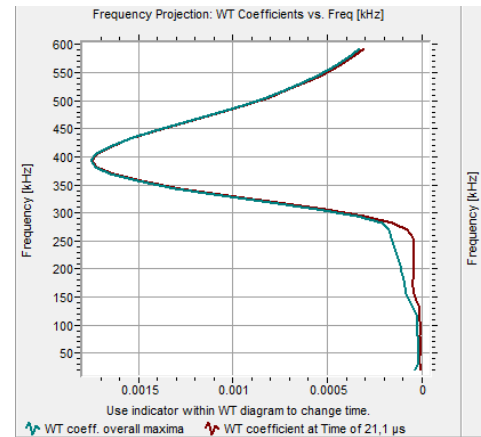
a)



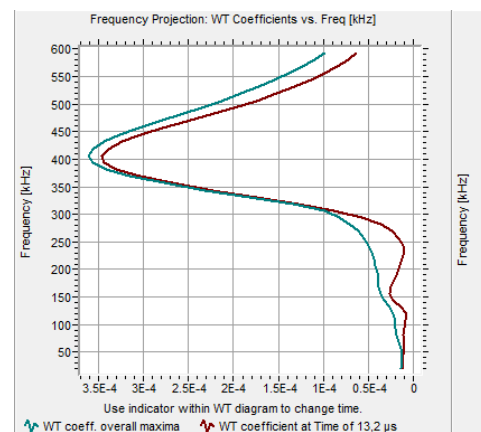
b)

Figura 19. Wavelet correspondiente a la serie S a) 65 s (VS 150M), b) 48 s (VS 700 D) correspondiente a la zona 2.

La zona III 400~800 s se caracteriza por procesos de delaminación que se confirma por la aparición de eventos acústicos de alta frecuencia 400 kHz como se aprecia en la figura 20, en esta etapa la generación de delaminaciones sustrato-metal base y grietas Modo II y Modo III, con un nivel muy alto de energía, esta evidencia no concuerda con la relación energía acumulada/cuentas acumuladas de 3,02 (tabla 5). Esta aparente incongruencia se puede explicar cómo la suma de unas escasas delaminaciones, con gran energía, y un gran conglomerado de eventos por el colapso de pequeñas grietas Modo I con baja energía. Este fenómeno se confirma por una relación de más de 40 eventos de baja frecuencia por cada evento de delaminación en la serie R y 20 en la serie S.



a)

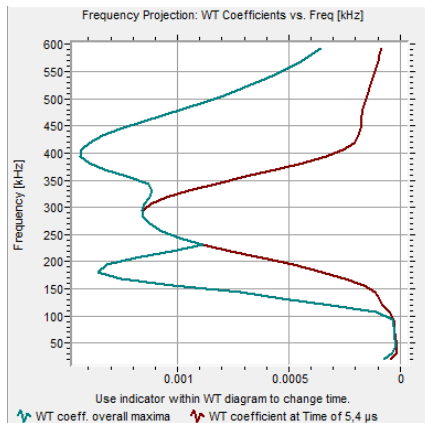


b)

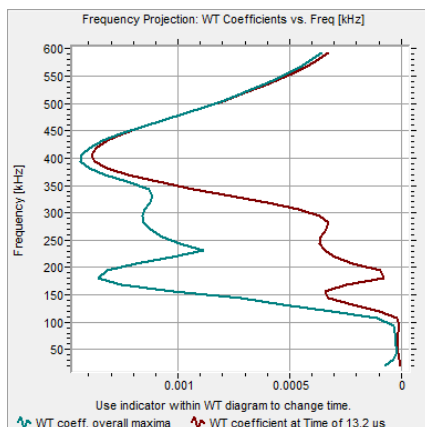
Figura 20. Wavelet correspondiente a un evento de delaminación a) Serie R, b) Serie S.

En las muestras de las series R y S los eventos de delaminación se corresponden con la aparición de eventos acústicos de 400 kHz con palpadores VS 150 M y 400, 700 u 800 kHz con palpadores VS 700 D, eventos que solo aparecen a partir de un esfuerzo en el cerámico de 785 MPa en la serie S y 845 MPa en las muestras de la serie R.

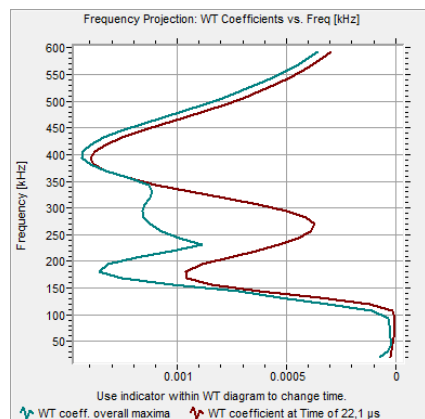
Se puede apreciar como en el mismo evento existe una evolución de las frecuencias producto del desarrollo de eventos en función del tiempo, al instante 5,4 μ s, figura 21 a), se distingue en la curva roja (275 kHz) correspondiente a una grieta Modo II que desencadena en el instante 13,2 μ s, fig 21 b) un desplazamiento de la curva a (400 kHz) que denota una delaminación y en el instante 22,1 μ s, figura 21 c), un par de picos a 400 kHz y 175 kHz correspondiente a la continuidad de la delaminación (400 kHz) y un evento de corrimiento de dislocaciones del metal base (175 kHz).



a)



b)



c)

Figura 21. Evolución de fallos en un evento, a) instante 5,4 μ s, b) instante 13,2 μ s, c) instante 22,1 μ s.

4. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se puede concluir que la emisión acústica es una herramienta de gran utilidad en el estudio del comportamiento mecánico de las barreras térmicas. La selección adecuada del sensor de EA facilita la discriminación de frecuencias y su

análisis. El análisis mediante las transformadas de wavelet facilita el estudio y análisis de los espectros de sonido registrados, pese a la elevada densidad de defectos microestructurales, porosidad y partículas parcialmente fundidas que combinado con las tensiones térmicas en la propia barrera hacen que el efecto Káiser y el factor de felicidad no puedan emplearse en este sistema.

En el ensayo a flexión, la generación de grietas se detecta a niveles muy bajos de esfuerzo, así como un elevado índice de eventos en las barreras térmicas estudiadas.

La adición del SiC disminuye sustancialmente la tenacidad de la barrera, asociada a su capacidad de agrietamiento, ya que se registran hasta tres veces menos eventos con esfuerzos mayores a 300 MPa, no obstante, para esfuerzos inferiores a los 300 MPa ambas barreras poseen un comportamiento mecánico similar.

Se han detectado e identificado tres patrones de frecuencia asociados al modo de agrietamiento de la barrera térmica. Se distingue un patrón de 100~120 kHz para fracturas tipo Modo I, otro patrón de 250~325 kHz para fracturas Modo II, III y por último un patrón de 400, 700 y 800 kHz para delaminaciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el aporte financiero del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España, (MINECO), por el proyecto MAT2015-67586-C3, y RTI 2018-099033-C3. A. Borrell al proyecto RyC-2016-20915

6. REFERENCIAS

- [1]. Marino K. A., Hinnemann B. y Carter E. A., "Atomic-scale insight and design principles for turbine engine thermal barrier coatings from theory" En: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America Vol. 108, No. 14 (2011), pp. 5480-5487
- [2]. Van der Zwaag S, Van Dijk N, Jonkers H, Mookhoek S, Sloof W. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 2009; 367 A: 1689–1704
- [3]. Bekas D, Tsirka G, Baltzis D, Paipetis A. *Composites*. 2016; 87 B: 92-119.
- [4]. Ouyang T, Fang X, Zhang Y, Liu D, Wang Y, Feng S, Zhou T, Cai S, Suo J. *Surface & Coatings Technology*. 2016; 286: 365–375.
- [5]. Wang L, Ni J, Shao F, Yang J, Zhong X, Zhao H, Liu C, Tao S, Wang Y, Li D, *Journal of Thermal*

- Spray Technology. 2017; 26 (1–2): 116–131
- [6]. Drozdov A, Galenko V, Gogotsi G, Swain M, Journal of the American Ceramic Society. 2005; 74: 1922 – 1927
- [7]. Stavrakasa I, Triantisa D, Kourkoulisb S, Pasioub E, Dakanalib I, Latin American Journal of Solids and Structures. 2016; 13(12): 2283-2297
- [8]. Carnicer V, Orts M, Moreno R, Sánchez E, Ceramics International. 2018; 44: 12014-12020
- [9]. Eleni T, Livitsanos G, Remy O, Aggelis D, “Damage assessment of novel pre-fabricated concrete elements based on acoustic emission measurements and kaiser/felicity effect analysis” En: 14th International Conference titled “Application of Contemporary Non-destructive testing in Engineering (2017)
- [10]. Ma X, Cho S, Takemoto M. Surface and Coatings Technology. 2001; 139(1): 55-62
- [11]. Kondoh J, Shiota H, Kawachi K, Nakatani T, Journal of Alloys and Compounds 2004; 365: 253–258.
- [12]. Surgeon M, Vanswijgenhoven E, Wevers M, Van Der Biest O, Composites. 1997; 28A: 473-480
- [13]. Boatemaa L, Self-healing Al_2O_3 ceramics: Selection and testing of novel healing particles PhD Thesis Delft University of Technology, Delft, Países Bajos (2018)
- [14]. Jiang P, Fan X, Sun Y, Li D. Li B, y Wang T Materials & Design.2017; 132: 559-566
- [15]. Keshtgar A, Modarres M, Chemical Engineering Transactions V. 33, (2013): 547-552.
- [16]. Berndt C, Lin C, Leigh S-H. Journal of Thermal Spray Technology. 1998; 7(3): 334-336
- [17]. Palacio C. Revista Chilena de Ingeniería. 2011; 19(3):323-335
- [18]. Park J, Kim J, Lee K. Journal of Materials Processing Technology. 2007; 187: 537-541
- [19]. Zhou M., Yao W, Yang X, Peng Z, Li K, Dai C, Mao W, Zhoua Y, Lu C. Surface and Coatings Technology. 2014; 240: 40-47
- [20]. <https://www.vallen.de/sensors/> consultado 16-10-2019

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



DAVID JERÓNIMO BUSQUETS MATAIX Catedrático de Universidad en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, en el Área de Materiales de la UPV. Desarrolla su actividad investigadora en el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM). Sus líneas de trabajo se centran en aleaciones ligeras, espumas, materiales compuestos y cerámicas avanzadas. Lidera un Grupo de investigación focalizado en el desarrollo de cerámicas funcionales y en procesos de consolidación avanzados. (ORCID: 0000-0002-0473-5093 X, SCOPUS: 7005353589)



CARLOS BLOEM profesor titular jubilado de la Universidad de los Andes en Venezuela, institución donde recibió el título de Ingeniero Mecánico; y posteriormente obtuvo su Doctorado en Ingeniería Industrial en la Universitat Politècnica de Valencia España, donde trabaja actualmente como investigador en el Instituto de Tecnología de Materiales. Sus trabajos abarcan temas relacionados con: aleaciones ligeras, fenómenos de fatiga, procesos de endurecimiento, materiales compuestos y materiales cerámicos, entre otros. (ORCID: 0000-0003-1169-3255)



AMPARO BORRELL investigadora en la Universitat Politècnica de València (España). Doctora en Ciencia de Materiales por el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología CINN-CSIC. Su investigación se centra en la síntesis y caracterización de materiales cerámicos avanzados de alto valor añadido para aplicaciones industriales. Su actual línea de investigación abarca la utilización de técnicas de sinterización convencionales y no-convencionales (Spark Plasma Sintering, Flash Sintering y Microondas). (ORCID: 0000-0003-4292-4538. www.upv.es/ficha-personal/ABORRELL)



MARIA DOLORES SALVADOR Catedrática de Universidad en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, en el Área de Materiales de la UPV. Desarrolla su actividad investigadora en el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM). Sus líneas de trabajo se centran en aleaciones ligeras, materiales compuestos y cerámicas avanzadas. Lidera un Grupo de investigación focalizado en el desarrollo de cerámicas funcionales y en procesos de consolidación avanzados. (ORCID: 0000-0002-4242-478X, SCOPUS: 35196898700)

HYDROXYAPATITE INFLUENCE ON THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A HIGHLY POROUS BONE CEMENT

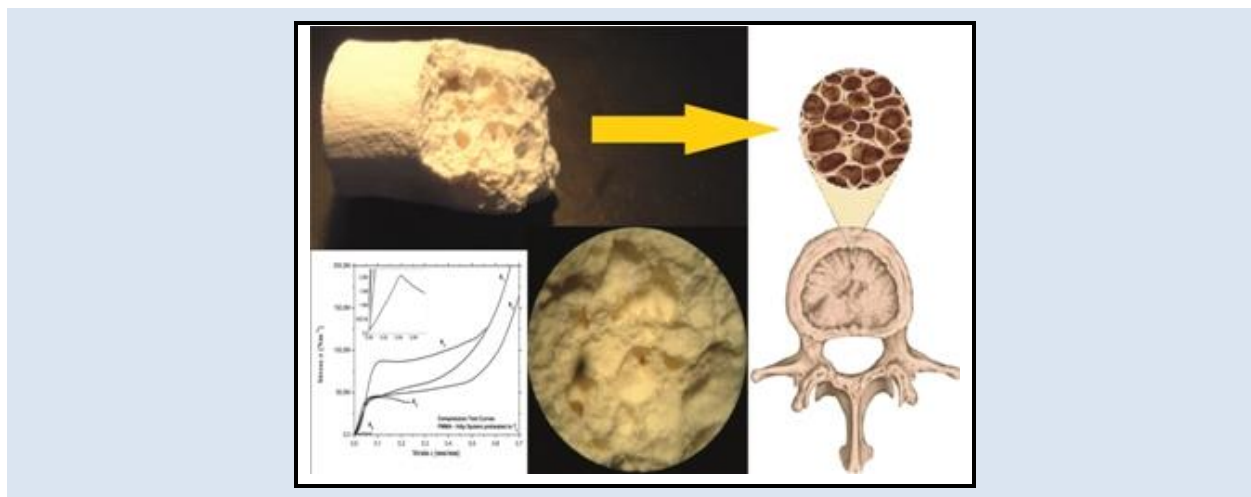
Carlos J. Montaña^{1*}, Bruno R.S. Lemos², Maria I. Yoshida², Natanael G.S. Almeida³, Tarcísio P.R. Campos¹

1: Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627. CEP 31270-901, Belo Horizonte - MG, Brasil

2: Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627. CEP 31270-901, Belo Horizonte - MG, Brasil

3: Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627. CEP 31270-901, Belo Horizonte - MG, Brasil

* e-mail: carlmont@ucm.es



ABSTRACT

Background: Bone cements based on acrylics have been used in different orthopedic procedures. Currently, the PMMA+HAp system is used as bone cement in a minimally invasive procedure known as Vertebroplasty. In this paper, the main goal was to study the Hydroxyapatite influence on the thermal and mechanical properties of a non-commercial bone cement. The relationship of the glass transition T_g with its mechanical properties of the samples was also investigated. **Materials and Methods:** The bone cement as $(1-x)\text{PMMA}-x\text{HAp}$ binary system was prepared in six distinct concentrations, such that $[x]$ parameter is the concentration varying from 0.0 up to 0.5. The Hydroxyapatite (HAp) was synthesized using a sol-gel procedure following calcination by thermal treatment. The composite was prepared by mixing Polymethylmethacrylate (PMMA) and HAp. Differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical compressive strength (CS) were used to study the thermal and mechanical properties. The DSC and TGA thermal profiles as a function to concentration $[x]$ were presented. **Results:** The concentration at $x = 0.5$ or $x5$ exhibited mechanical behavior similar to porous tissues compared with bone. The CS lies in a range of 1.71 - 7.37 MPa and the glass transition temperature $T_g = 102.57^\circ\text{C}$. **Conclusions:** There are direct relationships between the thermoplastic features of the PMMA+HAp system and its mechanical and thermal properties as a function of the biophosphonate concentrations ratio.

Keywords: Bone Cement, DSC, Glass Transition, Compressive Strength.

INFLUENCIA DE LA HIDROXIAPATITA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE UN CEMENTO ÓSEO ALTAMENTE POROSO

RESUMEN

Antecedentes: Los cementos óseos basados en acrílicos han sido usados en diferentes procedimientos ortopédicos. Actualmente, el sistema PMMA+HAp es usado como cemento óseo en un procedimiento mínimamente invasivo conocido como Vertebroplastia. En este artículo, el objetivo principal fue estudiar la influencia de la Hidroxiapatita en las propiedades térmicas y mecánicas de un cemento óseo no comercial. La relación de la transición vítrea T_g con sus propiedades mecánicas también fueron investigadas. **Materiales y Métodos:** El cemento óseo como sistema binario (1-x)PMMA-xHAp fue preparado en seis concentraciones distintas, de modo que el parámetro [x] es la concentración que varía desde 0.0 hasta 0.5. La Hidroxiapatita (HAp) se sintetizó usando el procedimiento sol-gel después de la calcinación por tratamiento térmico. El compuesto se preparó por la mezcla de Polimetilmetacrilato (PMMA) y HAp. La calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA) y la resistencia mecánica a la compresión (CS) fueron usadas para estudiar las propiedades térmicas y mecánicas. Los perfiles térmicos DSC y TGA como una función a la concentración [x] fueron presentados. **Resultados:** La concentración en $x = 0.5$ o $x5$ exhibió un comportamiento mecánico similar a los tejidos porosos comparados con el hueso. La CS se encuentra en un rango de 1.71 -7.37 MPa y la temperatura de transición vítrea $T_g = 102.57$ °C. **Conclusiones:** Hay una relación directa entre las características termoplásticas del sistema PMMA+HAp y sus propiedades térmicas y mecánicas como una función de la razón de concentraciones de biofosfanatos.

Palabras Claves: *Cemento óseo, DSC, Transición vítrea, Resistencia a la compresión.*

1. INTRODUCTION

The pathologic fractures have often occurred under normal physiologic stress in patients with spinal metastasis. The fracture occurs causing a partial or total damage of the vertebral body [1]. In the oncology cases, bone metastasis can significantly affect a patient's quality of life due to disabling pain, fractures or even paralysis by spinal cord compression [2]. Radiovertebroplasty has been early suggested to be similar to Vertebroplasty; however, with the insertion in situ of a radioactive cement [3]. Already, this has been studied by means of a computational simulation in which the dose delivered from the mixture between bone cement based on PMMA acrylics and radioisotope of interest as Sm-153 or Ho-166 targeting Hydroxyapatite (HAp) was spatially addressed in a computational vertebral phantom [4, 5]. The absorbed dose was also evaluated by MCNP-5 Monte Carlo Computer Code with P-32, Ho-166, Y-90, F-18, I-125 and Tc-99m isotopes homogeneously distributed on the vertebrae. Both studies have been shown the spreading of the absorbed spatial dose being very limited into beta emitters range due to improvement in metastatic lesions [5-7]. HAp Nuclear features doped with Sm-152 and Ho-165, their decay processes, radionuclide contaminants and the activation process in a research reactor have been addressed, demonstrated the viability of producing radioactive cement in a neutrons low-flux reactor-type. Although the nuclear properties on the HAp-153Sm and HAp-166Ho bioceramics coupled with radioactive sources were presented by Donanzam et al. [4]; thermal and mechanical properties from based on PMMA+HAp system still no researched fully.

Thermal, morphological and mechanical properties on the PMMA electrospun nanofibers were studied. DSC was carried out to determine the phase change by increasing the PMMA/NaCl solution concentration. The results showed that the T_m (melting temperature) for a first glass transition was almost 116.19 °C to 2 samples with 12.5 and 15 % weight for the concentrations i.e. invariant with NaCl concentration. Nonetheless, the second glass transition temperatures were 121.58 °C to 12.5 % weight and 123.06 °C to 15 % weight for a second thermal anomalous, confirming that the crystallinity of the fibers of PMMA/NaCl increases with concentration [8, 9]. On the other hand, higher value

of the glass transition temperature T_g yields stable thermally fibers [8, 10]. Also, this was reported an initial decomposition temperature of the PMMA powder at 140 °C and to PMMA/NaCl fibers at 302 and 320 °C respectively. This phenomenon is due to the sub-products during the thermal degradation process [8, 11]. Other studies on TG-DTA were developed in HAp to know the decomposition process attributed to nitrates and urea thus this being a largest weight loss. This is important to note that synthesis' methods based on HAp in both works are different. On the other hand, there are many positive aspects achieved when heat treatment at 800 °C was included [12]. Another author presents an exothermic peak due to the combustion of organic components around 300 °C to results with TG-DTA. The crystallinity increased when the heat treatment is close to 700 °C [13].

Also a mechanical properties study was applied only to behavior analysis about ultimate tensile strength (UTS) from nanofibers made with PMMA/NaCl ratio, which developed in the range 1 – 3 MPa. The modulus of the parallel layers in the nanofibers was studied with a value of 52.3 ± 5.2 MPa. A mechanical result important occurred where the layers arranged in cross its modulus was 26.1 ± 4.0 MPa [8, 14]. Based on previous work, Akhtar et al. in 2015 conclude that the nanofibers PMMA/NaCl, with optimal mechanical behavior, these can be used for applications in cell growth that are deposited on these PMMA nanofibers looms for biomedical and pharmaceutical areas [8]. Others studies on morphological and mechanics based on bone cement samples present compression properties than achieve values 71 and 95,5 MPa with an high pores amount and diameter higher to 66 μm [15, 16].

There are review studies about basic concepts on biomechanics and some bone properties [17], in which the biomechanical characteristics of the porous tissues could be appreciated [18]. In these reviews, the stress vs strain profiles in an elastic and plastic region can be classified. In these studies were obtained strength values for cortical bone from 167 - 213 MPa and Young's modulus between 14.7 - 34.3 GPa. For spongy bone, the strength varies from 1.5 - 9.3 MPa and the Young's modulus between 10 - 1058 MPa were presented by Caeiro et al. [18]. Such data can be addressed to qualify synthetic biomaterials as bone substitute in comparison to natural bone. These acrylic-based

biomaterials combined with HAp particles improve biocompatibility with tissues by increasing osteoconduction of the bone implant [19, 20]. The increase in porosity in these bone implants known as spacers in the orthopedic field provide an optimal environment for protein adhesion and osteoblast proliferation which expresses greater biomaterial functionality for various applications [21-23].

Our proposal research has as main goal to study the thermal and mechanical properties from a bone cement based on PMMA+HAp system with higher HAp concentration non-commercial type. The interest in the PMMA+HAp system is due to improvement its porosity when HAp compound is increased in the macroaggregate system. Such system can be applied in cold condition (non-radioactive) as bone implants, as bond cements for restoration of fractured parts, or in hot condition (radioactive) as a matrix of supporting radionuclides in treatments of bone metastases PMMA+HAp-¹⁵³Sm and PMMA+HAp-¹⁶⁶Ho.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. HAp Synthesis.

The HAp was synthesized by the sol-gel method according to Donanzam *et al.*, Campos *et al.* and Legeros *et al.* [3, 4, 24, 25]. The reagents used for the HAp synthesis were 3.937 g of calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 0.69 mL of phosphoric acid (H_3PO_4), 1 up to 2 mL of methanol CH_3OH as a catalyst for starting reaction and deionized water as solvent in excess. After mixing the components, the solution was rested for 24 h in a closed beaker. Precipitation, nucleation and formation of colloids had occurred. Subsequently the sample was heated in an oven. The temperature started at room temperature ramped to 80 °C at a rate of 0.306 °C·min⁻¹, holding 360 min at the 80 °C isotherm, subsequently ramped to 100 °C at the rate of 0.333 °C·min⁻¹ holding 720 min at 100 °C isotherm. At the calcinations, the sample was heated from room temperature to 720 °C at a rate of 6 °C·min⁻¹, following by a 60 min at 720 °C isotherm. After cooling, the HAp samples were macerated to powder.

2.2. PMMA-HAp composite preparation

HAp powder was mixed in different proportions to PMMA in its powder presentation. The composite was prepared in cold based (non-radioactive) mixing PMMA $([\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n)$, HAp

$[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$. Both PMMA and the instruments were cooled previously. The mixture was stirring. PMMA-HAp system was prepared with PMMA's micro-spheres copolymer mixed to the monomer Methyl Ethyl Methacrylate (MMA). The samples were prepared in accordance with the following concentrations $[x_n]$, with $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, such that $x_1 = 0.00000$, $x_2 = 0.02167$, $x_3 = 0.09062$, $x_4 = 0.16619$, $x_5 = 0.50000$ and $x_6 = 1.00000$. The x_n is a value corresponding to x in the following system $(1-x)[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n - x[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ or $(1-x)\text{PMMA}-x\text{HAp}$.

2.3. Calorimetry DSC and Thermogravimetric TGA assays

The thermal analysis was performed by using the differential scanning calorimetry DSC-60 Shimadzu; measured in two-time intervals. The measurements were carried out in a dynamic N_2 atmosphere (50 ml/min) at a heating rate of 10 °C·min⁻¹ with 45 °C – 210 °C temperature interval of interest and a mass of 1.52 up to 3.39 mg for DSC thermal analysis. The samples placed on the aluminum pan were kept in laboratory temperature and atmospheric pressure conditions. A second heating was performed at 30 °C up to 450 °C following the same heating rate. The thermogravimetric analysis (TGA) was performed using METTLER TGA/DSC 1 equipment. The heating rate was the same as in the DSC previously described and in a temperature range of 30 °C to 750 °C, using amount of 3,5 - 7 mg of samples in alumina crucible. With the help of the thermal history and the loss of mass of the samples, the analysis was carried out to calculate the transition temperature T_g (I) and the enthalpy of glass formation ΔH_f (I) in the bone cement samples for each concentration on the $(1-x)\text{PMMA}-x\text{HAp}$ system.

2.4. Mechanical Assay

The same material was prepared for the mechanical analysis, except to the concentration x_6 since this could not keep in a compact volume. The design model for fracture was a cylindrical block of 20 mm height and 10 mm diameter approximately. An amount of 5 g of the composite $(1-x)\text{PMMA}-x\text{HAp}$ was mixed with 1.5 mL of MMA monomer and cast. The catalyst component was introduced to start polymerization. The pieces were fractured a week after preparation. The trials were done in INSTRON

5582 equipment Series Dual Column Floor Frames. The data acquisition was performed by Bluehill© Software. The loading speed was automatically adjustable for each sample. The specimens were isothermally heated at the glass transition temperature T_g (I), found in the DSC analyses, for 30 min in duplicate. Subsequently, the mechanical compression was performed. The compressive strength was calculated from the load curve and the geometrical factor of each sample that is obtained from the cylindrical dimensions (see Tables 1 and 2). The values presented correspond to the statistical mean of three measurements.

Table 1. Mean values over geometrical dimensions of test blocks of the (1-x)PMMA-xHAp system without preheating

x_n	Block 1 [mm] ±0,01			Block 2 [mm] ±0,01		
	D ₁	D ₂	H	D ₁	D ₂	H
x ₁	10,91	10,64	20,80	10,70	10,50	20,60
x ₂	11,16	11,00	21,40	11,08	11,00	21,42
x ₃	11,16	11,22	21,60	11,32	11,22	21,10
x ₄	11,00	11,20	21,15	11,01	11,00	21,22
x ₅	13,20	13,30	22,00	13,37	13,40	21,37

* D₁, D₂: diameters and H height, cylinders dimensions

Table 2. Mean values of the (1-x)PMMA-xHAp system with preheating at T_g , for distinct geometrical dimensions of the sample's blocks.

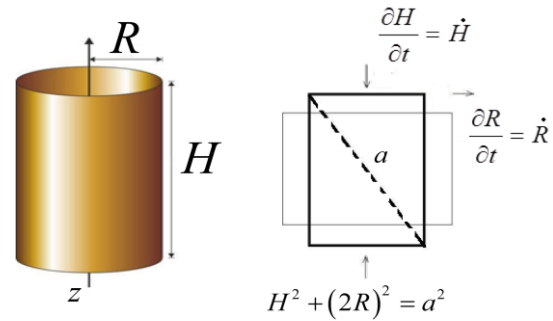
x_n	Block 1 [mm] ±0,01			Block 2 [mm] ±0,01		
	D ₁	D ₂	H	D ₁	D ₂	H
x ₁	10,80	10,60	21,00	10,70	10,60	21,00
x ₂	11,28	11,36	21,20	11,25	10,96	20,50
x ₃	11,40	11,25	20,25	11,40	11,43	20,50
x ₄	10,70	11,00	22,11	11,25	11,00	22,00
x ₅	12,20	12,00	21,40	12,60	12,00	22,00

* D₁, D₂: diameters and H height, cylinders dimensions

The ratio $H \sim 2D$ was defined to reduce the effects of friction between the anvils and the specimen and avoid bending during compression. The Figure 1 displays the specimen model before and after the tests considering an ideal model with non-friction.

Equation 1 is presented in order to take into account the analytical development and thus the ideal geometrical condition of the samples is satisfied.

Equation 2 allows to understand the axial compressive strength under the methodological conditions addressed.



R = Radius, H = Height, D = Diameter = $2R$

Figure 1. Diagram regarding the ideal dimensions of the test blocks, depicting the experimental conditions necessary for compression tests.

Considering that the material is isotropic, $\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\partial \sigma}{\partial t}$ having $a = \text{constant}$, is satisfied during all compression tests. Equation 2 was used to achieve the stress-strain curves from the experimental force-displacement data, where σ being the axial compressive strength, as follows:

$$H^2 + (2R)^2 = a^2 \rightarrow 2H \cdot \frac{\partial H}{\partial t} = -8R \cdot \frac{\partial R}{\partial t} \quad (1)$$

$$H \cdot \frac{\partial H}{\partial t} = 2(2R) \frac{\partial R}{\partial t} \rightarrow H = 2D \quad \text{Q.E.D.}$$

$$\sigma = \frac{F}{\pi D^2} \quad (2)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. TGA profiles

TGA thermal profiles for the PMMA (copolymer)-HAp and PMMA+HAp systems were shown in Figure 2 and Figure 3. The mass in a range between 3,5 - 7 mg was used by TGA equipment. The TGA thermography results showed a significant mass loss after 100 °C for the x_i ($i=1-6$) concentrations that is associated with the water loss and degradation products. The Fig 2(a) shows greater mass loss in the concentration x_1 , which contains a greater concentration of the polymer that corresponds to 100%. Above 250 °C, the boiling process of the substance begins, degrading mainly into CO₂ and

water steam. The loss of H_2O in the samples is due to the water retention in the bioceramics to a lesser degree and to the coupling of hydroxyl (OH)⁻ that reacts with free hydroniums in form of water steam for samples with a HAp concentration $[x]$. The retention of water in HAp has been reported due to its hygroscopic nature and basically occurs due to the formation of dipole moments between phosphate groups and intermolecular hydroxyl (OH)⁻ in the amorphous lattice of the bioceramic [26]. PMMA has been reported as a highly hydrophobic substance in its polymerizing form.

Therefore, degradation and releasing CO_2 are dominant processes in the polymer [27]. Carbon residues constitute about 6% at sample x_1 when heating cycle finish to 751 °C. A higher HAp concentration into the samples produces a greater amount of residues associated with the bioceramics that reach the calcination temperature above 750 °C. The x_6 concentration consisting of the pure bioceramic shows a transition above 650 °C. Fig 2(b), there is mass loss with less than 1 % according to temperature domain of interest (TOI). A possible explanation may be due to a poor water's retention and the redistribution of the degradation segments that are coupled to both the polymer and the bioceramics through diffusion and self-diffusion processes.

In Fig 3(a), the polymerizing samples referring to the concentrations $x_1 - x_4$ show greater mass loss, even a little more than the samples of the system via powders. By-products and excess remnants of the polymerization reaction are degraded and released in the heating cycle, this being a cause for the greater loss of mass with respect to the system via powders. The graph also shows a very remarkable transition above 160 °C for the first four concentrations. In Fig 3(b) the maximum mass losses at 4 up to 7 % were occurring after T_g glass transition. Also, significant mass losses were observed in Figs 2(b) and 3(b) at 110 to 160 °C intervals into TOI, above this temperature polymer melts.

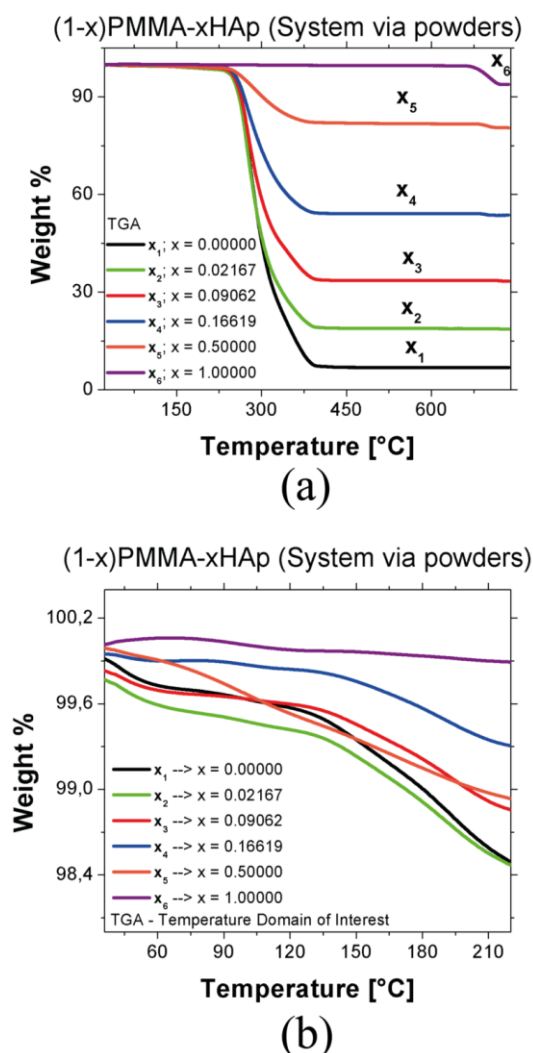


Figure 2. TGA heating profiles for x_i ($i=1-6$) concentrations of the (1-x)PMMA-xHAp system via powders to determine system's mass loss (a) among 35 – 751 °C (b) in TOI among 45 – 210 °C approximately.

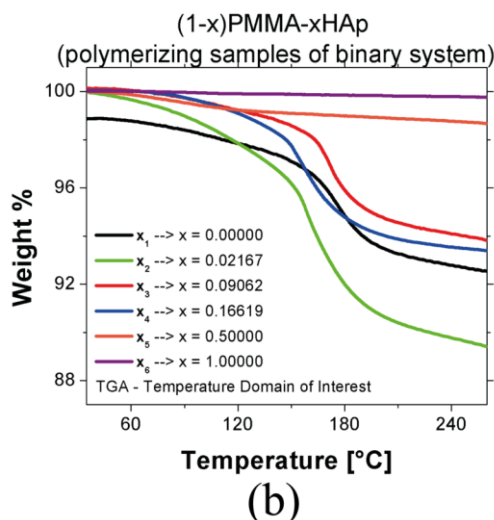
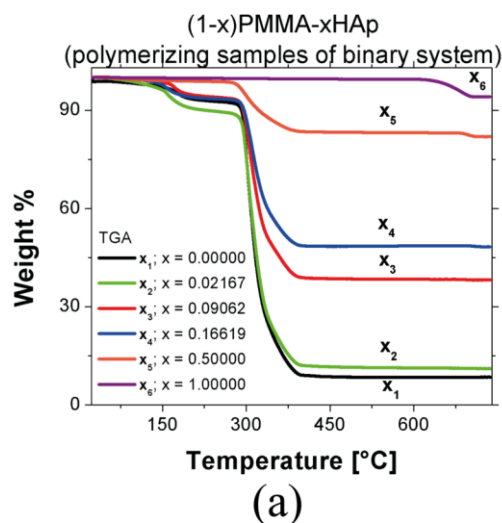


Figure 3. TGA heating profiles for x_i ($i=1-6$) concentrations of the (1-x)PMMA-xHAp polymerizing samples to determine system's mass loss (a) among 35 – 751 °C (b) in TOI among 45 – 240 °C approximately.

3.2. DSC profiles

The DSC thermal profiles for the PMMA(copolymer)+HAp and a PMMA+HAp system were shown in Figure 4 and Figure 5. A thermal anomaly has been confirmed after the second heating for the erasure in the thermal history and polymer stabilization for the analysis. The anomaly in DSC profiles were found in a temperature domain between 95 to 106 °C at the first four concentrations (x_1 , x_2 , x_3 and x_4). Comparatively, to the naked eye, the DSC thermograms on the second thermal scan show a constant negative slope from the x_1 - x_5 concentration, which indicates contamination of the samples due to the coupling of degradation by-

products discussed above by the diffusion phenomenon. This negative slope of the thermal flux becomes less noticeable for bioceramics or concentrations with a higher proportion of HAp.

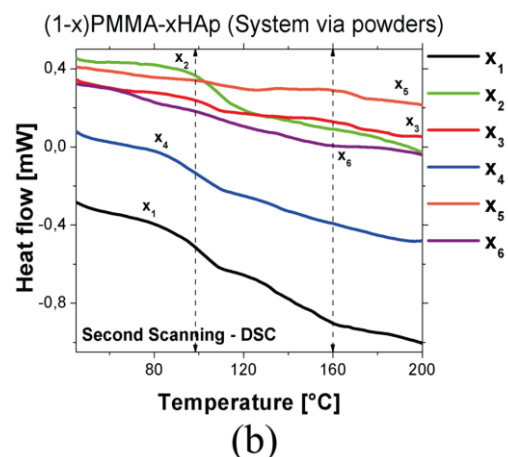
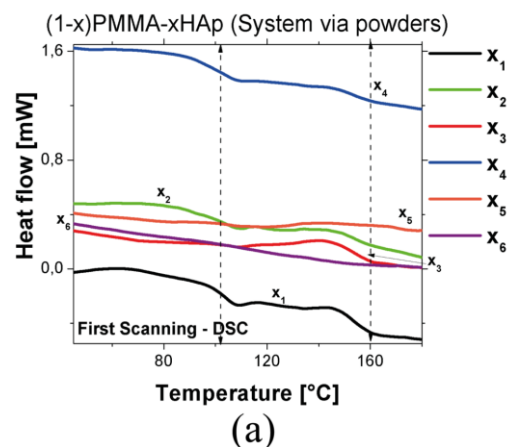


Figure 4. DSC heating curves for the six $[x]$ concentrations of the (1-x)PMMA-xHAp system via powders in TOI between 45 – 200 °C. The Heat Flux is presented in [mW].

In the Figure 4 showed a thermal anomaly for the first four concentrations which held a higher PMMA ratio for each sample. The dotted line can guide the reader on the interest location in event described. The phenomena occurred in the samples with heat treatment which the baseline was corrected for each of the concentrations. The calculation T_g was made using the slope method with the help of DSC-60 Shimadzu analyzer. A relevant feature in the 96 to 106 °C domain is a possible T_g (I) glass transition reported previously [13,14]. The PMMA(Copolymer)+HAp system in powders showed a glass transition at T_g close to 102,57 °C in average. Here the crystallization phenomena were understood as the ratio between PMMA/HAp for

modulating to incorporate HAp microparticles between polymers chains. Indeed, the biophosphated calcium matrix should increment the crystallization level on the bone cement. Another important aspect was slightly more difficult to identify others glass transition temperatures reported by others authors. Probably due to different overlapping processes above glass transition mentioned already, this was no-possible to confirm. Despite this, it is possible to observe between 156 and 210 °C for the powder system a possible transition prior to the polymer melting. In Fig 4(a) before T_g (II), at concentrations x_1 , x_2 , x_3 and x_4 , a possible crosslinking associated with degradation products is observed, forming covalent bonds with the polymer chains. Despite this, in Fig 4(b) on the second heating, it can be observed that the T_g (I) remained relatively stable between 96 – 106 °C.

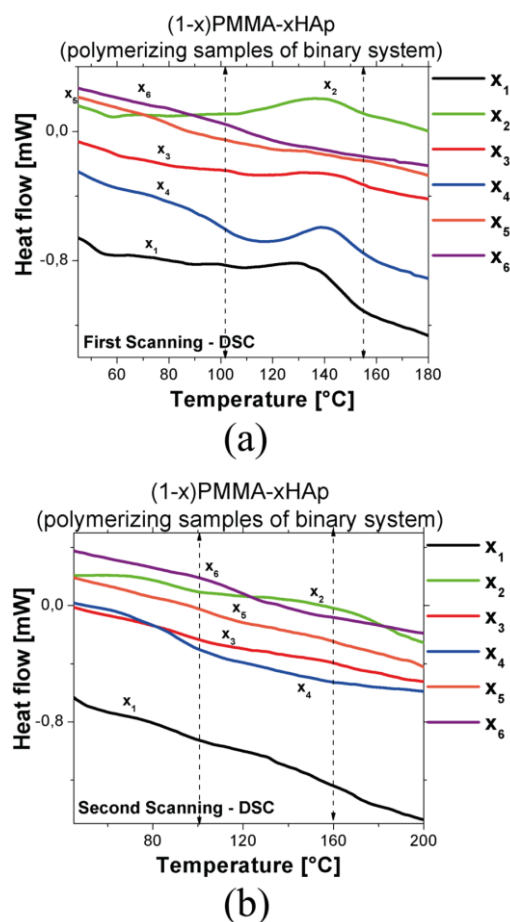


Figure 5. DSC heating curves for the six $[x]$ concentrations of the (1-x)PMMA-xHAp polymerizing sample system in TOI between 45 – 200 °C. The Heat Flux is presented in [mW].

In Fig 5, the non-pure sample is most evident during the thermogram cycle in both the first and second scanning. In Fig 5 (a) the no pure sample is due to the remains of the polymerizing reagents as discussed in the TGA analysis. In addition, crosslinking is prominent at x_1 - x_4 concentrations due to the multiple formation of activated bonds by side reactions with remnants. An analysis is presented in the Tables 3 and 4 summarizing the calculation of T_g (I) and T_g (II) (glass transition phase I and II) and formation enthalpy ΔH_f of the glass phase for each of the concentrations of two types of samples.

The analyzer software uses the TGA and DSC results to determine the enthalpy of formation of the glass phase at the midpoint of the slope and the area under the curve [28, 29]. This analysis can be obtained by calculating the area under the curve on the specific heat plot of the sample at the critical temperature found in the TGA and confirmed by the DSC.

In Table 3 the T_g (I) do not follow a pattern and are relatively stable in each of the samples analyzed. The formation enthalpy of the glass phase (I) has a tendency to decrease as a function of the concentration of the polymer in the sample.

Table 3. Thermal analysis summary for the calculation T_g and ΔH_f of the (1-x)PMMA-xHAp system via powders

(1-x)PMMA-xHAp Copolymer System					
x_n	Mass [mg]	T_g (I) [°C]	ΔH_f (I) [J/g]	T_g (II) [°C]	ΔH_f (II) [J/g]
x_1	2,58	101,68	25,82	156,60	22,18
x_2	1,52	105,84	24,73	212,52	11,70
x_3	1,94	103,52	4,87	169,86	1,61
x_4	2,09	95,89	8,24	175,03	3,72
x_5	1,57	105,90	6,77	169,81	4,86
x_6	1,72	-----	-----	-----	-----

* T_g (I), T_g (II): glass transition temperature (I) and (II)

** ΔH_f (I), ΔH_f (II): formation enthalpy

The x_3 concentration requires less energy for the glass phase formation, and this is precisely because in the first scanning a possible crosslinking is observed, which in the second scanning has defined a more intricate structure with less polymer in its natural state. The T_g (II) is highly oscillating and not

very stable, probably due to overlapping chemical interactions, although ΔH_f (II) has a tendency to decrease with the absence of the polymer.

The Table 4 shows a lower mean value T_g (I) than for the samples via powders. Furthermore, ΔH_f (I) exhibits a decreasing behavior when the concentration of the polymer is lower. The behavior of the glass transition (II) is similar to the samples via powders.

Table 4. Thermal analysis summary for the calculation T_g and ΔH_f of the (1-x)PMMA-xHAp polymerizing samples

(1-x)PMMA-xHAp System					
x_n	Mass [mg]	T_g (I) [°C]	ΔH_f (I) [J/g]	T_g (II) [°C]	ΔH_f (II) [J/g]
x_1	1,93	88,71	44,67	171,42	37,95
x_2	1,92	83,52	10,82	179,40	7,88
x_3	2,89	93,93	6,46	168,24	8,04
x_4	3,00	92,32	4,89	154,63	8,48
x_5	3,39	104,70	1,49	199,40	5,14
x_6	2,06	-----	-----	-----	-----

* T_g (I), T_g (II): glass transition temperature (I) and (II)

** ΔH_f (I), ΔH_f (II): formation enthalpy

3.3. Mechanical strength

Two assays were performed to know the mechanical behavior of the cement as a function of the HAp concentration. Moreover, in the other case, to know the dependence on the concentration simultaneously with the blocks thermally treated around to the glass transition temperature. Figures 6(a) and 6(b) depicted the strength profiles to compression on the composite as a function of their x , x_i ($i=1-5$) concentrations in the PMMA+HAp system. A geometric factor was considered for each block with concentration $[x_n]$.

The Table 5 summarizes compressive strength (CS) respect to HAp concentration on the binary system also shows the glass transition T_g for each sample. Glass transition temperature and the mass losses were relatively stable for the concentrations $[x]$ at 0.0 up 0.5. This thermodynamic characteristic for each concentration allows to evaluate the mechanical behavior among all samples in a standard way.

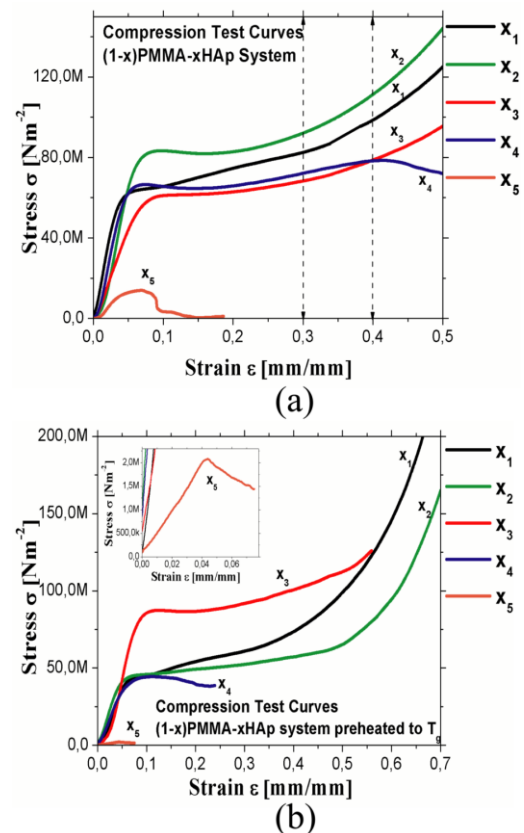


Figure 6. Compression profiles for the mechanical assay on the blocks with x_i ($i=1-5$) concentrations of the (1-x)PMMA-xHAp binary system, where (a) PMMA+HAp polymerized system without thermal treatment with a fracture domain at 0.30 – 0.42 % compression strain; and (b) PMMA+HAp polymerized system with thermal treatment of 30 min at T_g glass transition temperature.

Table 5. Thermo-mechanical properties of (1-x)PMMA-xHAp System.

x_n	$[x]$	T_g [°C]	TGA M. loss[%]	CS [MPa]	CS with T_g [MPa]
x_1	0.00000	101,68	4.02	64.44	84.00
x_2	0.02167	105,84	6.80	60.45	82.77
x_3	0.09062	103,52	4.33	87.60	70.13
x_4	0.16619	95,89	4.89	41.40	70.07
x_5	0.50000	105,90	< 1	19.50	1.71–7.37
x_6	1.00000	-----	< 1	-----	-----
*	Cortical or compact bone			167–213	-----
**	Trabeculae or Spongy Bone			1.5 – 9.3	-----

* and ** cited by Caeiro *et al.* [18]; CS—Compressive Strength;

For high concentrations of the polymer, taking into account that the long ball-shaped carbon chains induce a high degree of intricacy, due to the covalent carbon bond formation. When the strain ratio exceeds the elastic region in samples with high polymer content, there is an irreversible spatial redistribution (permanent strain) of these covalent bonds until the sample's breaking point is reached. In accordance with the foregoing, the necessary energy that is applied to reach the fracture point where these redistributions of bonds occur, mainly for cement samples with high polymer content, in such a way that the plastic region increases and therefore its toughness resilience are higher.

For high amorphous HAP bioceramic concentrations in the test blocks, all positions of the bioceramic lattice includes Calcium, phosphate and hydroxyl groups joined low-energy bond which made it less intricacy structurally respect to polymer. About x_5 concentration, both the toughness and resilience is low because the area under curve is smaller, according with the structural and chemical arguments presented above over this bone cement. The compressive strength was studied on two groups of test blocks. The group without pre-heating showed high compressive strength while the group with pre-heating to T_g had a tendency with less plasticity region thus low toughness.

3.4. Stereo surface images for PMMA+HAP system samples

The Figure 7 shows images of the PMMA block surface without thermal treatment (x_1) Fig 7(a) and of a block with the highest concentration of HAP (x_5) with thermal treatment to T_g temperature as is presented in Fig 7(b).

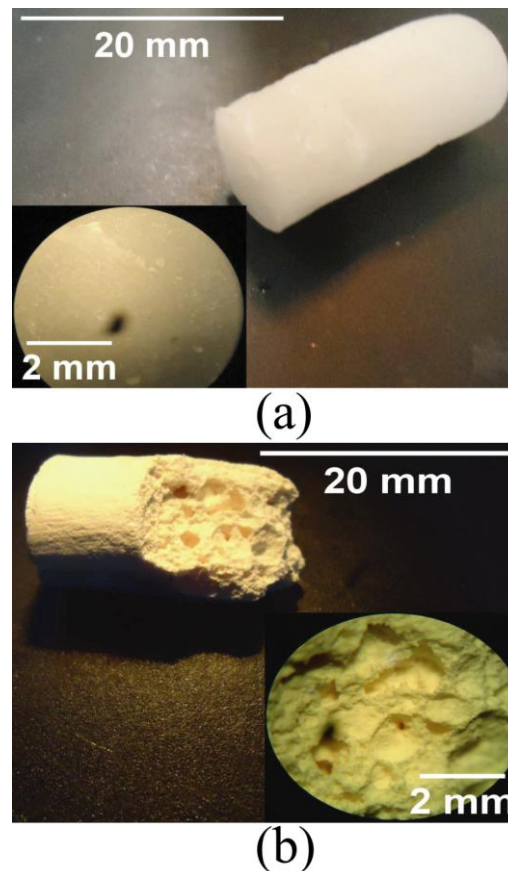


Figure 7. Stereoscopic images of the block surfaces, where (a) to PMMA only or x_1 concentration without thermal treatment; (b) to x_5 concentration parameter with thermal treatment for 30 min at the T_g glass transition temperature.

The binary PMMA+HAP system under study has been based on several commercial bone cements with a higher HAP's concentration in some samples. The PMMA polymerization is made with two products, a liquid presentation composed of dimers and other presentation in powder made by PMMA microparticles with a size between 30 to 80 micrometers. The polymerization process occurs by aggregation between monomers and PMMA microparticles to join each other forming amorphous sequential chain. At our PMMA+HAP composite preparation, the water solution modulated the heterogeneous phases of acrylic resulting in an increase in polymerization time (PT). The instrumentation and material cooling procedure also increased the PT due to the reduction on the intensity of the polymerizing effect that is proportional to the room temperature.

The pores' production *in situ* is very hard since these must follow a random pattern or anisotropic according to where the implant is located. The pores' production was understood as spontaneous defect in the material. The pores should be connected or have thin walls in which fluid can be diffused, allowing the plasma and bone marrow diffusions, in which angiogenesis and other vascularization processes should be performed facilitating all the natural biological phenomenon. This is very important to emphasize since all the thermal profiles were normalized with the maximum thermal power to evaluate how the present anomalies behave as a concentration's function on the bone cement. Another important aspect on the DSC analysis was to confirm the existence of a T_g glass transition in the temperature range that has already been mentioned by other researchers [13], which shall bring the question how the mechanical properties in the compound are varying when it has been treated thermally.

TGA analysis Fig 3 suggests the possibility to increase the polymorphic characteristics of the binary system with respect to promoting more defects associated with its porosity. Some reactions with gas-releasing start after the glass transition where the polymer chains interact with $(OH)^-$, producing water vapor and CO_2 . These low mass losses depicted in Fig 2(b) confirm that calcium biophosphonates are only in the heterogeneous phase in the system which reduces the gas-releasing process due to the interaction with $(OH)^-$ groups and the polymer. The polymerized mixture in Fig 3(b) remains a much more intricate heterogeneous composite between calcium biophosphonates and polymer chains.

Considering the mechanical strength depicted in Fig 6(a), the region between the dotted lines shows a tentative to define the strain domain where the fracture on the material occurred. In principle, the modulus of compressive strength decreases with increasing HAp's concentration. In the Fig 6(b) observe that the plastic region is smaller for the concentrations x_4 and x_5 , whereby it becomes clear that the material is more fragile. This is important to recall because the blocks were heated to the glass transition temperature in order to respond the question about how is the mechanical feature for the material after glass-transition temperature treatment. The Compressive Strength (CS) for the block of x_1

concentration parameter was one-third of the CS mean values to human cortical bone; while it was 15-fold for x_1 and 4-fold for x_5 higher to mean value to the human spongy bone. For the blocks with thermal treatment, the CS presents close to 30 % higher than without thermal treatment; although, for the concentration x_5 the CS values is in the range of the spongy bone tissue. Fig 7 shows the blocks surface morphology such that in Fig 7(a) corresponding to x_1 concentration sample presents no pore and Fig 7(b) is block corresponding to x_5 concentration sample shows pore production *in-situ* with large size.

4. CONCLUSIONS

In this study, it was possible to establish a direct relationship between the thermoplastic properties of the PMMA+HAp acrylic system and its mechanical properties so that changes as a function of the biophosphate concentration. The HAp concentration of the compound can be used to optimize its mechanical qualities for the purpose of a desired biomedical application. The biomechanical results for the concentration x_5 presented Compressive Strength values between 1.71 – 7.37 MPa such that there are similarity to porous bone studied by Caeiro *et. al* with values between 1.5 – 9.3 MPa according to Table 5 [18]. The greatest innovation reached in this work was to improve bone cement syntheses through the biochemical properties use to increase the porosity of the material reaching a range such that the bone marrow diffusion could occur more easily. An increase in the HAp amorphous polycrystalline structure favors the segregation interactions in different segments of the PMMA polymer due to its hydrophobic nature similar to the reactions among amphiphilic molecules and water. The pores' size is perceptible to the human eye very close to those found in the trabecular bone tissue itself. This phenomenon was optimized with the thermal treatment carried out on the samples at the glass transition temperature close to 102.57 °C. On the other hand, the possible dehydration reactions occurred in the material improving the formation of more pores and with larger size due to the release of water and CO_2 in the heterogeneous mixture.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support from the CAPES, REBRAT-SUS project supported by CNPq. The corresponding author thanks to the PAEC OEA-GCUB 2014 program for the opportunity offered with the doctoral scholarship in this academic and research experience. Finally, the authors are grateful with Dra. Sonia Seger Pereira Mercedes (Dep. Engenharia Nuclear - Universidade Federal de Minas Gerais) for her valuable collaboration.

6. REFERENCES

- [1]. Georgy BA. Am. J. of Neuroradiology. 2008;29: 1605-11.
- [2]. Harel R, Angelov L. European J. Cancer. 2010; 46(15): 2696-707.
- [3]. Campos TPR, Macedo RDA. Compósito Ósseo Radioativo. Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, editor. Brasil, 2006.
- [4]. Donanzam B, Campos T, Dalmázio I, Valente E. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2013; 24: 2873-80.
- [5]. Montañó CJ, Campos TPR. Acta Ortop. Bras. 2019;27(1): 64-68.
- [6]. Hirsch AE, Medich DC, Rosenstein BS, Martel CB, Hirsch JA. Radiotherapy and Oncology. 2008;87(1): 119-26.
- [7]. Hirsch AE, Rosenstein BS, Medich DC, Martel CB, Hirsch JA. Pain Physician. 2009;12:887-891.
- [8]. Akhtar MN, Sulong AB, Karim SA, Azhari CH, Raza M. Iranian Poly. J. 2015;24: 1025-38.
- [9]. Ji L, Medford AJ, Zhang X. Polymer. 2009;50:605-12.
- [10]. Matabola K, De Vries A, Luyt A, Kumar R. Poly. Lett. 2011; 5 (7): 635-642.
- [11]. Kaniappan K, Latha S. Int. J. ChemTech Res. 2011;3(2):708-715.
- [12]. Bezzi G, Celotti G, Landi E, La Torretta T, Sopyan I, Tampieri A. Mat. Chem. Phys. 2003;78(3): 816-824.
- [13]. Hwang K, Song J, Kang B, Park Y. Surf. Coat. Tech. 2000;123(2-3): 252-255.
- [14]. Matthews JA, Wnek GE, Simpson DG, Bowlin GL. Biomacromolecules. 2002;3 (2):232-238.
- [15]. Puska M, Moritz N, Aho AJ, Vallittu PK. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. 2016;59:11-20.
- [16]. Guadarrama Bello D, López Hernández M, Brizuela Guerra N. Rev. LatinAm Metal. Mat. 2011;31:91-98.
- [17]. Guede D, González P, Caeiro J. Rev. Osteop. Metab. Min. 2013;5(1):43-50.
- [18]. Caeiro J, González P, Guede D. Rev. Osteop. Metab. Min. 2013;5(2): 99-108.
- [19]. Coughlin TR, Romero-Moreno R, Mason DE, Nystrom L, Boerckel JD, Niebur G, Littlepage LE. Curr. Drug Targ. 2017;18 (11):1281-1295.
- [20]. Deng M, G Kumbar S, W-H Lo K, D Ulery B, T Laurencin C. Rec. Pat. Biom. Eng. 2011;4 (3):168-84.
- [21]. Murugan R, Ramakrishna S. Biomaterials. 2004;25(17): 3829-3835.
- [22]. Kim SS, Park MS, Jeon O, Choi CY, Kim BS. Biomaterials. 2006;27(8):1399-1409.
- [23]. Ferraz MP, Monteiro FJ, Manuel CM. J. App. Biomat. Biomech. 2004;2: 74-80.
- [24]. LeGeros R, Lin S, Rohanizadeh R, Mijares D, LeGeros J. J. Mat. Sci.: Mat. Med. 2003;14:201-209.
- [25]. Chen J, Wang Y, Chen X, Ren L, Lai C, He W, Zhang QQ. Mat. Lett. 2011;65 (12):1923-1926.
- [26]. Klimavicius V, Kareiva A, Balevicius V. J. Phys. Chem. C. 2014;118: 28914-28921.
- [27]. Lozano K, Mina J, Zuluaga F, Valencia C, Valencia M. Dyna. 2013;80 (181):153-62.
- [28]. Wunderlich B. Thermal analysis of polymeric materials: Springer Science & Business Media; 2005.
- [29]. Montañó CJ, Checa O, Diosa JE, Vargas RA. Rev. LatinAm Metal. Mat. 2009; S1(2):509-513.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



CARLOS JULIO MONTAÑA VALENCIA, Physics - University of Valle (2009) - Colombia. Master in Biomedical Physics - Complutense University of Madrid (2014) - Spain. Ph. D. in Nuclear Sciences and Techniques, concentration area in Radiation Sciences from Federal University of Minas Gerais (2019) - Brazil. Currently, He acts as a Postdoctoral Resident in the Department of Nuclear Engineering – UFMG, with a project in progress belonging to PNPD / CAPES program in the area of Energy and Renewable Resources. (<https://orcid.org/0000-0001-7125-9982>)



BRUNO ROCHA SANTOS LEMOS. Bachelor in Chemistry (2007), M. Sc. in Chemistry (2010) and Ph. D. in Chemistry (2015) from the Federal University of Minas Gerais (UFMG). Since 2012, he has been a permanent professor at the Pontifical Catholic University of Minas Gerais (PUC-MINAS), working in the Department of Physics and Chemistry (DPCh) belonging to Institute of Exact Sciences and Informatics (IESCI). Since 2010, he has also worked as Postdoctoral Resident at UFMG, currently working in the thermal analysis laboratory of the Department of Chemistry (DCh) of the Exact Sciences Institute (ICEx). (<https://orcid.org/0000-0001-7221-3492>)



MARIA IRENE YOSHIDA. Bachelor in Chemical Engineering from Escola de Engenharia / UFMG (1976), M.Sc. in Chemistry from UFMG (1982) and Ph.D. in Chemistry from ICEx / UFMG (1993). She is currently Full Professor at the Federal University of Minas Gerais. Responsible for the Thermal Analysis Laboratory of the Department of Chemistry / UFMG. She works in Chemistry, with an emphasis on Trace Analysis and Environmental Chemistry and Thermal Stability of Solids working mainly on the following topics: thermal analysis, thermogravimetry, polymorphism and drug interactions. (<https://orcid.org/0000-0002-6795-9457>)



NATANAEL GERALDO E SILVA ALMEIDA. Bachelor in Mechanical Engineering from Pontifical Catholic University of Minas Gerais (2014), Master in Mechanical Engineering from Federal University of Minas Gerais (2017) and Ph.D. in Metallurgical and Mining Engineering from Federal University of Minas Gerais (2021). Has experience in Materials and Metallurgical Engineering, with emphasis on Mechanical Properties of Metals and Alloys, acting on the following subjects: mechanical forming, mechanical testing, characterization by scanning electron microscopy, EBSD and transmission electron microscopy. (<http://lattes.cnpq.br/6100769047947778>)



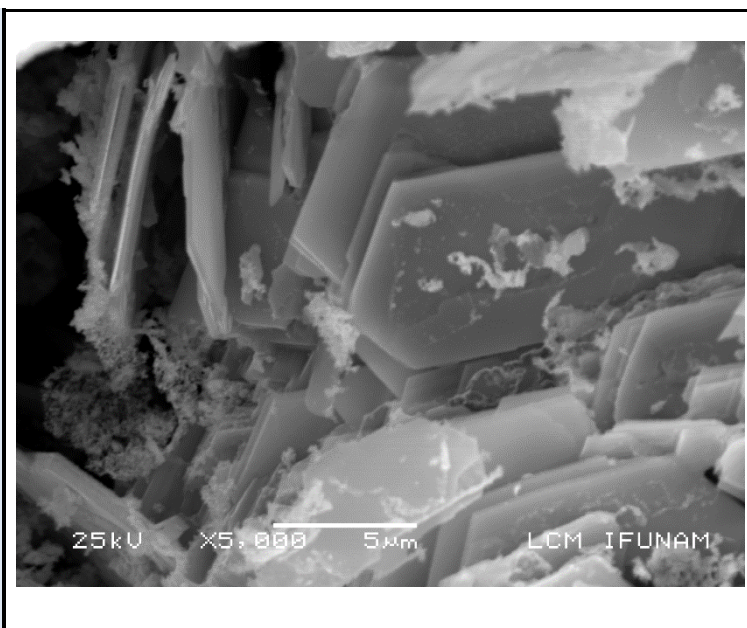
TARCÍSIO PASSOS RIBEIRO CAMPOS. Full Professor at the Federal University of Minas Gerais, responsible for the Ionizing Radiations Laboratory in the Department of Nuclear Engineering. Bachelor in Engineering from the Federal University of Minas Gerais (1983), Master in Nuclear Engineering from the Federal University of Rio de Janeiro (1985) in the area of Reactor Physics (Nuclear Resonances), Ph.D. in Nuclear Engineering - University of Illinois at Urbana Champaign - UIUC/USA (1993) and post- PhD at Massachusetts Institute of Technology - MIT/USA (1998) in the MIT-Harvard research program, as Fulbright Fellow. (<https://orcid.org/0000-0003-1476-3474>)

(CuAlSe₂)_{1-x}(TaSe)_x ALLOY SYSTEM (0 ≤ x ≤ 0.5): X-RAY DIFFRACTION, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY MEASUREMENTS.

P. Grima-Gallardo^{1,2,3*}, M. Muñoz⁴, S. Durán⁴, G.E. Delgado⁵, E. Pérez-Cappé⁶, J.A. Aitken⁷, D.P. Rai⁸

1. Centro de Estudios en Semiconductores (CES). Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA). Mérida, Venezuela.
2. Centro Nacional de Tecnologías Ópticas (CNTO). Mérida, Venezuela.
3. Centro de Investigaciones de Astronomía (CIDA). Mérida. Venezuela.
4. Universidad Centro-Occidental "Lisandro Alvarado". Barquisimeto. Venezuela.
5. Laboratorio de Cristalografía, Dpto. Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
6. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Vedado, Cuba.
7. Department of Chemistry and Biochemistry, Duquesne University, Pittsburgh, USA,
8. Department of Physics, Pachhunga University College, Aizawl, India-796001.

*e-mail: peg1952@gmail.com



ABSTRACT

Polycrystalline samples belonging to the (CuAlSe₂)_{1-x}(TaSe)_x alloys system, in the composition interval 0 ≤ x ≤ 0.5, were synthesized by the melt and anneal method. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Differential Thermal Analysis (DTA) techniques were used for the characterization of the products. From XRD it can be observed a chalcopyrite-like single phase in the composition range 0 ≤ x ≤ 0.1, with lattice parameters very close to CuAlSe₂ and two-phases, chalcopyrite-like and hexagonal-Cu_{0.52}TaSe₂, for 0.1 < x ≤ 0.5. By SEM, the stoichiometry for all samples had been measured and the new phase was identified as (Cu_{0.4}Al_{0.3})TaSe₂. From DTA the respective phase transitions with temperature were obtained. Using the experimental information, a preliminary T-x phase diagram was proposed.

Keywords: Alloys, CuAlSe₂, TaSe, X-ray diffraction, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, phase diagram.

ALEACIONES DE $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$): MEDIDAS DE DIFRACCION DE RAYOS X, CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

RESUMEN

Muestras policristalinas pertenecientes al sistema de aleaciones $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$, en el rango de composiciones $0 \leq x \leq 0.5$, fueron sintetizadas usando el método de fusión y recocido. Los productos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Los resultados de rayos x muestran la presencia de una única fase en el rango de composiciones $0 \leq x \leq 0.1$, con una estructura cristalina similar al CuAlSe_2 y dos fases, calcopirita tipo CuAlSe_2 y hexagonal tipo $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$, para el rango $0.1 < x \leq 0.5$. Por MEB, la estequiometría de todas las muestras fue medida lo que permitió la identificación de la nueva fase como $(\text{Cu}_{0.4}\text{Al}_{0.3})\text{TaSe}_2$. De los resultados de ATD se obtuvieron los valores de las transiciones de fase en función de la temperatura. Con los resultados experimentales obtenidos se propone un preliminar diagrama de fases T-x.

Palabras clave: Aleaciones, CuAlSe_2 , TaSe , difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico diferencial, diagrama de fases.

1. INTRODUCTION

Properties of semiconductors combined with magnetic behavior give place to the so-called diluted magnetic semiconductors (DMS) or “semi-magnetic” semiconductors, largely investigated in the last years due to their possible application in spintronic devices [1]. Usually, preparation of DMS compounds is achieved by substitution of one (or more) non-magnetic element in a semiconductor by magnetic atoms, generally transition metals (TM) as Mn, Fe, Co, Ni, V, Cr, etc., maintaining the empirical Grimm-Somerfield rule of four valence electrons per atomic site [2-3].

CuAlSe₂ is a semiconductor material, which crystallize, in the tetragonal structure, space group *I4₂d* (N 122), and belonging to the general A^I-B^{III}-C^{VI}₂ family of compounds that have been widely studied [4]. In particular, for its wide direct energy gap (E_g~2.6 eV at 300K) [5] and p-type conduction [6], CuAlSe₂ has been considered for blue light-emitting diodes in heterostructures with n-type II-VI semiconductors [7]. Moreover, discovery in the last years of room temperature ferromagnetism (RT-FM) in analogous A^{II}-B^{IV}-C^V₂ compounds alloyed with TM has prompted a renewed interest in (A^I-B^{III}-C^{VI}₂) / (TM-VI) alloys [8-9].

On the other hand, Ta is a TM, atomic number 73, electron configuration [Xe]6s²4f⁴5d³, with a melting point of ~ 4011 K [10]. Due to their high melting point, Ta is usually used to form alloys with desirable properties. Kikkawa *et al* [11] reports that, in the Ta-Se alloy system, they identify two compounds, using Se/Ta composition relations from 2.0 to 3.0: hexagonal TaSe₂, space group P6₃mc (N 186) [12] and monoclinic TaSe₃, space group P2₁/m (N 11) [13]. They also note that TaSe₂ and TaSe₃ coexist in the entire range of composition relations, from 2.0 to 3.0, except for Se/Ta = 3.0 for which only TaSe₃ was observed. Other authors, (Revelli *et al* [14], Hayashi *et al* [15], and references therein) signal that TaSe₂ crystallizes in several different layered polymorphs as a function of temperature. More recently, Ali *et al* [16] studied the synthesis of Ta-based superstructures of intercalated metal dichalcogenides because of their low-dimensional electronic properties leading to the development of charge density waves (CDW) and superconductivity. They reported a new phase entitled 2H-Cu_{0.52}TaSe₂ obtained by chemical vapor transport with a hexagonal structure of stacking

TaSe₂ layers (space group *P6₃m2*) based on the MoS₂ type, with lattice parameters a=3.468 Å and c=13.568 Å. The 2H is referred to as the partial ordering of Cu over the tetrahedral sites, which is responsible for a 2a₀ × 2b₀ × c₀ superstructure.

Concerning (A^I-B^{III}-C^{VI}₂)/(Ta-VI) alloys, up to now our laboratory has been reported the synthesis and characterization of the systems (CuInSe₂)_{1-x}(TaSe)_x (0 ≤ x ≤ 0.5) [17], (CuInTe₂)_{1-x}(TaTe)_x (0 ≤ x ≤ 1) [18] and (CuGaSe₂)_{1-x}(TaSe)_x (0 ≤ x ≤ 0.5) [19]. It was found that the solid solubility of TaSe (or TaTe) was ~ 10% in all alloy systems. In this work, we are investigated the analogous (CuAlSe₂)_{1-x}(TaSe)_x system in the composition range 0 ≤ x ≤ 0.5.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Synthesis process.

Samples were prepared in steps of x=0.1 in composition from x=0 to 0.5; also, sample x= 1/3 was prepared. Polycrystalline ingots, of about 1 g were obtained by the usual melt and anneal technique, following the procedure described below.

Starting materials (Cu, Al, Ta, and Se) with nominal purity of 99.99 wt. % in the stoichiometric ratio were mixed in an evacuated (10⁻⁴ Torr) and sealed quartz tube with the inner walls previously carbonized to prevent the chemical reaction of the elements with quartz. The quartz ampoule is heated until 493 K (melting point of Se) keeping this temperature for 48 h and shaking all the time using an electromechanical motor. This procedure guarantees the formation of binary species at low temperatures avoiding the existence of Se free gas at high temperature, which could produce explosions or Se deficiency in the ingot. Then the temperature was slowly increased until 1423 K, with the mechanical shaker always connected for a better mixing of the components. After 24 h, the cooling cycle begins until the anneal temperature (800K) with the mechanical shaker is disconnected. The ampoule is keeping at the annealing temperature for 1 month to assure the thermal equilibrium. Then the furnace is switching off.

2.2 X-Ray Diffraction (XRD).

X-ray powder diffraction data was collected employing a diffractometer (Siemens D5005) equipped with a graphite monochromator (CuK_α, λ = 1.54059 Å) at 40 kV and 20 mA. Silicon powder was used as an external standard. The samples were

scanned from 10–100° 2 θ , with a step size of 0.02° and counting time of 20 s. The Bruker analytical software was used to establish the positions of the peaks from the CuK α_1 component and to strip mathematically the CuK α_2 components from each reflection. The peak positions were extracted by means of single-peak profile fitting carried out through the Bruker DIFFRAC^{plus} software. Each reflection was modeled utilizing a pseudo-Voigt function.

2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).

Stoichiometric relations of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) technique, using a Hitachi S2500 equipment. The microchemical composition was found by an energy-dispersive x-ray spectrometer (EDS) coupled with a computer-based multichannel analyzer (MCA, Delta III analysis, and Quantex software, Kevex). For the EDS analysis, K α lines were used. The accelerating voltage was 15 kV. The samples were tilted 35 degrees. A standardless EDS analysis was made with a relative error of $\pm$ 5-10% and detection limits of the order of 0.3 wt %, where the k-ratios are based on theoretical standards.

2.4 Differential Thermal Analysis (DTA).

Differential Thermal Analysis (DTA) measurements were carried out in a fully automatic Perkin-Elmer apparatus, which consists in a Khantal resistance furnace (T_{max}=1650 K) equipped with Pt/Pt-Rh thermocouples and an informatics system for the automatic acquisition data. The internal standard used was a high purity (99.99 wt. %) piece of gold. The temperature runs have been performed from ambient temperature to 1400-1500 K, which is the recommended operative limit. The heating rate was controlled electronically to 20 K h⁻¹; the cooling rate was given by the natural cooling of the furnace after switching off. From the thermogram, transition temperatures were manually obtained from the ΔT vs. T graph with the criteria that the transition

occurs at the intersection of the baseline with the slope of the thermal transition peak, as usual. The maximum error committed in the determination of transition temperatures by this method was estimated to be $\pm$ 10 K.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In figure 1, experimental diffraction patterns are displayed. Sample x=0.1 shows a single chalcopyrite-like phase, with lattice parameters very close to CuAlSe₂. The gray ticks signal the position of the peaks and the Miller indices for the *hkl* crystallographic planes are labeled in black color. Samples x=0.2 to 0.4 show the same chalcopyrite-like phase that x=0.1 and traces of secondary phases signaled by red and green ticks. Finally, for sample x=0.5, one of the previous secondary phases (red labels and ticks) becomes the main phase whereas the chalcopyrite-like phase becomes secondary. Traces of the other secondary phase (green ticks) were also observed and identified as TaSe₃.

The phase signaled in red, has been indexed (see Table 1) using the diffraction pattern of sample x=0.5, in a hexagonal structure with the aid of DICVOL 06 software [20], obtaining the lattice parameters: $a = (3.454 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $c = (13.411 \pm 0.003) \text{ \AA}$, and $V = 138.55 \text{ \AA}^3$. The indexation was performed with the first 17 diffraction peaks omitting the peaks at a high diffraction angle to obtain the best figure of merit and avoid ambiguity in lattice parameter values. This procedure gives a high figure of merit of 56.7.

However, for a complete identification of the phase crystal structure remains the knowledge of the space group. With this in mind, we remembered that this hexagonal phase has been observed also in the (CuGaSe₂)_{1-x} (TaSe)_x alloys system for sample x=0.5, as is showed in figure 2, where samples x=0.5 for (CuGaSe₂)_{1-x} (TaSe)_x and (CuAlSe₂)_{1-x} (TaSe)_x are compared.

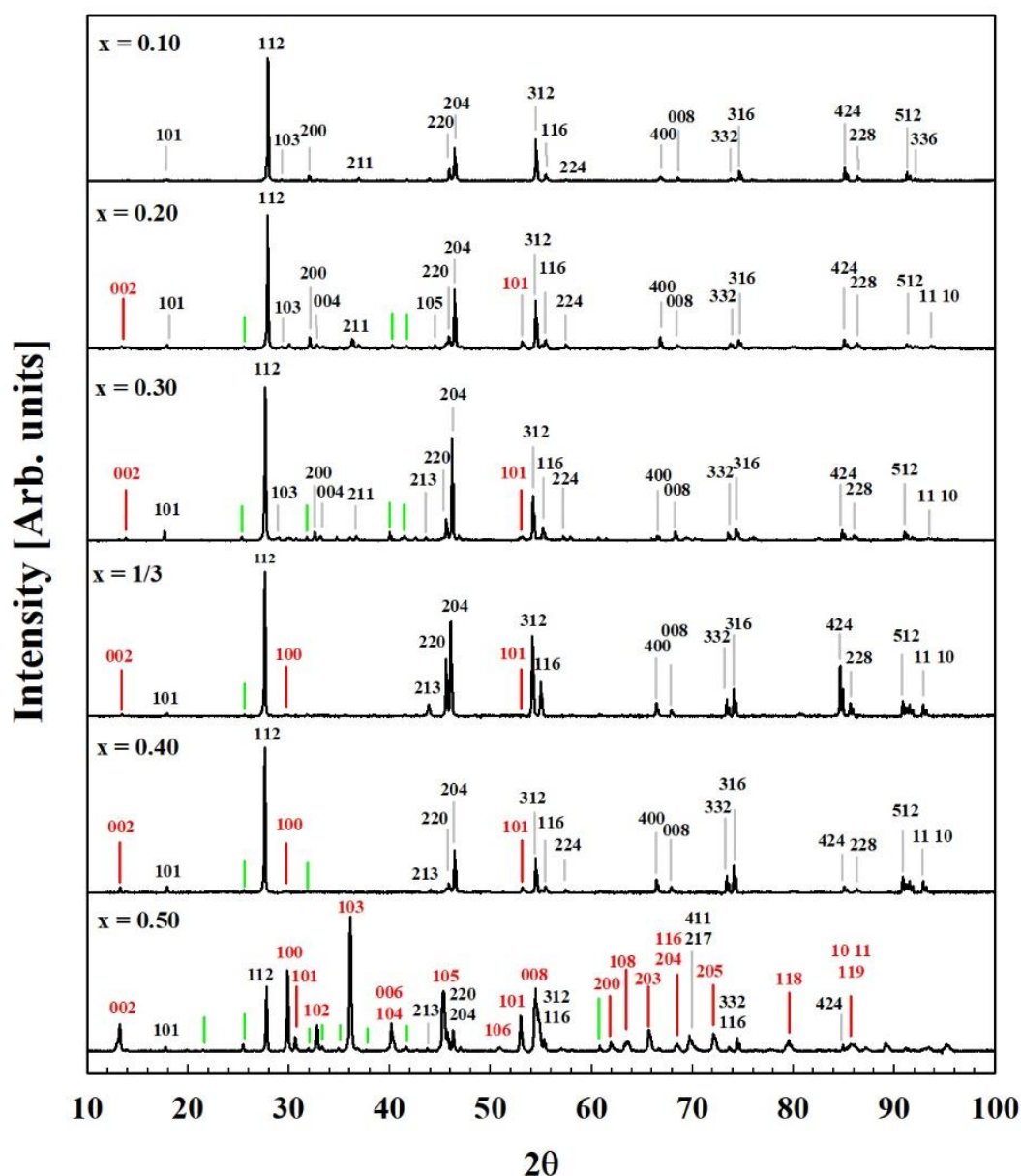


Figure 1. XRD measurements for $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloys for $0 \leq x \leq 0.5$. The labels in black and gray ticks correspond to a chalcopyrite-like phase, very close to CuAlSe_2 , whereas red labels and ticks correspond to a hexagonal phase (see text below). The green ticks signal another secondary phase identified as TaSe_3 .

Table 1. Indexation of the hexagonal phase (red labels in Figure 1). Direct parameters: $a = (3.4539 \pm 0.0005) \text{ \AA}$, $c = (13.4109 \pm 0.0026) \text{ \AA}$, Volume = $138.55 \text{ \AA}^3$. Figures of merit: $M(15) = 56.7$; $F(15) = 25.0(0.0166, 41)$

<i>N</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{cal} (Å)	Δd (Å)	$2\Theta_{obs}$ (°)	$2\Theta_{cal}$ (°)	$\Delta 2\Theta$	(<i>I/I</i> ₀) _{obs} [%]
1	002	6.68679	6.70489	-0.01811	13.230	13.194	0.036	100
2	100	2.98847	2.99108	-0.00261	29.874	29.847	0.027	43.5
3	101	2.91725	2.91934	-0.00209	30.621	30.599	0.022	7.9
4	102	2.73011	2.73160	-0.00148	32.777	32.759	0.018	15.7
5	103	2.48513	2.48587	-0.00074	36.114	36.103	0.011	88.8
6	006	2.23411	2.23496	-0.00086	40.338	40.322	0.016	11.6
	104		2.23188	0.00223		40.380	0.042	
7	105	1.99662	1.99680	-0.00018	45.387	45.383	0.004	49.8
8	106	1.79012	1.79037	-0.00025	50.974	50.966	0.008	3.5
9	110	1.72669	1.72690	-0.00021	52.989	52.982	0.007	23.1
10	008	1.67624	1.67622	0.00001	54.715	54.715	0.000	6.0
11	200	1.49562	1.49554	0.00008	62.000	62.003	-0.003	2.8
12	108	1.46272	1.46226	0.00046	63.555	63.577	-0.022	7.6
13	203	1.41847	1.41826	0.00020	65.783	65.794	-0.011	9.1
14	116	1.36651	1.36651	0.00000	68.624	68.624	0.000	3.9
	204		1.36580	0.00071		68.665	-0.041	
15	205	1.30657	1.30619	0.00039	72.251	72.276	-0.025	9.0
16	118	1.20313	1.20286	0.00028	79.620	79.642	-0.022	9.6
17	10 11	1.12857	1.12900	-0.00043	86.086	86.045	0.041	10.4
	119		1.12818	0.00038		86.122	-0.036	

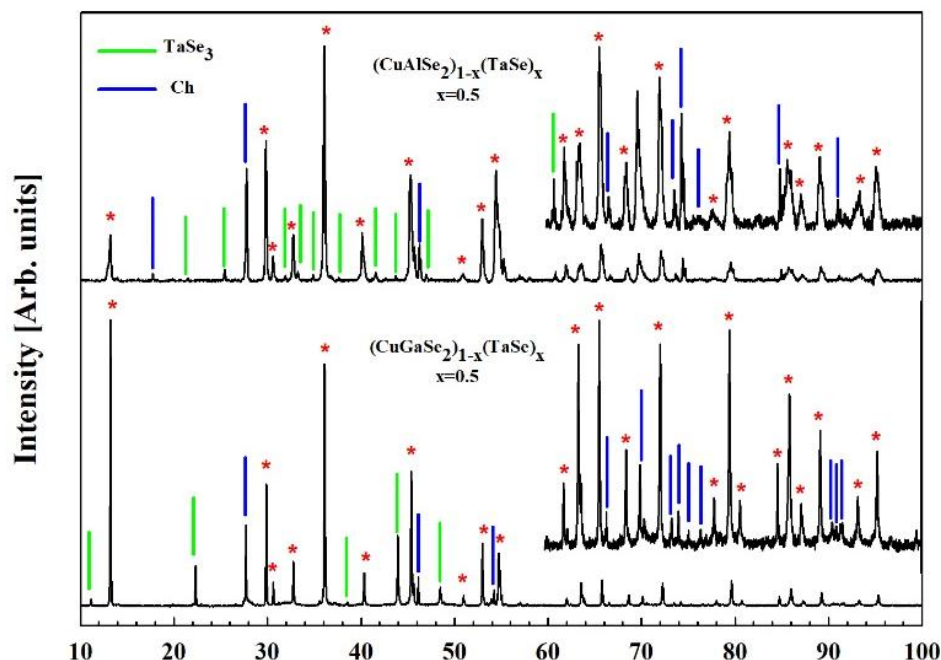


Figure 2. Comparison of samples $x=0.5$ for $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ and $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloys systems. Red asterisks signal the hexagonal phase, blue ticks the chalcopyrite-like phase, and green ticks TaSe_3 .

There are no doubts that the hexagonal phases observed in both systems are very close. The lattice parameters are nearly the same. The obvious difference is that the hexagonal phase is best defined and the diffraction peaks are stronger and sharper in the system $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$. The second step is compared to this well-defined phase with the results obtained recently by Ali *et al* (2014) [16] for intercalated transition metal chalcogenides, in particular the compound $2\text{H-Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$. This compound crystallizes in the hexagonal structure, space group $P\bar{6}m2$ (N 187), with lattice parameters $a=3.468 \text{ \AA}$ and $c=13.568 \text{ \AA}$ which are close to the lattice parameters obtained in our work. In figure 3, we compared the calculated diffraction pattern for $2\text{H-Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$ using the mentioned space group, the experimental lattice parameters, and Power Cell software [21] and the experimental diffraction

pattern for the sample $x=0.5$ in the system $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$.

The coincidences in the peak positions are very good (the lattice parameters are very close), the only difference occurs in the intensities. This difference can be explained since Cu positions (in $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$) are surely shared with Ga in the $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloy and the difference in the X-ray mass attenuation coefficients (for $\text{CuK}\alpha$: 52.9 and 67.9 cm^2/g for Cu and Ga, respectively).

We can conclude that the observed hexagonal phase belongs to the $P\bar{6}m2$ space group with the indexed lattice parameters obtained before. That allows us to perform Rietveld refinements for the full knowledge of their crystal structure which will be the object of the next report in a specialized journal.

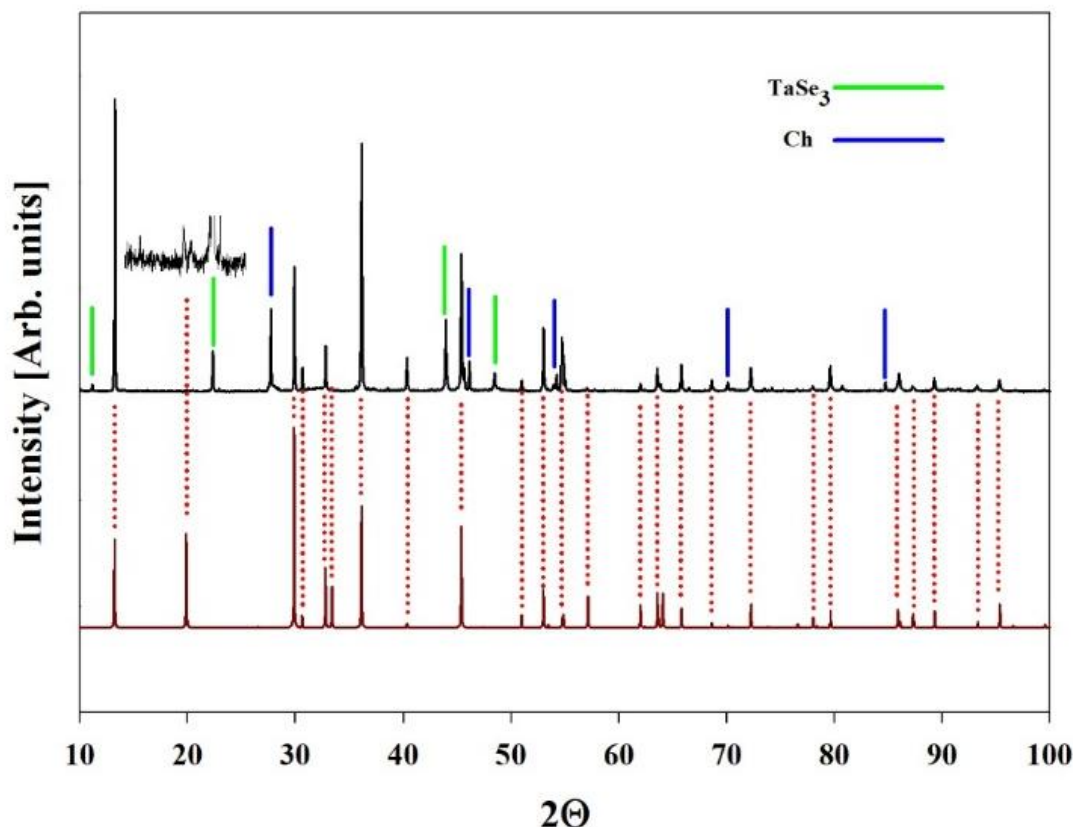


Figure 3. Comparison of the experimental diffraction pattern for sample $x=0.5$ for the alloy system $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ (in the top) with the calculated diffraction pattern for $2\text{H-Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$ sample (in the bottom). The insert is an amplification of the particular region. Green ticks: TaSe_3 phase; Blue ticks: chalcopyrite CuAlSe_2 -like phase.

In figure 4, the lattice parameters: a , c , and c/a (tetragonal distortion) for the chalcopyrite-like phase are displayed. At ambient conditions, the values of the lattice parameters of CuAlSe_2 are reported to be $a = (5.617 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $c = (10.92 \pm 0.02) \text{ \AA}$ and $c/a = 1.944 \pm 0.004$ [22]. It can be observed that a decrease from $x=0$ to $x=0.2$ whereas c increases from $x=0$ to $x=0.3$ given place to the behavior of the lattice distortion where c/a increases from $x=0$ to $x=0.2$. This behavior would be discussed in terms of the disorder that introduces the presence of the third cation (Ta) in the cationic sublattice; it has been well established that the ordered chalcopyrite phase upon disordering tends to the zincblende-like sphalerite phase which is nearly cubic with $c/a \sim 2$. That is the tendency that we observe until $x=0.2$. However, for $x>0.2$, c/a decreases suggesting that a reordering of the

cationic sublattice occurs.

This reordering is a general tendency of $(\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}})_2 / (\text{MT-VI})$ alloys that we are discussing in other articles, in particular for $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ alloys system [23] (see figure 5). The ordered chalcopyrite structure ($x=0$), space group $\bar{1}42d$ disorders with the addition of the third cation undergoing a crystallographic transition to the partially disordered chalcopyrite-like phase, space group $P4_2c$. When the third cation becomes majoritarian (at $x=2/3$), a new crystallographic phase transition occurs to an ordered stannite, space group $\bar{1}42m$. In the interval $0 < x < 2/3$, the chalcopyrite-like phase has a variable degree of disordering which corresponds to the behavior of the lattice parameters (and also the tetragonal distortion).

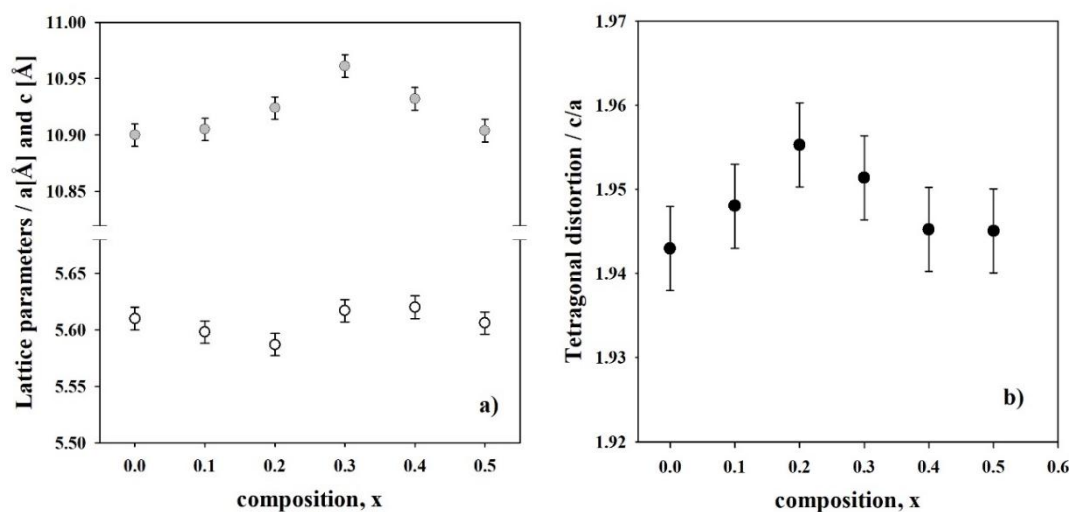


Figure 4. Lattice parameters of $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloys for $0 \leq x \leq 0.5$. Left: a and c parameters; right: tetragonal distortion c/a .

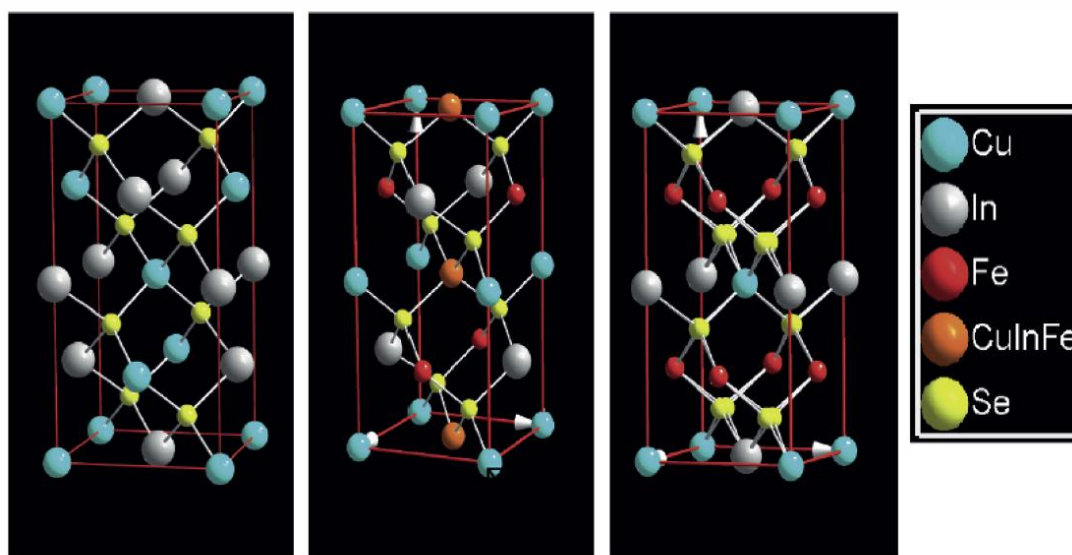


Figure 5. Crystallographic evolution of $(\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}})_2 / (\text{MT-VI})$ alloys using $(\text{CuInSe}_2) / (\text{FeSe})$ as example. Left: $x=0$ (CuInSe_2), ordered chalcopyrite phase, space group $\bar{1}42d$; center: $x=0.5$ (CuFeInSe_3), partially disordered chalcopyrite-like phase, space group $P42c$ (note that orange color labeled as CuFeIn represents a crystallographic site that is shared at random by Cu, Fe and In); right: $x=2/3$ ($\text{CuFe}_2\text{InTe}_4$), ordered stannite, space group $\bar{1}42m$. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article).

In Table 2, SEM results are summarized. Nominal stoichiometry of the chalcopyrite CuAlSe_2 -like (in red) and $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$ -like phase (in blue) are compared with experimental measurements.

Ta is always present in the CuAlSe_2 -like phase but

never exceeds 10% as it was observed is similar Ta-based alloy systems [17-19]. $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$ -like phase has been observed in compositions $x=1/3$, 0.4, and 0.5 but is not observed for compositions $x=0.1$, 0.2, and 0.3 although traces were observed in diffraction patterns.

Table 2. SEM experimental results for $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloy system for $0 \leq x \leq 0.5$.

Composition	Molecular	Nominal	Experimental stoichiometry	
x	Weight	stoichiometry	[%]	
	[gr]	[%]	CuAlSe_2 -like phase	$(\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2)$ -like phase
$x = 0.0$	238.45	Cu=25.0	Cu=25.3 $\pm$ 0.2	---
		Al=25.0	Al=24.8 $\pm$ 0.2	
		Ta=00.0	Ta=00.0	
		Se=50.0	Se=49.9 $\pm$ 0.5	
$x = 0.1$	240.59	Cu=23.7	Cu=07.4	Not observed
		Al=23.7	Al=07.4	
		Ta=02.6	Ta=28.4	
		Se=50.0	Se=56.8	
$x = 0.2$	242.74	Cu=22.2	Cu=07.4	Not observed
		Al=22.2	Al=07.4	
		Ta=5.6	Ta=28.4	
		Se=50.0	Se=56.8	
$x = 0.3$	244.89	Cu=20.6	Cu=07.4	Not observed
		Al=20.6	Al=07.4	
		Se=50.0	Ta=28.4	
		Ta=8.8	Se=56.8	
$x=1/3$	245.60	Cu=20.0	Cu=07.4	Cu = 21.5 $\pm$ 0.5
		Al=20.0	Al=07.4	Al = 19.3 $\pm$ 0.4
		Ta=10.0	Ta=28.4	Ta = 06.9 $\pm$ 0.6
		Se=50.0	Se=56.8	Se = 52.3 $\pm$ 0.6

x = 0.4	247.03	Cu=18.75	Cu=07.4	Cu = 19.5 ± 0.3	Cu = 10.8 ± 0.3
		Al=18.75	Al=07.4	Al = 19.5 ± 0.4	Al = 07.2 ± 0.5
		Ta=12.5	Ta=28.4	Ta = 06.7 ± 0.7	Ta = 29.8 ± 0.4
		Se=50.0	Se=56.8	Se = 54.3 ± 0.8	Se = 52.2 ± 0.6
x = 0.5	249.18	Cu=16.67	Cu=07.4	Cu = 19.3 ± 0.3	Cu = 09.8 ± 0.3
		Al=16.67	Al=07.4	Al = 19.7 ± 0.3	Al = 07.0 ± 0.5
		Ta=16.67	Ta=28.4	Ta = 05.7 ± 0.5	Ta = 29.8 ± 0.4
		Se=50.0	Se=56.8	Se = 55.3 ± 0.7	Se = 53.4 ± 0.6

The mean experimental stoichiometry observed for the $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$ -like phase has been calculated as $\text{Cu}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{TaSe}_2$. In Figure 6, a microphotography of this phase is shown. It can be clearly observed the platelets that confirm the laminar character of the crystal structure of this phase.

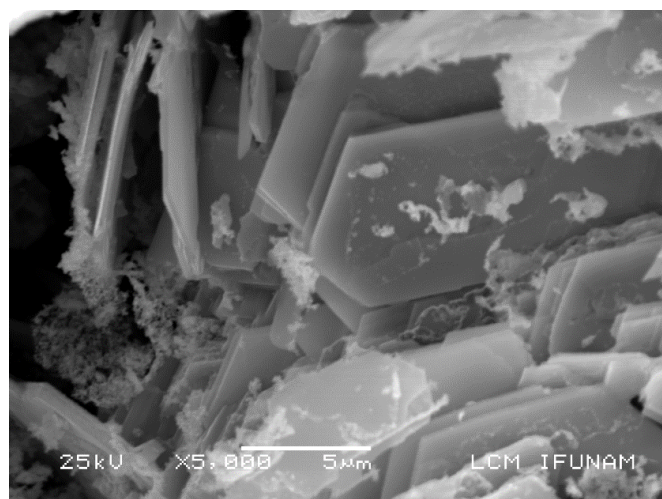


Figure 6. Microphotography of the hexagonal $\text{Cu}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{TaSe}_2$ phase.

Concerning to CuAlSe_2 , Korzun *et al* [24] reported a melting point of 1363K and no order-disorder transition up to the melting point contrary to other similar $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}_2$ compounds. Zunger (1986) [25] proposed a model where the strain energy, set up by the atomic size mismatch between A-C and B-C bonds, control the nature of the state of order, in such a way that displacement parameter (u) parameter (defined in equation 1) can be used to predict the presence (or not) of the order-disorder transition before melting.

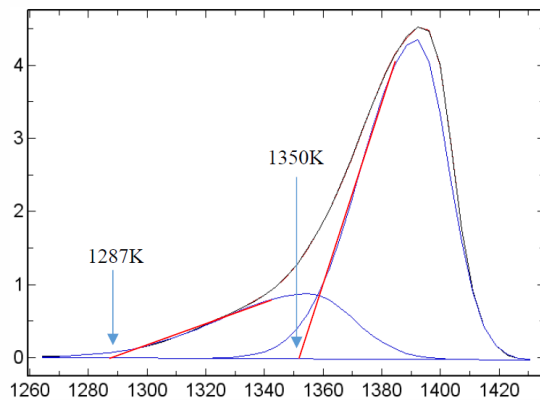
$$u - 1/4 = (R_{AC}^2 - R_{BC}^2)/a^2 \quad (1)$$

In this equation, a is the lattice parameter and R the bond distance that can be obtained from the atomic covalent radii (r) through the expressions: $R_{AC} = r_A + r_C$ and $R_{BC} = r_B + r_C$ (A, B and C refers to the atoms A, B and C on $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}_2$ nomenclature). Zunger suggests that for a sufficient large displacement parameter, the enthalpy of the disordered phase would be so large, that even the entropy gain upon disordering will be insufficient to stabilize this phase before melting, so the system will be non-disordering. The critical value for u is found to be $u \sim 0.265$. The model implies that compounds with $u > 0.265$ must not show order-disorder phase transition whereas compounds for $u < 0.265$ must disorder before melting. In the case of CuAlSe_2 , $u = 0.264$, so it must show a disorder phase transition before melting, however, its value has not been reported until now.

In figure 7 (left side), the thermogram for CuAlSe_2 obtained from a single crystal growing using chemical transport [5] is displayed, and on the right side the deconvolution of the melting peak. From the thermogram and deconvolution, we observe:

- In the heating, the melting point at $\sim 1350\text{K}$ and a second peak at $\sim 1287\text{K}$ that we attribute to a solid $\rightarrow$ solid + liquid transition.
- In the cooling, a solidification point at 1318K and a second peak at 1145K that we identify to the order-disorder phase transition because of their little size. It is worth to remember that the size

(area under the peak) is the change in the enthalpy (energy) associated to the transition, which is very low for order-disorder transition for chalcopyrite



compounds (in de order of 10^{-2} eV/atom) [26]

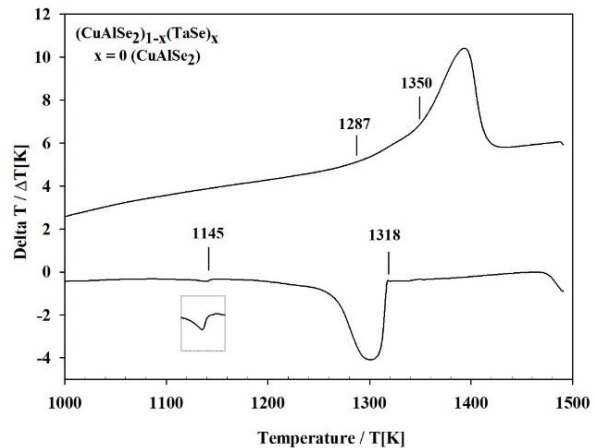


Figure 7. Left side: DTA thermogram for CuAlSe₂ single crystal grown by chemical transport method. In the inset, an amplification of the peak at 1145K. Right side: Deconvolution of the melting peak of CuAlSe₂. Black: DTA experiment. Blue: fit peaks and baseline. Red: a sum of the two blue peaks. Red lines: extrapolation to the baseline to obtain the transition temperature according to the criteria usually accepted for DTA technique.

The dependence of the critical temperature T_c with composition can be roughly calculated using an extension of the VanVechten theory [27-29]:

$$T_c = (\beta \Delta E_g + T_0^{0.5})^2 \quad (2)$$

Where $\beta = 43.941 \text{ K}^{0.5} \text{ eV}^{-1}$ and $T_0 = 132.64 \text{ K}$ are constants obtained from the fit of experimental values; ΔE_g is the variation of the band gap between ordered and disordered phases given by:

$$\Delta E_g = \alpha_{AB} C^2 / A_0 \quad (3)$$

Where $A_0 \sim 1 \text{ eV}$ is the effective band width parameter, α_{AB} is a correction factor which depends on the involved cations and C is defined as:

$$C = 1.5 e^2 \left(\frac{Z_B}{r_B} - \frac{Z_A}{r_A} \right) \exp(-kR) \quad (4)$$

A and B denotes the constituent cations of the ternary ABC_2 , e is the electron charge, Z represents the valence number of cations, r the covalent radii, $k = (4.045 \times 10^4 / a^{0.5}) \text{ cm}^{-1}$ is the screening wave number related with the lattice parameter of the ternary compound and $R = (r_A + r_B + 2r_C)/4$ is the arithmetic average of r . The dependence with composition is obtained using:

$$r_A(x) = r_A(1-x) + r_D(x) \quad (5)$$

$$r_B(x) = r_B(1-x) + r_D(x) \quad (6)$$

$$\alpha_{AB}(x) = \alpha_{AB}(1-x-x^2) \quad (7)$$

The values of α_{AB} are known for $\alpha_{CuIn}=0.043$, $\alpha_{CuGa}=0.029$, $\alpha_{AgIn}=0.039$, $\alpha_{ZnGe}=0.025$ and $\alpha_{ZnSn}=0.042$, but the value of α_{CuAl} has not been reported yet. Using the former equations and the value of $T_c=1145\text{K}$ for CuAlSe₂ obtained in this work by DTA, a value of $\alpha_{CuAl}=0.019$ has been calculated. By simple inspection, it can be noted that the values of α_{AB} are proportional to the sum of the atomic numbers A and B . In figure 8, we are plotted α_{AB} Vs Atomic number $A+B$, to verify if the obtained value for α_{CuAl} follows this empirical rule. Effectively, it does.

In figure 9, DTA heating and cooling cycles for $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloy system in the composition range $0 \leq x \leq 0.5$ are plotted.

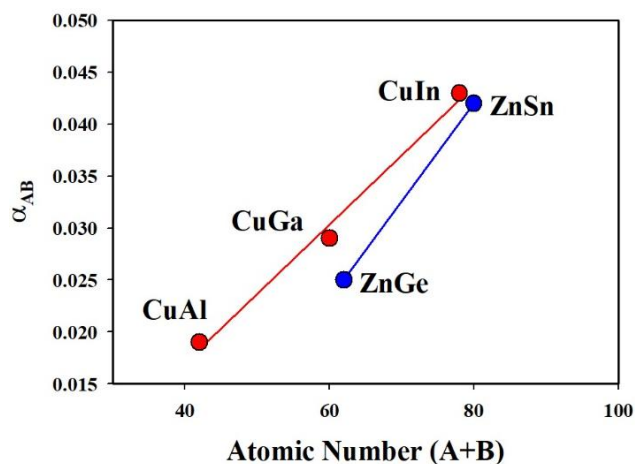


Figure 8. Plot of α_{AB} Vs Atomic number (A+B).

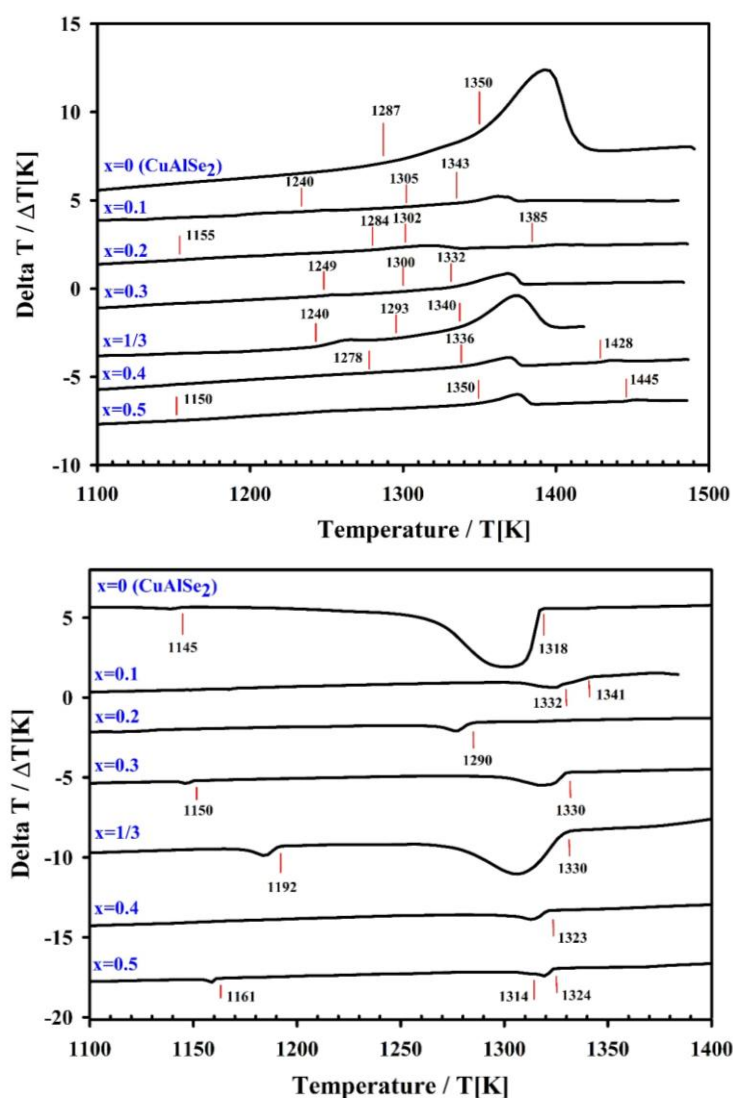


Figure 9. DTA heating (top) and cooling (bottom) cycles for $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloys in the composition range $0 \leq x \leq 0.5$. The labels indicated the values of the thermal transition.

A first observation is the reduction of the area under the curve for the melting peak (proportional to the change in enthalpy at the transition) with the increase in composition values, from $x=0$ to $x=0.5$, except for $x=1/3$. It is a fingerprint of the reduction in the energy necessary for melting due to disordering in the cationic sublattice. On the contrary, the increase in the area for $x=1/3$ suggest a reordering of the cationic sublattice for this composition and an increase in the thermal stability for this composition.

In the heating cycle, all the samples show a peritectic melting point with a relative wide solid + liquid region, except for sample $x=0.1$ for which the solid + liquid region is narrow. In this cycle, little peaks are also observed at lower temperatures, suggesting solid to solid thermal transitions, however, the peaks are not clear. In the cooling cycle, the liquid to solid + liquid transition is not clear, however, the solid + liquid to solid transition can be observed with high precision as it is usual in this technique. The solid to solid transitions are better observed in the cooling than in the heating cycle. The addition of Ta induces a continuous increase of the melting point of the alloys as it was expected due to its high melting point (4011 K). The synthesis of Ta alloys is possible because of the chemical reaction of Ta with Se at the relatively low temperatures of Se melting (493 K), the procedure used in this work, which allows the formation of binary species (TaSe_2 and TaSe_3). The presence of a little peak at high temperature, observed for samples $x=0.2$, 0.4 , and 0.5 , is due to the presence of one or more (possibly two) liquid + solid regions.

Finally, using all the information, a preliminary T-x phase diagram (see Figure 10) was proposed.

4. CONCLUSIONS

The $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloy system has been studied by XRD, DTA, and SEM techniques. It was found that solubility of TaSe in CuAlSe_2 is less than 10%, as it was reported for other similar alloy systems as $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$, $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{TaTe})_x$ and $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$.

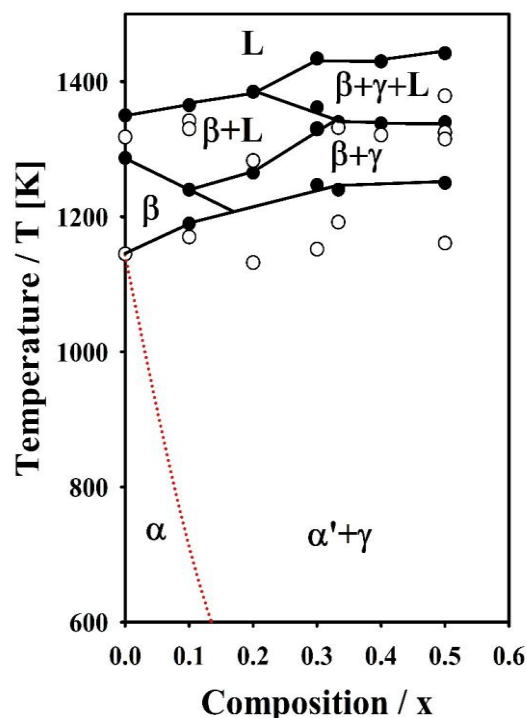


Figure 10. Proposed T-x phase diagram for $(\text{CuAlSe}_2)_{1-x}(\text{TaSe})_x$ alloy system. The dotted red line was calculated using VanVechten theory (equations 1 to 6). The lecture of the phases is as follows: α (ordered chalcopryite), α' (partially disordered chalcopryite), γ (hexagonal $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$ -like), β (disordered sphalerite) and L (liquid).

A new phase similar to $\text{Cu}_{0.52}\text{TaSe}_2$, with experimental stoichiometry close to $\text{Cu}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{TaSe}_2$, where Cu sites are shared with Al, has been plenty identified; it crystallizes in the hexagonal structure, space group $P6m2$ (N 187), with lattice parameters $a = (3.4539 \pm 0.0005) \text{ \AA}$, $c = (13.4109 \pm 0.0026) \text{ \AA}$ and Volume = $138.55 \text{ \AA}^3$. Concerning to CuAlSe_2 , two new thermal phase transitions were observed: an order-disorder at 1145 K and solid to solid + liquid at 1287 K. From the temperature value of the order-disorder transition, the value of the parameter $\alpha_{\text{Cu-Al}} = 0.019$ in the VanVechten's model was obtained. Finally, a first version of the T-x phase diagram for this alloy system was reported.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We are very grateful to Dr. Dwight Acosta, Institute of Physics, Universidad Autónoma de México (UNAM) for SEM measurements.

6. REFERENCES

- [1]. Jain M. Diluted Magnetic Semiconductors. World Scientific, Singapore, 1991. For a review of fundamental properties, see Galazka R.R., in Proceedings of the 14th International Conference of the Physics of Semiconductors, Edinburgh, 1978, edited by B.L.H. Wilson (IOP Bristol, 1979), p. 133; and Furdyna J.K. J. Appl. Phys. 53, 7637 (1982). For a review about Spintronics see: Pearton S.J., Abernathy C.R., Norton D.P., Hebard A.F., Park Y.D., Boatner L.A. and Budai J.D. (2003). Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics. Materials Science and Engineering R40, 137-168.
- [2]. Parthé E. "Intermetallic compounds, principles and applications", John Wiley & Sons, Chichester, UK. 1995; Vol. 1.
- [3]. Wyckoff RWG. "Crystal Structures". Interscience Publishers. John Wiley & Sons, Chichester, UK. 1965; Vol. 1.
- [4]. Shay JL, Wernick JH., "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [5]. Roa L, Grima-Gallardo P, González J, Chervin JC, Itié JP, Chevy A. Cryst. Res. Technol. 1996; 31: 49-52.
- [6]. Chichibu S, Shishikura M, Ino J, Matsumoto S. J. Appl. Phys. 1991; 70, 1648-1653.
- [7]. Roa L, Chervin JC, Chevy A, Grima-Gallardo P, González J. 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, 8-12 September 1997. 519-522.
- [8]. Grima-Gallardo P, Méndez L, Delgado GE, Cabrera H, Pérez-Cappé E, Zumeta-Dubé I, Rodríguez A, Aitken JA, Rai DP. Int. J. Exp. Spectroscopic. Tech. 2018; 3: 16-26.
- [9]. For a review of room temperature, ferromagnetic semiconductors: Gupta A. "Novel room temperature semiconductors". Doctoral Dissertation. Royal Institute of Technology. Dept. of Materials Science and Engineering. Division of Engineering Materials Physics. Stockholm. Sweden. This paper is available at <http://repositories.cdlib.org/lbnl/LBNL-56596>. University of California, (2004).
- [10]. National Institute of Standards and Technology. Technology Administration, U.S. Department of Commerce.
- [11]. Kikkawa S, Shinya K, Koizumi MJ. Solid State Chemistry 1982; 41: 323-328.
- [12]. 74-0604 International Center for Diffraction Data (ICDD) 2002.
- [13]. 18-1310 International Center for Diffraction Data (ICDD) 2002.
- [14]. Revelli JF, Phillips WA. J. Solid State Chemistry. 1974; 9: 176-186
- [15]. Hayashi K, Tanico Y, Kawachi K, Nakata Y, Inoue K, Maeda NJ. Alloys and Compounds. 2007; 442: 117-118
- [16]. Ali SI, Mondal S, Prathapa SJ, Van Smaalen S, Zorb S, Harbrecht B. Z. Anorg. Allg. Chem. 2012; 638: 2625-2631. See also Ali SI. PhD Thesis "Synthesis, Superstructure, Vacancy-Ordering of Intercalated Transition Metal Di-chalcogenides", Beirut University (Lebanon) 2014.
- [17]. Grima-Gallardo P, Méndez L, Delgado GE, Cabrera H, Pérez-Cappé E, Zumeta-Dubé I, Rodríguez A, Aitken JA, Rai DP. Int. J. Exp. Spectroscopic. Tech. 2018; 3: 16-26.
- [18]. Grima-Gallardo P, Izarra O, Méndez L, Torres S, Quintero M, Cabrera H, Pérez-Cappé E, Zumeta-Dubé I, Rodríguez A, Aitken JA, Rai DP. Journal of Alloys and Compounds. 2018; 747: 176-188.
- [19]. Grima-Gallardo P, Muñoz M, Durán S, Delgado GE, Pérez-Cappé E, Aitken JA, Senhri Journal of Multi-disciplinary Studies 2020; 5(1): 1-18.
- [20]. Boulton A, Louer DJ. Appl. Cryst. 2004; 37: 724-731.
- [21]. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html
- [22]. CRC Handbook of Chemistry and Physics. David R. Lide. 79th Edition, CRS Press, Boca Raton, Florida (1998).
- [23]. Grima-Gallardo P, Torres S, Quintero M, Nieves L, Moreno E, Delgado GE. Journal of Alloys and Compounds. 2015; 630: 146-150.
- [24]. Korzun BV, Fadzeyeva AA, Bente K, Schmitz W, Komnichan G. Phys. Stat. Sol. (b). 2005; 242:1581-1587.
- [25]. Zunger A. Appl. Phys. Lett. 1986; 50(3): 164-166.
- [26]. Wei SH, Ferreira LG, Zunger A. Phys. Rev. 1992; B45: 2533- 2536.
- [27]. VanVechten JA., "Ternary and Multinary Compounds", Materials Research Society, 1987, p. 423.
- [28]. Rincon C. Phys. Rev. 1992; B45: 12716.
- [29]. Grima-Gallardo P, Phys. Status Solidi (a). 1992; 134: 119-125.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES.



PEDRO GRIMA GALLARDO. Doctorat in Science des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). France. President of the Centro de Investigaciones de Astronomía (CIDA) and the Centro Nacional de Tecnologías Ópticas (CNTO), Mérida, Venezuela. Field of specialty: X-ray diffraction at high pressure and high temperature, Semiconductor alloys, Spintronics, Solar Cells.

ORCID: 0000-0003-4342-8069



EDUARDO LÁZARO PÉREZ CAPPÉ Doctor in Chemical Sciences from the Universidad de La Habana. Titular Researcher at the Universidad de La Habana. Specialist in Material Characterizations, Electrical and Electrochemical Properties, Nanotechnology, Thermal Properties.

ORCID: 0000-0001-7842-2770



GERZON E. DELGADO. Titular Professor, Departamento de Química, Universidad de Los Andes (ULA). His research focuses Materials Science, Solid State Physics and Chemistry, Structural Chemistry, Crystallography, Structural Studies in different materials using X-ray diffraction techniques in mono and polycrystalline samples.

ORCID: 0000-0003-3970-2387



JENNIFER A. AITKEN. Professor Bayer School of Natural and Environmental Sciences Chemistry & Biochemistry. Ph D. Michigan State University. Research: Solid-State Inorganic Materials Chemistry; New Diamond-like Semiconductors with novel Magnetic and Optical Properties; Diluted Magnetic Semiconductors; Development of a new class of Solid-State Compounds.

ORCID: 0000-0001-8281-5091



DIBYA P. RAI. Dr. Dibya Prakash Rai completed his MSc (2009) and received PhD in Physics, from Mizoram University, India in 2013 under the supervision of Professor R. K. Thapa. His research focuses on the theoretical investigation of electronic, magnetic and thermoelectric properties of Heussler Alloys using density functional theory (DFT). His research works also extended to 2D nanomaterials for energy storage and energy harvest.

ORCID: 0000-0002-3803-8923

MARCOS MUÑOZ-PINTO. Doctor in Materials Science, Universidad de Los Andes, Venezuela. Researcher and Physics teacher at Universidad Centro Occidental “Lisandro Alvarado” (UCLA). Field of research: Semiconductors, Semiconductor Alloys, phase diagrams.

ORCID: 0000-0002-1870-1150

SONIA DURÁN-PIÑA. Doctor in Materials Science, Universidad de Los Andes, Venezuela. Researcher and Physics teacher at Universidad Centro Occidental “Lisandro Alvarado” (UCLA). Field of research: Semiconductors, Semiconductor Alloys, phase diagrams.

ORCID: 0000-0003-4856-6946

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA DE ALEACIONES $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$

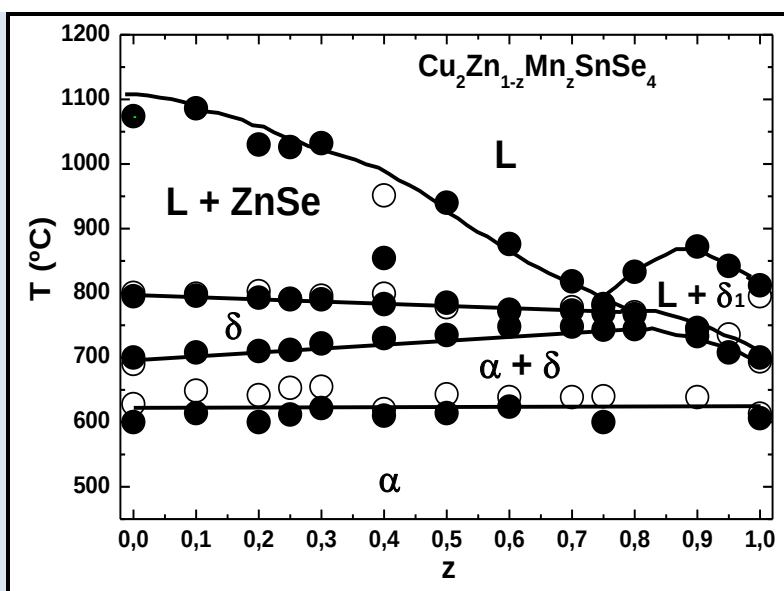
E. Moreno¹, M. Quintero¹, M. A. Villarreal^{1*}, E. Quintero¹, M. Morocoima¹, G. E. Delgado², J. Contreras²,
M. Chourio³

1: Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela

2: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

3: Laboratorio Magnetismo, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela

* e-mail: mavu@ula.ve
mavu8473@gmail.com



RESUMEN

Se reporta el estudio estructural y el diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Las muestras policristalinas se sintetizaron utilizando la técnica de fusión directa y recocido a partir de los elementos constituyentes. El análisis por difracción de rayos-X indica que el sistema cristaliza en la estructura tetragonal estannita con grupo espacial $I\bar{4}2m$. A partir de los puntos experimentales del análisis térmico diferencial (ATD) se construyó el diagrama de fases del sistema, el cual sugiere que la región entre 600 y 700 $^{\circ}\text{C}$ es bifásica coexistiendo las fases estannita y wurtz-estannita ($\alpha + \delta$). La descomposición peritética del sistema $\delta \rightarrow (L + \text{ZnSe})$ en la región entre $z = 0$ y $z \sim 0,80$ ocurre a ~ 800 $^{\circ}\text{C}$; para $z > 0,80$ la temperatura peritética disminuye hasta ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ a $z = 1,0$. La transición de líquido L a $(L + \text{ZnSe})$, está dada por la línea frontera entre 1075 $^{\circ}\text{C}$ a $z = 0$ y ~ 770 $^{\circ}\text{C}$ a $z \sim 0,80$. La región del diagrama por debajo de los 600 $^{\circ}\text{C}$ corresponde a la aparición de la fase tetragonal estannita, como lo indica el estudio por difracción de rayos-X a temperatura ambiente.

Palabras Claves: Materiales Semiconductores Magnéticos, Difracción de rayos-X en muestras policristalinas, Análisis Térmico Diferencial, Diagrama de Fases.

STRUCTURAL STUDY AND PHASE DIAGRAM OF THE ALLOY SYSTEM $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$

ABSTRACT

The structural study and phase diagram of the alloy system $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ are reported. Polycrystalline samples were synthesized using the direct fusion and annealing technique from the constituent elements. X-ray diffraction analysis indicates that system crystallizes in the tetragonal stannite structure with a possible $I\bar{4}2m$ space group. From differential thermic analysis (DTA) experiment the phase diagram was constructed for alloy system, which suggests that the region between 600 and 700 °C is biphasic coexisting stannite and wurtz-stannite phases ($\alpha+\delta$). The peritectic decomposition of the system $\delta \rightarrow (\text{L}+\text{ZnSe})$ in the region between $z = 0$ and $z \sim 0.80$ occurs at ~ 800 °C, for $z > 0.80$ the peritectic temperature decreases to ~ 700 °C with $z = 1.0$. The transition of liquid L to $(\text{L}+\text{ZnSe})$ is given by the boundary line between 1075 °C with $z = 0$ and ~ 770 °C with $z \sim 0.80$. The region of the diagram below 600 °C corresponds to the appearance of the tetragonal stannite phase, as it indicated by the X-ray diffraction study at room temperature.

Keywords: *Magnetic Semiconductors Materials, Powder X-ray Diffraction, Differential Thermic Analysis, Phase Diagram.*

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los Materiales Semiconductores Magnéticos (MSM) es de gran interés debido a la forma en la cual el comportamiento magnético asociado con el ion magnético puede modificar y complementar las propiedades semiconductoras [1,2]. Los MSM han recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y magnéticos. Mediante el uso de aleaciones, las propiedades de los MSM se pueden modificar variando la composición para adaptarse con precisión a los requerimientos específicos. Los materiales más estudiados han sido las aleaciones semiconductoras semimagnéticas obtenidas de los compuestos semiconductores II-VI de coordinación tetraédrica, reemplazando una fracción de los cationes del grupo II por el ion magnético Mn^{+2} , originando aleaciones que muestran un comportamiento tipo vidrio de espín (spin-glass), efectos magnético-ópticos muy grandes, polarones magnéticos enlazados, entre otros [1-3].

El sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$ pertenece a la familia $I_2-II-IV-VI_4$, que envuelven aleaciones semiconductoras magnéticas (ASMs), producidas a partir de la sustitución de átomos no magnéticos de Zn^{+2} por iones magnéticos Mn^{+2} . Los compuestos extremos de este sistema de ASMs: el $Cu_2ZnSnSe_4$ ($z = 0$) y el $Cu_2MnSnSe_4$ ($z = 1$), presentan la misma estructura cristalina (tetragonal) y parámetros de celda que no difieren en más del 5%, por lo que se espera que exista solubilidad total en todo el rango de composición z . Además, se espera que los parámetros de celda y las propiedades y magnéticas varíen de forma controlada con la composición z .

El diagrama de composición del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$ se puede representar mediante una pirámide regular donde sus vértices están ocupados por los compuestos binarios Cu_2Se , $ZnSe$, $MnSe$ y $SnSe_2$. Por lo tanto, los materiales del sistema de aleaciones bajo estudio se encuentran ubicados en la línea definida (en rojo) dentro del volumen de la pirámide mostrada en la Figura 1.

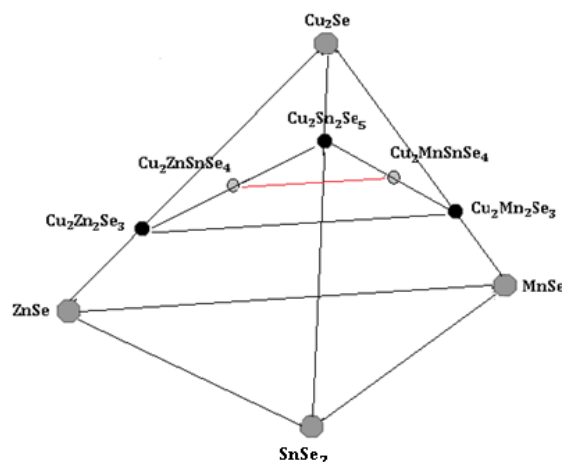


Figura 1. Diagrama de composición para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

La estructura cristalina de diversos compuestos de esta familia $I_2-II-IV-VI_4$ han sido reportadas por diferentes autores [1,4-7] encontrando que existen cuatro tipos de estructura con coordinación tetraédrica: (i) la tetragonal estannita o kesterita, basadas en la blenda de zinc, con grupos espaciales $I\bar{4}2m$ (N° 121) e $I\bar{4}$ (N° 82) respectivamente (ii) una superestructura ortorrómbica derivada de la wurcita, conocida como wurtz-estannita con grupo espacial $Pmn2_1$ (iii) un tipo de estructura desconocida basada en una simetría tetragonal, ortorrómbica o monoclinica, ligeramente deformada y (iv) una estructura ortorrómbica con probable grupo espacial $Imm2$. También han sido estudiados los parámetros de celda y los diagramas de fase para los sistemas de aleaciones $Cu_2II_{1-z}M_zIVSe_4$ con II: Cd o Zn, M: Mn o Fe y VI: Ge o Sn [8-11], en los que se reporta un estudio cristalográfico en todo el rango de composición z , y encontrando que existe solubilidad en todo el sistema.

Respecto a la estructura cristalina y transición de fase de los compuestos extremos del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$, se encontró que el compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$ cristaliza en una estructura tetragonal estannita con parámetros de celda $a = 5.6882 \text{ \AA}$ y $c = 11.3378 \text{ \AA}$ [7], y funde incongruentemente mostrando una transición cercana a $1078 \text{ }^\circ\text{C}$ [6], mientras que el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ cristaliza en una estructura tetragonal estannita con parámetros de celda $a = 5.7362(4) \text{ \AA}$ y $c = 11.4007(7) \text{ \AA}$ [8], y funde incongruentemente mostrando dos transiciones cercanas a $606 \text{ }^\circ\text{C}$ y 700

°C [11]. Con el fin de determinar los parámetros de celda y el diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ presentamos un estudio por difracción de rayos-X en muestras policristalinas y un análisis de los termogramas de las muestras, para diferentes concentraciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las muestras del sistema fueron sintetizadas utilizando la técnica de fusión directa y recocido a partir de los elementos constituyentes. En cada caso, los componentes de 1g de muestra se sellaron al vacío en una pequeña ampolla de cuarzo, luego se fundieron juntos lentamente desde temperatura ambiente hasta 200 °C por un día, y se llevó hasta 230 °C durante otro día. Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 1150 °C, durante aproximadamente 2 h, agitando suavemente la capsula mediante un motor de paso para garantizar una buena mezcla de los elementos constituyentes. Luego, se disminuyó la temperatura muy lentamente hasta la temperatura de recocido 500 °C, permaneciendo por un lapso de 30 días. Finalmente, se enfriaron lentamente a temperatura ambiente a razón de 2 °C/h. Las muestras resultantes se investigaron mediante difracción de rayos-X en polvo, utilizando: un difractómetro Siemens Rigaku modelo D/MAX IIIB equipado con un tubo de rayos X (radiación CuK_α , $\lambda = 1.5406$ Å; 40 KV, 30 mA) para $z = 0$ y un difractómetro Siemens D5005 equipado con un tubo de rayos X (radiación CuK_α , $\lambda = 1.5418$ Å; 40 KV, 25 mA) para las muestras restantes, utilizando un monocromador de grafito de haz secundario. Las muestras se escanearon de 5° a 70° ($z = 0$) y de 5° a 100° en 2θ , con un intervalo de pasos de 0.02° (2θ) y un tiempo de conteo de 10 s/paso. Los patrones de difracción de rayos X, obtenidos para cada muestra, se indizaron con el programa DICVOL [12] y se estimaron los valores de los parámetros de celda iniciales. Los valores de los parámetros resultantes se refinaron utilizando el programa NBS'AIDS [13]. Las temperaturas de transición de fase fueron obtenidas de las medidas del análisis térmico diferencial (ATD) en el rango de temperatura entre 20 y 1100 °C, usando un instrumento Perkin-Elmer DTA-7 siendo el oro el material tomado como referencia. La carga fue de 100 mg de masa por muestra de aleación en polvo.

El error en la temperatura es de aproximadamente ± 10 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ con concentraciones $z = 0; 0,25; 0,50$ y $0,70$. También fueron obtenidos (no mostrados en la Figura 2) los patrones de difracción para las concentraciones $z = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,55; 0,60; 0,80; 0,90; 0,95$ y $1,0$. Los patrones de difracción de rayos-X fueron indexados usando el programa DICVOL, estimándose los valores de los parámetros de celda para cada concentración z . Del análisis de las ausencias sistemáticas, los índices hkl cumplen con las reglas de selección siguientes: $hkl: h + k + l = 2n$, $h0l: h + l = 2n$, $hk0: h + k = 2n$, $hhl: l = 2n$, $h00: h = 2n$, $00l: l = 2n$, $hh0: h = 2n$, donde n es un entero; que son las requeridas para un material con estructura tetragonal estannita con posible grupo espacial ***I42m***. Estas ausencias concuerdan con las estructuras cristalinas reportadas para ambos extremos del sistema de aleaciones [7,8].

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de las concentraciones estudiadas del sistema de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Se observa que las intensidades de las líneas debidas al ordenamiento de los cationes en la estructura tetragonal (líneas de orden, como por ejemplo la 101 y la 103) permanecen aproximadamente constantes. Esto se debe a que los factores atómicos de dispersión del Zn y del Mn son similares, $f_{\text{Zn}} \approx f_{\text{Mn}}$, pero diferentes al del Sn, $f_{\text{Zn}} \approx f_{\text{Mn}} < f_{\text{Sn}}$. Así, al variar la concentración z , las nubes electrónicas del Zn y el Mn se mantienen muy parecidas y siempre diferentes a la del Sn.

En la Figura 4 se presenta la variación del desdoblamiento ($2\theta_{008} - 2\theta_{400}$) en función de la concentración z . Se observa que este desdoblamiento decrece ligeramente desde $z = 0$ hasta $z = 0,50$ y por encima de esta concentración aumenta linealmente hasta $z = 1,0$. Esto puede ser debido a la rapidez del incremento del tamaño atómico que se espera al aumentar z , producto de la mayor diferencia entre los factores de dispersión atómica del par Zn-Sn con respecto al par Mn-Sn.

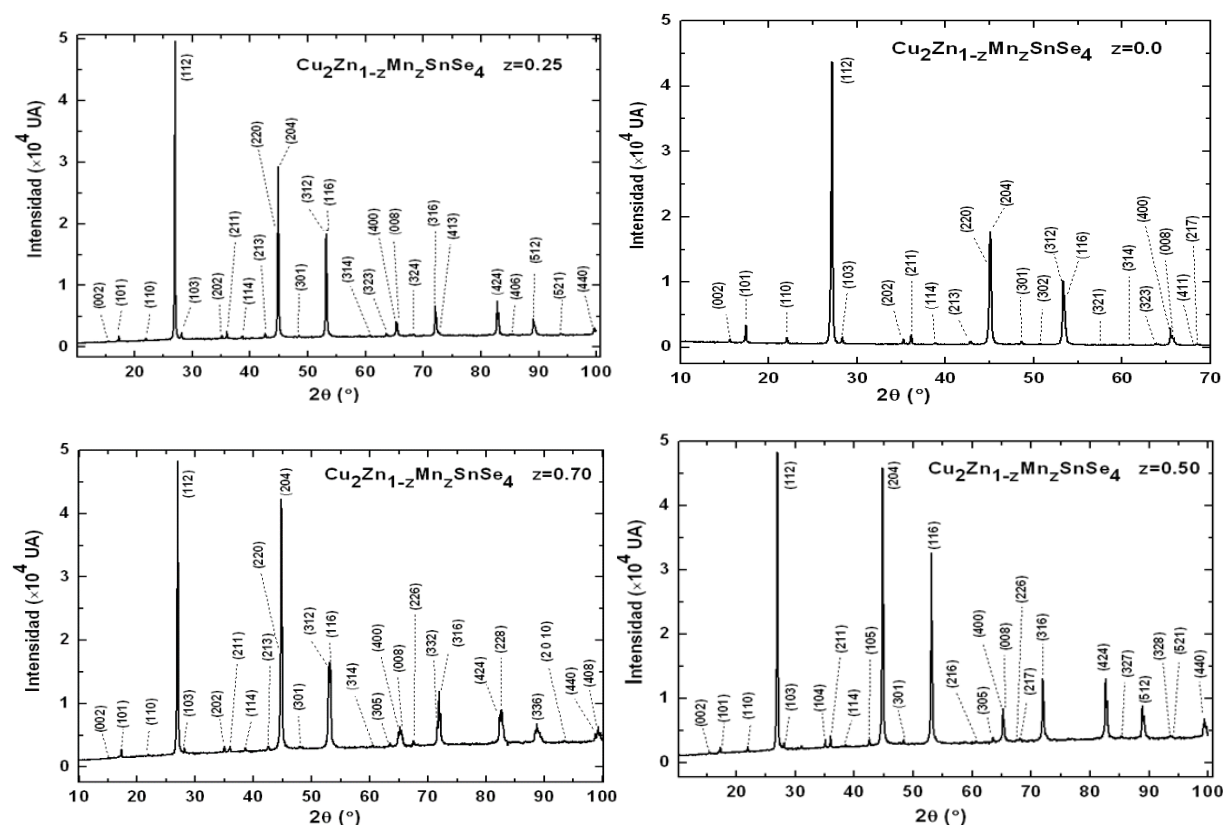


Figura 2. Difractogramas de rayos-X para $z = 0; 0,25; 0,50$ y $0,70$, se indican los índices de Miller.

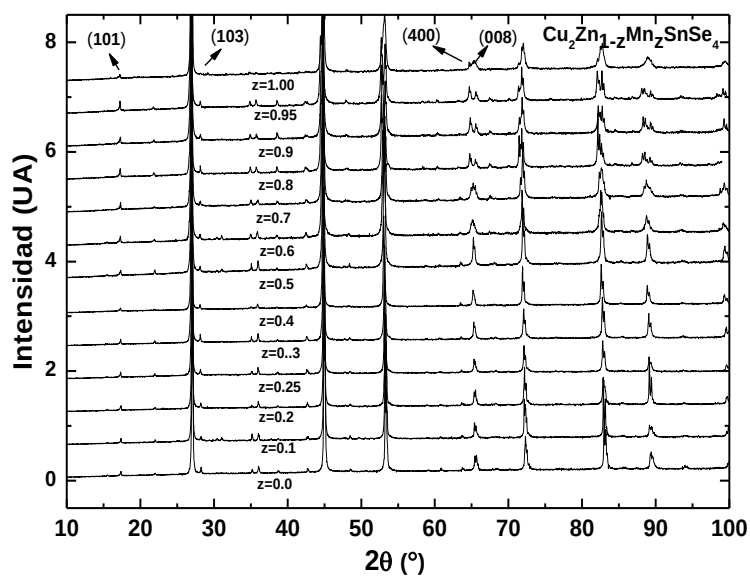


Figura 3. Patrones de difracción del sistema de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

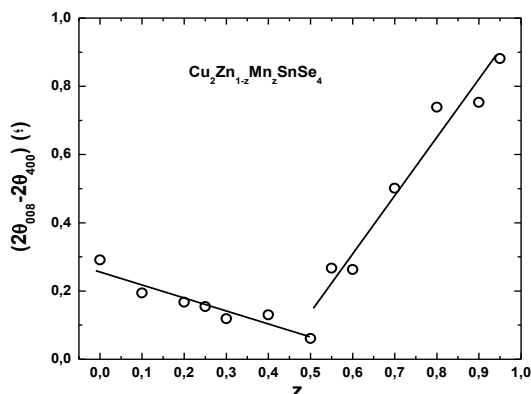


Figura 4. Variación del desdoblamiento ($2\theta_{008}-2\theta_{400}$) con la concentración z .

Los valores de los parámetros cristalográficos a y c se estimaron y refinaron como se indicó en la sección anterior. Los valores resultantes de a , c y c/a del cristal tetragonal para este sistema de aleaciones se muestran en las Figuras 5, 6 y 7, respectivamente. Se observa que los valores de a aumentan con la concentración z , el cual puede relacionarse con los tamaños atómicos de los cationes aliados. En este sistema con Zn y Mn, el tamaño atómico del Zn es menor que el del Mn, lo que explica el incremento del parámetro a al aumentar la concentración del Mn. La no linealidad del parámetro de celda a en función de z podría relacionarse con el incremento de la atracción electrostática que ocurre entre el núcleo y los electrones de valencia, que hace que el radio atómico disminuya a medida que z disminuye. De la Figura 5 se observa, en una primera aproximación, que los valores de a en la región entre $z = 0$ y $z = 0,5$ aumentan ligeramente respecto a la región entre $z = 0,5$ y $z = 1,0$.

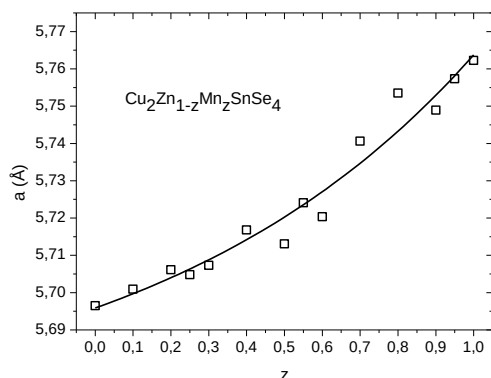


Figura 5. Variación del parámetro de celda a con la concentración z .

En la primera región ($z = 0$ a $z = 0,5$) los valores de c y c/a aumentan (dentro de los límites de los errores experimentales) linealmente con z , mientras que en la segunda región ($z = 0,5$ y $z = 1,0$) estos parámetros decrecen en forma lineal con z . La distorsión tetragonal a lo largo del eje c , $\Delta = 2-c/a$, en función de z , se comporta de forma opuesta a c/a . Esto es, disminuye en la primera región y aumenta en la segunda, lo que indica que está de acuerdo con la disminución de la variación del desdoblamiento ($2\theta_{008}-2\theta_{400}$) observada en la primera región; así como el subsiguiente aumento en la segunda región (Figura 4).

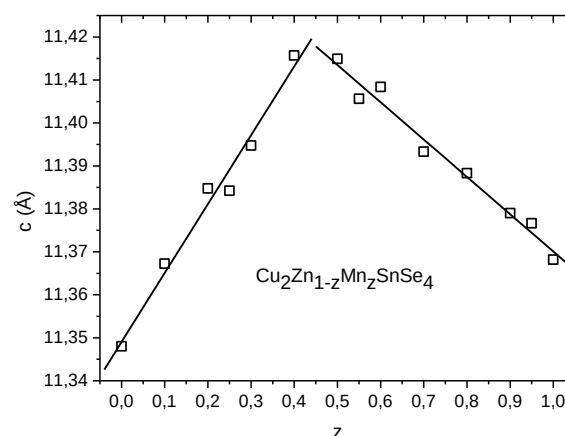


Figura 6. Variación del parámetro de celda c con la concentración z .

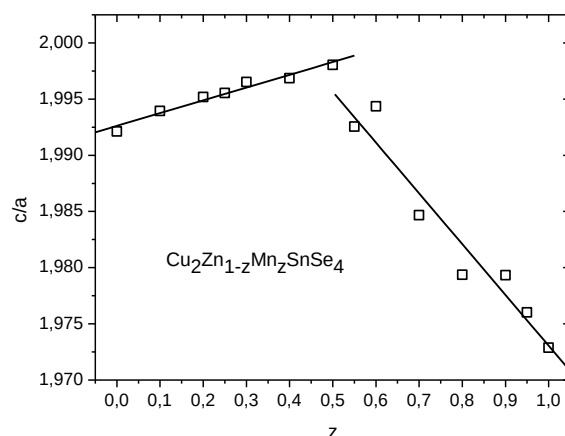


Figura 7. Variación del cociente c/a con la concentración z .

En la Figura 8 se muestra la variación del volumen V con la composición z . Se observa un aumento lineal, aun cuando se presenta una disminución del parámetro de celda c desde $z = 0,5$ hasta $z = 1,0$, lo

cual es compensada con el aumento del parámetro de celda a en esa región.

En las Figuras 9 y 10 se presentan los termogramas de calentamiento y enfriamiento para los compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, respectivamente, que son el punto inicial y final del sistema de aleaciones bajo estudio. De la Figura 9 se observa que en la curva endotérmica (proceso de calentamiento) ocurren tres transiciones a aproximadamente 628, 700 y 800 °C, mientras que en la curva exotérmica (proceso de enfriamiento) se detectan cuatro transformaciones a aproximadamente 1075, 802, 700 y 600 °C. Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por Dudchak y Piskach [14] quienes reportan para este compuesto una fusión incongruente y tres transiciones a 1075, 778 y 619 °C; y con el de Matsushita *et al.* [6] quienes reportan un punto de fusión a 805 °C.

Por lo tanto, las transiciones observadas a 800 y 1075 °C pueden relacionarse a la aparición de $(\text{L}+\text{ZnSe})$ y a la transformación al estado líquido $(\text{L}+\text{ZnSe}) \rightarrow \text{L}$, respectivamente. La temperatura de fusión reportada por Matsushita se puede relacionar con la aparición de $(\text{L}+\text{ZnSe})$, mientras que la transición a 700 °C, no detectada por Dudchak y Piskach, se puede relacionar con la existencia de una región trifásica conformada por $(\text{L}+\delta+\text{ZnSe})$ cuyas fronteras son $(\text{L}+\text{ZnSe})$ por encima de los 800 °C y $(\text{L}+\delta)$ por debajo de los 700 °C, siendo δ la fase ortorrómbica wurtz-estannita. La transición observada cerca de 600 °C se relaciona a la aparición de la fase tetragonal estannita α mostrada en los resultados de difracción de rayos-X a temperatura ambiente.

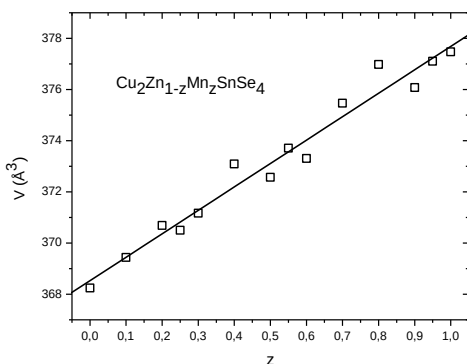


Figura 8. Variación del volumen V con la composición z para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

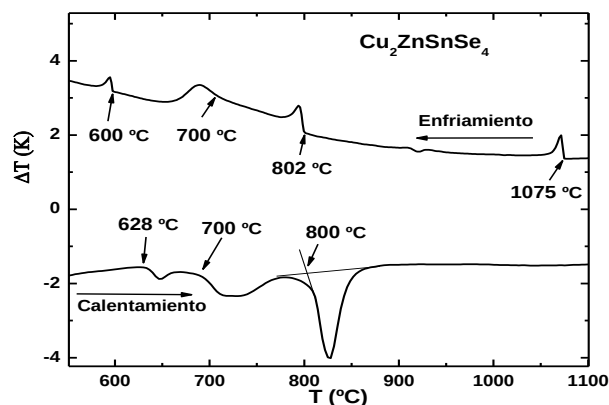


Figura 9. Termogramas para los procesos de calentamiento y enfriamiento del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

De la Figura 10 se observa que, en el proceso de calentamiento, ocurren tres transiciones a aproximadamente 613, 700 y 795 °C. En la curva de enfriamiento se observan también tres transformaciones a 810, 700 y 606 °C. En este caso, los resultados sugieren que el tipo de fusión del $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ es posiblemente incongruente, ocurriendo la descomposición peritética ($\delta \rightarrow \text{L} + \delta_1$) a 700 °C y la transición al estado líquido L ($\text{L} + \delta_1 \rightarrow \text{L}$) cerca de 795-810 °C. Además, es probable que las fases δ y δ_1 correspondan a las modificaciones que ocurren a temperaturas altas sugeridas en trabajos para compuestos similares [15-16]. Los resultados de rayos-X a temperatura ambiente mostraron que la estructura es tetragonal estannita α la cual se mantiene por debajo de 613 °C, ya que en este rango no se observa ninguna transición.

Se obtuvieron resultados de ATD similares para las aleaciones del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$, y los resultados se muestran en la Figura 11, donde las transiciones observadas en los procesos de calentamiento y enfriamiento se indican por separado. Como es usual en la postulación de los diagramas de fases, las fronteras entre las diferentes regiones son sugeridas a partir de los puntos experimentales de ATD. Estas fronteras son representadas por las líneas sólidas trazadas sobre esos puntos en la Figura 11. De la figura se puede apreciar la presencia de líquido L por encima de aproximadamente 800 °C. De manera que, con la finalidad de descartar la posible presencia de líquido L a temperaturas inferiores a los 800 °C en el diagrama de fases, se procedió a utilizar la

técnica de metalografía. Se seleccionaron pequeños trozos de las muestras $z = 0; 0,10; 0,30; 0,75; 0,90$ y $1,0$, y se detallaron las formas de estas con un microscopio simple. Seguidamente, las diferentes muestras fueron encapsuladas al vacío y recocidas a $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas. Posteriormente, se procedió a reexaminar la forma de cada pedazo de muestra, y efectivamente no se observaron trazas de la fase líquida L en las muestras utilizadas. Tal como se indicó, este resultado sugiere que la región del diagrama entre aproximadamente 600 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ es bifásica coexistiendo las fases $(\alpha+\delta)$. La descomposición peritética del sistema $\delta \rightarrow (L+\text{ZnSe})$ en la región entre $z = 0$ y $z \sim 0,80$ ocurre a aproximadamente $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, para $z > 0,80$ la temperatura peritética disminuye hasta aproximadamente $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z = 1,0$. El principio de la cristalización del ZnSe , es decir la transición de líquido L a $(L+\text{ZnSe})$, está dada por la línea frontera entre $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z = 0$ y $\sim 770\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z \sim 0,80$. La presencia del ZnSe a temperaturas altas no debe sorprender ya que este compuesto binario pertenece al diagrama de composición. Se sugiere que, a temperaturas altas, en la región entre $z \sim 0,80$ y $z = 1,0$ coexiste $(L+\delta_1)$, donde δ_1 corresponde a la fase que ocurre a temperaturas altas reportados en trabajos para materiales similares [15-16]. La región del diagrama por debajo de los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde claramente a la aparición de la fase tetragonal estannita α mostrada por los rayos-X a temperatura ambiente.

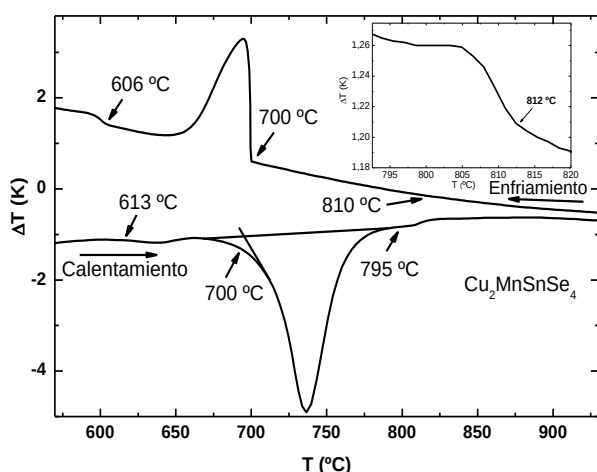


Figura 10. Termogramas para los procesos de calentamiento y enfriamiento del $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$.

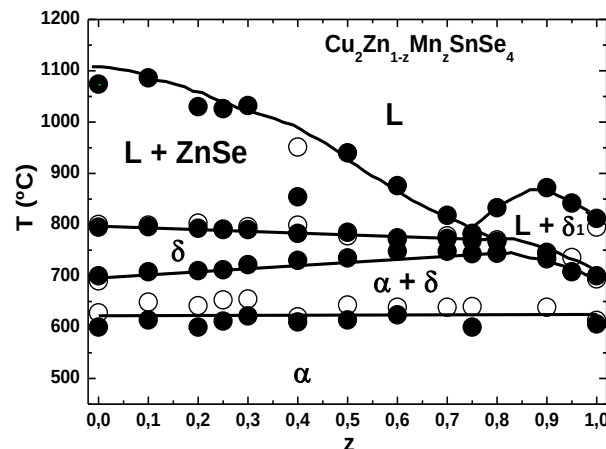


Figura 11. Diagrama de fases $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Círculos abiertos (O): curva de calentamiento. Círculos rellenos (●): curva de enfriamiento. Líneas sólidas: fronteras entre fases obtenidas a partir de los ATD.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de difracción de rayos-X en muestras policristalinas, a temperatura ambiente, indican que el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ cristaliza en la estructura tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$). El parámetro de celda a en función de la concentración no sigue un comportamiento lineal, el parámetro de celda c y el cociente c/a muestran un aumento lineal desde $z = 0$ hasta $z = 0,5$ y luego disminuyen linealmente hasta $z = 1,0$. Sin embargo, estas variaciones se ven compensadas en el volumen de celda unidad el cual aumenta linealmente con el aumento de Mn en el sistema de aleaciones. De los resultados experimentales de ATD se concluye que el sistema funde de manera incongruente, mostrando las fases α y δ , así como la descomposición peritética del ZnSe a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes, a través del proyecto No. NURR-C-497-08-05-B y el FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Shapira, E.J. McNiff Jr., N.F. Oliveira Jr., E.D. Honig, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B 37(1988) 411.
- [2] J.K. Furdyna, J. Kossut, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals, Vol.25, Academic Press, New York, 1988 (Chapter 1).

- [3] G.H. McCabe, T. Fries, M.T. Liu, Y. Shapira, L.R. Ram-Moham, R. Kershaw, A. Wold. C. Fau, M. Averous, E.J. McNiff Jr., Phys. Rev. B 56 (1997) 6673.
- [4] W. Shafer, R. Nitsche, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 645.
- [5] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez-Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.M. Lamarche, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 2263.
- [6] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, J. Cryst. Growth 208 (2000) 416-422.
- [7] I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, O.V. Marchuk, J. Alloys Compd. 340 (2002) 141-145.
- [8] V.P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, Phys. Stat. Sol. (a) 203 (2006) 459.
- [9] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G.E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A.E. Mora, J.M. Briceño, J.L. Fernandez, J. Alloys Compd. 432 (2007) 142.
- [10] D. Caldera, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, N. Merchan, E. Moreno, P. Bocaranda, G.E. Delgado, A.E. Mora, J.M. Briceño, J.L. Fernandez, J. Alloys Compd. 457 (2008) 221.
- [11] E. Moreno, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, G.E. Delgado, J.E. Contreras, A.E. Mora, J.M. Briceño, R. Ávila-Godoy, J.L. Fernandez, J.A. Henao, M.A. Macias, J. Alloys Compd. 486 (2009) 212-218.
- [12] A. Boulton, D. Löser, J. Appl. Cryst. 37 (2004) 724-731.
- [13] A.D. Mighell, C.R. Hubbard, J.K. Stalick, NBS*AIDS83: Tech note1141, 1981.
- [14] I.V. Dudchak, L.V. Piskach, J. Alloys Compd. 351 (2003) 145-150.
- [15] L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Compd. 347 (2002) 193-197.
- [16] O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, L.V. Piskach, J. Alloys Compd. 329 (2001) 202-207.

7. MINIBIOGRAFIA DE AUTORES



MANUEL A. VILLARREAL se tituló en Física y obtuvo los grados de Magister Scientiae y Doctor en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, por la Universidad de Los Andes (Venezuela) en 2011. Profesor Titular, Núcleo Rafael Rangel, Universidad de Los Andes. Investigador Invitado del Centro de Estudios en Semiconductores (CES-ULA) e Investigador del Centro Regional de Investigaciones en Ciencias, su Enseñanza y Filosofía (CRINCEF-ULA). Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas; la enseñanza de la Física y la didáctica de las Ciencias Naturales. (ORCID: 0000-0002-3863-4856) (LATTES.CNPQ.BR/2044502780674320)



EKADINK MORENO se tituló en Física y obtuvo el grado de Doctor en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, por la Universidad de Los Andes (Venezuela) en 2013. Profesor Agregado, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, e Investigador del Centro de Estudios en Semiconductores (CES-ULA). Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, síntesis, caracterización, diagramas de fases y propiedades magnéticas.



MIGUEL QUINTERO se tituló en Física por la Universidad de Los Andes y obtuvo el grado de Doctor en Física (PhD) por la Universidad de Ottawa, Canadá en 1985. Profesor Titular (Jubilado), Departamento de Física, Universidad de Los Andes, e Investigador del Centro de Estudios en Semiconductores (CES-ULA). Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, síntesis, caracterización, diagramas de fases, propiedades térmicas, eléctricas, ópticas y magnéticas.



EUGENIO QUINTERO se tituló en Física y obtuvo los grados de Magister y Doctor en Física de la Materia Condensada por la Universidad de Los Andes (Venezuela) en 2005. Profesor Titular, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, e Investigador del Centro de Estudios en Semiconductores (CES-ULA) Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, síntesis, caracterización, diagramas de fases, propiedades ópticas y magnéticas. (ORCID: 0000-0002-3495-4078)



MANUEL MOROCOIMA se tituló en Física y obtuvo los grados de Magister Scientiae y Doctor en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, por la Universidad de Los Andes (Venezuela) en 2005. Profesor Titular, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, e Investigador del Centro de Estudios en Semiconductores (CES-ULA) Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, síntesis, caracterización, diagramas de fases, propiedades ópticas y magnéticas. (ORCID: 0000-0003-3571-5906)

MYRIAM CHOURIO Profesora Titular, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, e Investigadora del Grupo de Magnetismo en Sólidos. Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, síntesis, caracterización y propiedades magnéticas.



JINES CONTRERAS se tituló en Química y obtuvo el grado de Magister Scientiae en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, por la Universidad de Los Andes (Venezuela) en 2005. Profesor Agregado, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, e Investigador del Laboratorio de Cristalografía. Su investigación se enfoca en la síntesis y estudio estructural de derivados metálicos de ácidos dicarboxílicos, con posibles formaciones de materiales micro y meso porosos.



GERZON E. DELGADO Profesor Titular, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Su investigación se enfoca en la Ciencia de Los Materiales; Química y Física del Estado Sólido; Química Estructural; Cristalografía; Estudio estructural de materiales de diferente naturaleza utilizando las técnicas de difracción de rayos-X en monocristales y muestras policristalinas. (ORCID: 0000-0003-3970-2387)

ESTUDIO PARAMETRICO Y CINETICO DE LA CONVERSION DE CONCENTRADOS DE GALENA-ANGLESITA A SULFATO DE PLOMO

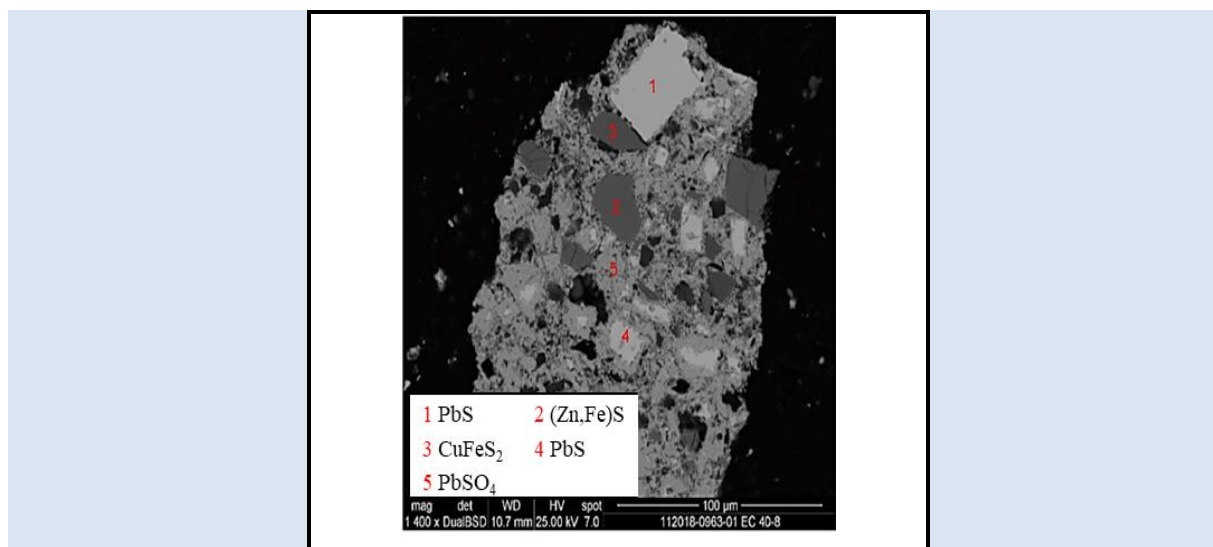
Eduardo J Cedillo S¹, Francisco R Carrillo P^{2*}, Ma. J Soria A², Catalina Pérez B¹, Isaías Almaquer G³,
Alejandro Reséndiz M³

1: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y González Lobo, Col. República, Saltillo, Coahuila, México

2: Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km 5, Monclova, Coahuila, México

3: CIDT-SEPSA Peñoles, Blvd. Laguna 3200, Col. Metalúrgica, Torreón Coahuila, México

*e-mail: raul.carrillo@uadec.edu.mx



RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio a escala laboratorio de la conversión hidrometalúrgica de un concentrado mixto de plomo de baja ley (19% Pb), formado por galena y anglesita. Para la conversión se evaluaron diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, sulfato férrico, la temperatura y el tiempo. El análisis de varianza indicó que la variable con mayor efecto en la conversión fue la temperatura. Los resultados mostraron una conversión de galena a sulfato mayor al 90% en un tiempo de una hora. La reacción sigue el modelo cinético de núcleo decreciente gobernada por un control mixto, teniendo un mayor énfasis la reacción química. Este trabajo también muestra que, una vez convertido el sulfuro (galena) a sulfato, este sulfato, al igual que la anglesita mineral, pueden ser fácilmente convertidos a carbonato (100% en una hora). Los resultados son interesantes en función de que muestran otra alternativa hidrometalúrgica para concentrados mixtos de plomo.

Palabras Claves: galena, anglesita, lixiviación, cinética, conversión.

PARAMETRIC AND KINETIC STUDY OF GALENA-ANGLESITA CONCENTRATES CONVERSION TO LEAD SULFATE

ABSTRACT

This paper presents a laboratory scale study of the hydrometallurgical conversion of a mixed low-grade lead concentrate (19% Pb) consisting of galena and anglesite. For the conversion, different concentrations of sulfuric acid and ferric sulfate, temperature and reaction time were evaluated. The analysis of variance indicated that the variable with the greatest effect on conversion was temperature. The results showed a conversion of galena to sulfate greater than 90% in 1 hr. The reaction follows the shrinking core model, where the reaction is limited by a mixed control, with a greater emphasis on the chemical reaction. This work also shows that once sulfide (galena) is converted to sulfate, and it can easily be converted to carbonate (100%, 1 hr), like the anglesite. The results are interesting because show another hydrometallurgical alternative for mixed lead concentrates.

Keywords: *galena, anglesite, leaching, kinetics, conversion.*

1. INTRODUCCIÓN

La galena (PbS) es el principal mineral utilizado para la obtención de plomo, siendo la vía pirometalúrgica la principal ruta empleada en el mundo [1]. Sin embargo, el creciente interés en la disminución del costo energético y la protección ambiental, han contribuido a buscar otras alternativas, entre ellas los procesos hidrometalúrgicos [2, 3]. Aunado a lo anterior, el proceso pirometalúrgico se torna ineficiente y más costoso cuando se tienen minerales o concentrados complejos, como pueden ser los mixtos de galena y anglesita (sulfuro y sulfato de plomo), o concentrados de baja ley, con altos contenidos de sulfuros de hierro, zinc y cobre [4, 5].

Varios estudios se han realizado para el tratamiento de la galena, ya sea para su disolución o conversión a especies más solubles. Respecto a la disolución directa de la galena, se han estudiado diferentes reactivos inorgánicos acompañados de reactivos oxidantes, como el ácido nítrico con nitrato férrico [6], ácido nítrico con peróxido de hidrógeno [7], peróxido de hidrógeno con cloruro de sodio [8], ácido clorhídrico con cloruro férrico o peróxido de hidrógeno [9, 10], cloruro de calcio [11] o ácido fluorosilícico con peróxido de hidrógeno [12]. También se han empleado reactivos alcalinos, como el hidróxido de sodio [13]. Por otra parte, se han utilizado reactivos orgánicos tales como EDTA [14], ácido acético con peróxido de hidrógeno [15] o metanosulfonato férrico [16]. Una vez disuelto el plomo, este puede ser recuperado por electrodeposición [17, 18].

La otra ruta hidrometalúrgica es la indirecta, en la cual la galena es convertida a sulfato de plomo utilizando ácido sulfúrico [19, 20] o a carbonato de plomo, usando soluciones de carbonato de sodio [21]. En el caso de la conversión a sulfato, este compuesto es luego tratado en soluciones de carbonato o hidróxido para transformarlo a carbonato o hidróxido de plomo, respectivamente. [22, 23]. El carbonato de plomo (llamado cerusita o hidrocerusita) es un compuesto más soluble, el cual se puede disolver en diferentes tipos de ácidos, según el tipo de solución y método de recuperación que se vaya a emplear [24]. También se ha explorado el ácido metanosulfónico (MSA) para la obtención de metanosulfonato de plomo alfa [25], a partir del cual se puede obtener el plomo por

electrodeposición [18].

Sin embargo, a pesar de las investigaciones mencionadas, aun no hay un proceso hidrometalúrgico que opere a escala industrial [26]. Por lo que es necesario seguir estudiando los diferentes aspectos que puedan hacer de esta vía una ruta técnica y económicamente atractiva.

En este contexto, el presente trabajo se centra en la conversión de la galena a sulfato de plomo por medio de ácido sulfúrico, estudiando el efecto de la concentración de los reactivos y la temperatura, así como la cinética de la conversión.

Adicionalmente se muestran algunos resultados preliminares de convertir del sulfato de plomo a carbonato y este disolverlo en ácido metanosulfónico, que indican que el proceso hidrometalúrgico puede ser atractivo para el procesamiento de concentrados mixtos y de baja ley.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para este trabajo de investigación se utilizó un concentrado mixto de baja ley de plomo (formado por galena y anglesita). Las muestras fueron analizadas por fluorescencia de rayos X (FRX, RIGAKU Primus II), por difracción de rayos X (DRX, Panaytical Empyrean) y microscopia electrónica de barrido (MEB, FEI Quanta 600). Con los análisis de estas técnicas se hizo una reconstrucción mineralógica para cuantificar las especies minerales presentes en la muestra.

Los experimentos de conversión de los concentrados de plomo se llevaron en un vaso de precipitado con un volumen de 3 litros y un 10% de sólidos. Se utilizó H_2SO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ grado reactivo (97%, Sigma Aldrich) a diferentes concentraciones, en tiempos de 1 hasta 4 horas de prueba, a diferentes temperaturas: 60, 70, 80 y 90 °C. Todas las pruebas se llevaron a cabo con agitación mecánica tipo propela a 400 rpm. En cada prueba se tomaron muestras de pulpa, las cuales fueron filtradas, separando la solución para su análisis. Los sólidos colectados en el filtro se lavaron con agua destilada, para luego ser secados por 24 horas a 110 °C. Las soluciones fueron analizadas por espectrometría de emisión óptica acoplado con plasma inducido (ICP, Perkin Elmer Optima 8300).

Los sólidos se analizaron por FRX y DRX. Los porcentajes de conversión de PbS a PbSO_4 se determinaron a partir de los balances de masa de

sólidos, tomando en cuenta los contenidos iniciales y finales de PbS. Los análisis químicos de los líquidos permitieron confirmar que tanto PbS como PbSO₄ no se disuelven en el medio acuoso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la composición química del concentrado de baja ley de plomo, en el cual se destacan los diferentes metales base (Pb, Zn, Cu) y hierro. Este concentrado proviene de una flotación masiva (bulk) de sulfuros, nombrándose concentrado de plomo de baja ley. Dicha tabla presenta también las principales especies minerales identificadas por DRX, y los contenidos de cada especie, determinados por reconstrucción mineralógica. Como se puede observar, el plomo viene presente en dos especies, galena (PbS) y anglesita (PbSO₄). Este concentrado presenta un alto contenido de pirita (FeS₂), seguido de esfalerita (ZnS) y calcopirita (CuFeS₂).

Tabla 1. Composición química (% en peso) y composición mineralógica (% en peso) de los concentrados de baja ley de plomo.

Composición química, %				
Pb	Fe	Zn	Cu	S
19.02	23.7	12.4	3.16	33.5
Especies mineralógicas, %				
PbS	PbSO ₄	FeS ₂	ZnS	CuFeS ₂
14	10	38	22	9

En la Figura 1 se presenta el difractograma de rayos X de la muestra antes y después de la sulfatación, indicándose solo las especies de interés (PbS y PbSO₄), para efectos comparativos. Se puede observar en la Figura 1a) la presencia de ambas especies minerales, destacándose la galena, por su cristalografía, cuyos planos son muy característicos. En la Figura. 1b) se observa la muestra después de la sulfatación, en la que los picos predominantes son del sulfato de plomo.

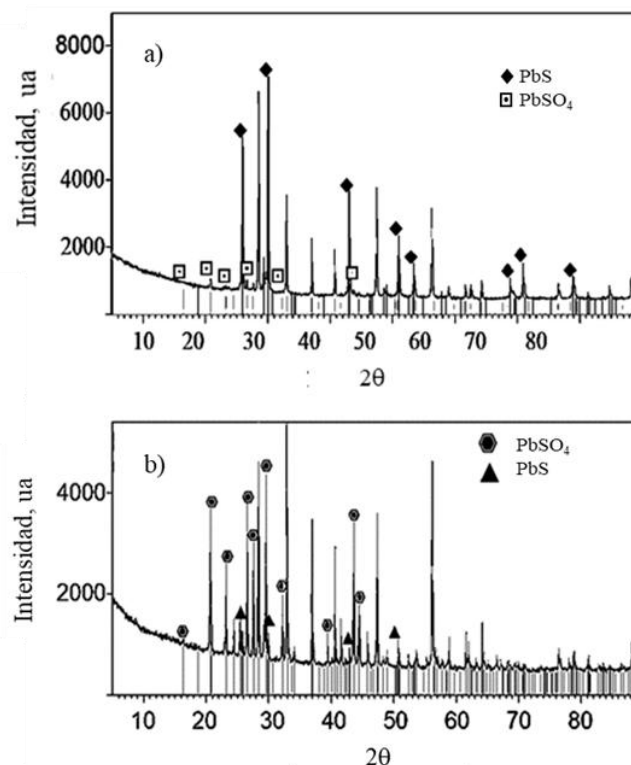
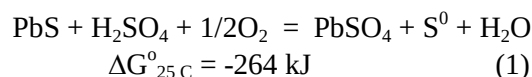


Figura 1. Difractograma de rayos X de una muestra a) antes y b) después de la sulfatación.

Como se mencionó, el concentrado se puso en contacto con soluciones H₂SO₄ y Fe₂(SO₄)₃ a diferentes concentraciones. Las reacciones que ocurren durante el proceso de sulfatación son las siguientes (los datos de energía libre de Gibbs fueron obtenidos del software HSC Chemistry 6 [27]):

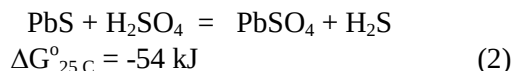
Sin presencia de sulfato férrico, y presencia de aire u oxígeno:



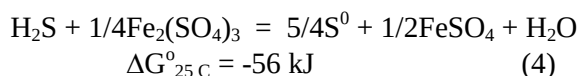
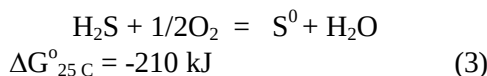
Cabe mencionar que es importante la presencia de oxígeno, o cualquier otro oxidante, para precisamente oxidar el azufre de la galena a azufre elemental. En este trabajo, no se adicionaron dichos gases; sin embargo, dado que las pruebas se llevaron a cabo en reactor abierto, se asume que la reacción puede ocurrir con el aire introducido del ambiente a la solución por efecto del vórtice de la agitación.

También es posible termodinámicamente la sulfatación del sulfuro solo con el ácido sulfúrico, sin presencia de oxígeno, para generar ácido

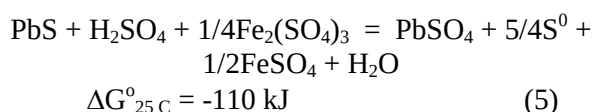
sulfhídrico, tal como lo indica la siguiente ecuación:



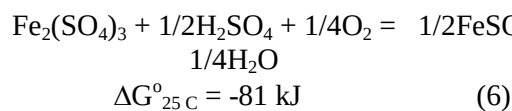
En un sistema abierto, el H_2S (acuoso) se oxida en presencia de oxígeno o sulfato férrico, para obtener azufre elemental:



Con presencia de sulfato férrico:



Las ecuaciones indican que, en un sistema abierto como el utilizado en este trabajo, el azufre de la galena se oxida a azufre elemental, el cual es estable bajo las condiciones de estudio. Al usar sulfato férrico, este se reduce a sulfato ferroso, el cual a su vez se oxida nuevamente a férrico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Las condiciones bajo las cuales es posible la conversión de sulfuro a galena están indicadas en el diagrama de distribución de especies de la Fig. 2 (usando el software Medusa [28]). Se puede observar que, en presencia del medio ácido oxidante, la especie estable es la del sulfato de plomo, en un rango de pH entre 3 y 6.5.

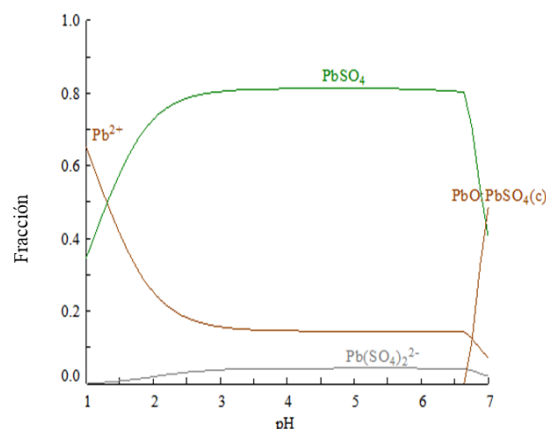


Figura 2. Diagrama de distribución de especies sistema Pb-S-H₂O [28].

En la Figura 3 se muestra el porcentaje de conversión de PbS a PbSO₄ con respecto al tiempo y para cada una de las variables analizadas: a) temperatura, b) concentración de sulfato férrico y c) concentración de ácido sulfúrico. La figura muestra que la conversión depende fuertemente de alguna de estas variables, o de su combinación, por lo que es posible obtener conversiones mayores a 90% en una hora.

Observando las curvas de cada una de las figuras se puede deducir de manera general que, por ejemplo, la máxima conversión se puede obtener usando 80 °C o 90 °C, independientemente de la concentración de sulfato férrico y ácido sulfúrico (Figura 3a). A menor temperatura, la conversión es significativamente menor. De igual manera, se observa que la conversión aumenta de manera importante en los primeros 60 minutos de la reacción, alcanzando un máximo después del cual, aun cuando pasen 2 y 3 horas, la conversión no se incrementa sustancialmente.

Estos resultados son validados por un análisis de varianza, representado en la Tabla 2, donde se corrobora que la temperatura es la variable con mayor impacto en el resultado de la conversión, seguido del tiempo, y que la concentración de ácido sulfúrico y de sulfato férrico, en las cantidades utilizadas en este trabajo, tienen un efecto aparentemente menos significativo.

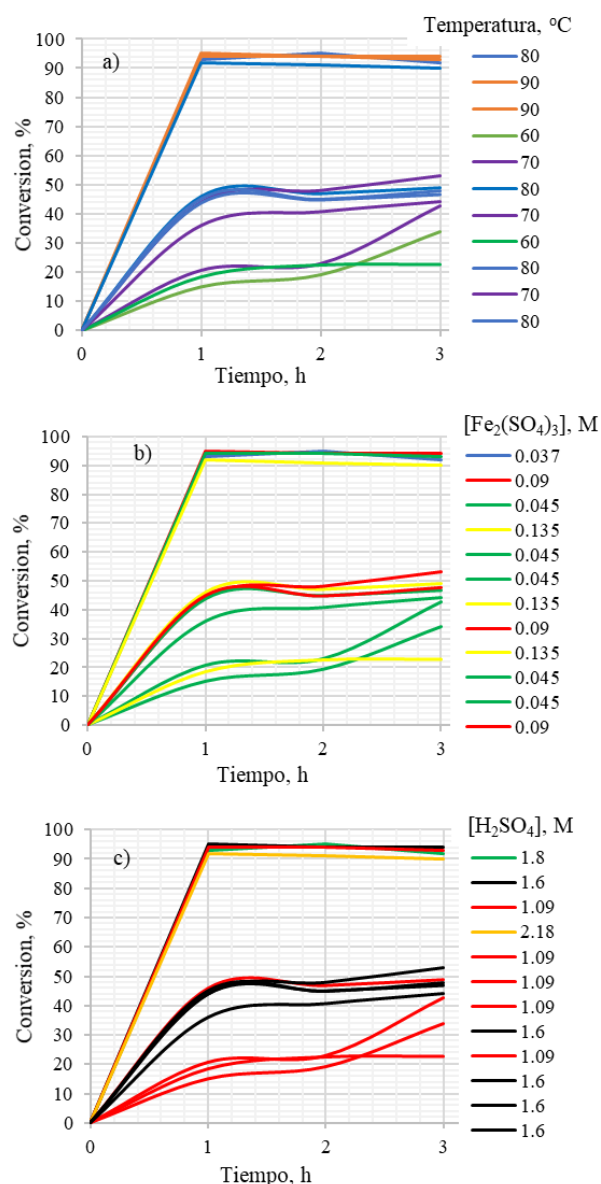


Figura 3. Efecto de a) la temperatura, b) la concentración de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y c) la concentración de H_2SO_4 en la conversión de especies.

Tabla 2. Análisis de varianza para las pruebas experimentales de conversión.

Variable	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de prob	$\alpha = 0.05$
H_2SO_4	1	157.0907	157.0907	3.98	0.0634	0.4658
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2	159.7561	79.87807	2.02	0.1648	0.3551
Temperatura	2	842.2614	421.1307	10.66	0.0011*	0.9706
Tiempo	2	288.9632	144.4816	3.66	0.0491*	0.5875
Suma	16	632.069	39.50431			
Total (Adj)	23	3436.749				
Total	24					

La Figura 4 muestra la gráfica de componentes o variables principales, la cual permite visualizar el efecto de cada una de las variables. Para esta gráfica, se utilizaron los resultados de la conversión obtenida a 1 hora. Se puede notar claramente en la Figura 4a) como al incrementar la temperatura, la conversión aumenta de manera lineal, desde 20% de conversión a 60 °C hasta casi 90% de conversión a 90 °C.

En la Figura 4b), se puede observar el efecto del sulfato férrico como agente oxidante en la conversión de especies. Al incrementar la concentración del oxidante, disminuye la conversión. Esto pudiera indicar que la reacción química pudiera proceder mediante el mecanismo mostrado en la ecuación 1, más que el de la ecuación 5. Por otra parte, pudiera también explicarse en función de la velocidad de reacción, el cual se aborda más adelante.

Finalmente la Figura 4c) muestra el efecto de la concentración del ácido sulfúrico, donde al incrementar la concentración de 1.2 a 2.2 M, la conversión aumenta de 50 a 90%. Esto es indicativo de que el mecanismo de reacción pueda estar dado por la reacción de sulfatación de la galena con el ácido, ecuación 1.

A partir de los datos de los análisis químicos obtenidos de la toma de muestras realizadas con respecto al tiempo, se calculó la fracción reaccionada, para evaluar la cinética de la reacción.

En la conversión de galena a sulfato de plomo se utilizó el modelo cinético de reacción heterogénea solido-líquido, conocido como modelo de núcleo sin reaccionar, llamado también de núcleo decreciente o que se encoje, SCM por sus siglas en inglés: *Shrinking Core Model*. Este modelo considera una partícula cuyo radio inicial es R_0 , y, por lo tanto, en volumen tiene una concentración dada por la masa de una cantidad indeterminada de partículas de un tamaño específico que van a reaccionar. Cuando dichas partículas se ponen en contacto con un reactivo, éstas empiezan a reaccionar en su superficie, ya sea disolviéndose o formando un nuevo compuesto, llamado producto de reacción, el cual forma una capa alrededor de un núcleo. Este núcleo va reaccionando en función del tiempo, por lo cual se va contrayendo a un

radio r . En un tiempo determinado, si se detiene la reacción, quedará sin reaccionar, con un radio final [29].

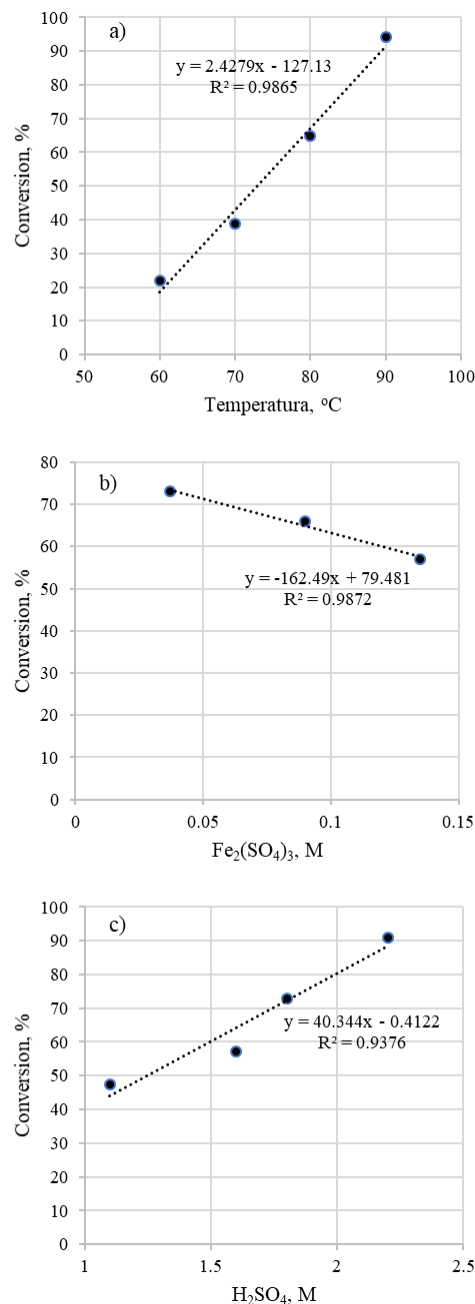


Figura 4. Grafica de componentes principales: a) temperatura, b) concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ y c) concentración de H_2SO_4 , en el porcentaje de conversión de galena a sulfato de plomo.

El modelo de núcleo decreciente es representado en la Figura 5. La reacción de conversión puede

estar gobernada o controlada por alguna de las dos etapas: la reacción química (Figura 5a) y la difusión a través de la capa del producto sólido formado (Figura 5b).

La figura muestra ambas etapas controlantes de la reacción y en ambos casos se observa que, en un tiempo inicial de reacción $t = 0$, la concentración del lixiviante en la superficie de la partícula es igual al del seno de la solución, llamada $L_0 = L_s$. En ese mismo tiempo inicial, se pueden considerar dos condiciones. Si se está midiendo la concentración del metal sin reaccionar o si se está midiendo la concentración del metal reaccionado, disuelto en la solución o medio acuoso. Generalmente, en hidrometalurgia se mide la concentración del metal que está en solución pero, en el caso de la conversión de la galena a sulfato, se mide la concentración de galena y de sulfato de plomo mediante una reconstrucción mineralógica a partir de los análisis del sólido por FRX y DRX. Y se revisa el líquido para determinar el plomo que pudiera haberse disuelto en el sólido; con estos datos se determina la fracción reaccionada, como se explicará más adelante.

Una condición importante es que la concentración de reactivos en la solución permanezca lo más constante posible, es decir, que haya un exceso suficiente para que no haya efecto de un gradiente de concentración sobre la velocidad de reacción [29]. Dicha condición se mantuvo aun en las pruebas experimentales cuyas condiciones de concentración de ácido sulfúrico y sulfato férrico fueron las más bajas.

Para el caso particular de la lixiviación del concentrado de plomo, se parte de que dicho concentrado está formado por galena, PbS. Este sulfuro reaccionará con el ácido sulfúrico y el sulfato férrico, de acuerdo con las reacciones presentadas en las ecuaciones 1 y 5, respectivamente.

Considerando la lixiviación de la galena, la fracción reaccionada o de conversión de galena a sulfato de plomo, a cualquier tiempo t y en un régimen controlado por reacción química, puede estar predicha por la siguiente ecuación:

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (7)$$

Donde x es la fracción reaccionada de PbS a

PbSO₄, y es calculada por la división de la concentración C de PbS en un tiempo t , entre la concentración inicial C_0 de PbS; en ambos casos, se resta la concentración de plomo que se haya encontrado en el líquido en cada tiempo t .

$$x = \frac{C}{C_0} \quad (8)$$

k es la constante de velocidad aparente, definida por:

$$k = \frac{k_s C_A}{R_o \rho} \quad (9)$$

Donde k_s es la constante de velocidad de reacción química, ρ es la densidad de la especie que reacciona, R_o es el radio de la partícula sin reaccionar y C_A es la concentración del reactivo en la solución.

Dicho cálculo se corroboró con la fracción obtenida de PbSO₄, usando la misma ecuación, pero donde ahora C es la concentración de PbSO₄ en un tiempo t , menos la inicial, entre la concentración inicial C_0 de PbSO₄. El balance obtenido con ambos cálculos coincide, confirmando que la reconstrucción mineralógica permite determinar adecuadamente la fracción reaccionada o los porcentajes de conversión.

En el caso del modelo controlado por difusión en la capa de producto (Figura 5b), la concentración de reactivo puede no ser constante en la zona de difusión (o del grosor de la capa), y puede depender de las características de esta, en este caso, la capa de PbSO₄ formado por la reacción del PbS con los reactivos (H₂SO₄ y Fe₂SO₄ acuosos), tal como se puede observar en las Figuras 6 y 7, las cuales muestran precisamente la formación de la capa de sulfato de plomo alrededor de las partículas de galena. En la Figura 6, obtenida de una muestra sulfatada por un tiempo de 120 min, se pueden observar los cristales de galena, además de otros sulfuros como marmatita y calcopirita, rodeados de sulfato de plomo. Esta especie de recubrimiento se observa porosa.

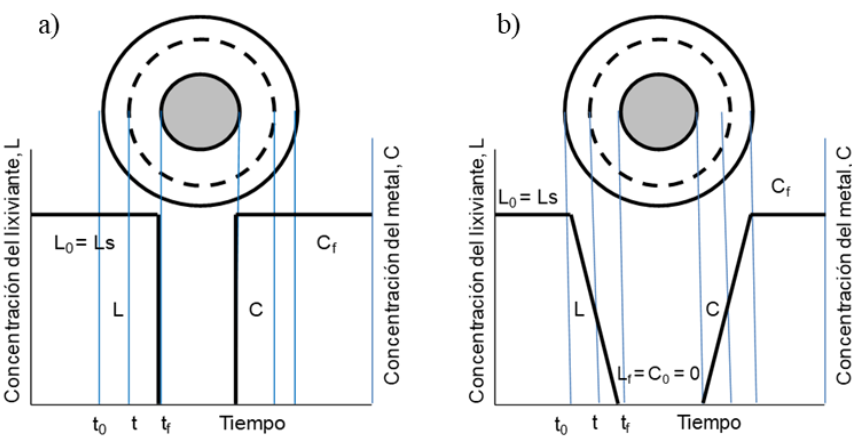
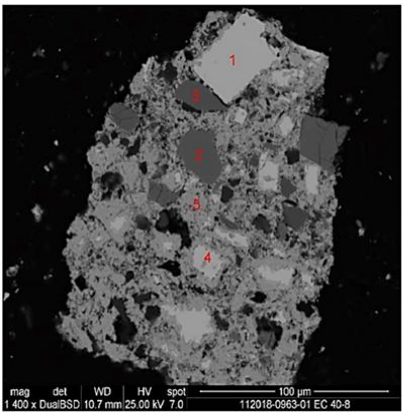


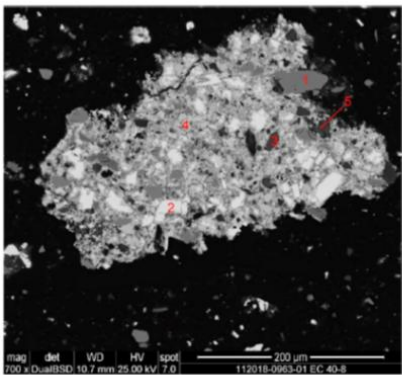
Figura 5. Modelo de núcleo sin reaccionar con control por a) reacción química y b) difusión en la capa de producto.



Composición elemental, % peso					
	1	2	3	4	5
O	2.6	0.2	1.2	5.4	20.2
S	11.9	35.3	35.3	11.5	9.9
Fe		9.7	30.4		
Cu		0.3	33.1		1.1
Zn		54.5			
Pb	85.5			83.1	68.8

Reconstrucción mineralógica	
1	PbS, galena
2	(Zn.Fe)S, marmatita
3	CuFeS2, calcopirita
4	PbS, galena
5	PbSO4, anglesita

Figura 6. Micrografía SEM (modo electrones retrodispersados) de una muestra sulfatada obtenida en un tiempo de 120 min.



Composición elemental, % peso					
	1	2	3	4	5
O			39.3	19.7	36.7
S	35.2	12		10.9	1.9
Fe	31.2				
Cu	33.6				1.1
Zn					
Si			14.7		28
Ca			22.7		
Al			1.6		15.6
Pb		88.0		68.4	12.2

Reconstrucción mineralógica	
1	CuFeS2, calcopirita
2	PbS, galena
3	Ca(Al)2SiO4, silicato de calcio
4	PbSO4, anglesita
5	Pb(Al.Si)2Si13O36, heulandita

Figura 7. Micrografía SEM (modo electrones retrodispersados) de muestra sulfatada obtenida en un tiempo de 180 min.

Por lo tanto, la difusión de los reactivos lixiviantes será determinada por la porosidad y espesor de dicha capa, alterando la difusividad de estos y, en general, la velocidad de reacción, por lo cual esta última será cada vez más lenta conforme disminuye el núcleo sin reaccionar.

Cuando el régimen es controlado por la difusión de los reactivos o especies disueltas a través de la capa de producto de reacción sólido, la cinética de la reacción en cualquier tiempo t puede ser predicha por la siguiente ecuación:

$$kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} \quad (10)$$

Donde k puede ser calculada por la siguiente relación.

$$k = \frac{2DC_A}{R_0^2 \rho} \quad (11)$$

Donde D es el coeficiente de difusión para las especies reaccionantes.

Las ecuaciones (7) y (10) son graficadas, poniendo en el eje de las Y el modelo en cuestión (lado derecho de las ecuaciones) y en el eje de las X, el tiempo. Las gráficas obtenidas deben ser de tal manera que los datos experimentales se ajusten a una línea recta, para que la constante aparente de velocidad sea determinada mediante la pendiente de la línea como lo muestra la Figura 8. Esta figura muestra algunos de los experimentos (para fines de visualización), en la cual se puede observar un

ajuste adecuado para el modelo SCM con difusión en la capa de producto como etapa limitante, R^2 mayor a 0.8, Figura 8a). En tanto, con el modelo donde la reacción química es la etapa limitante (Figura 8b), el ajuste fue menor a dicho valor en la mayoría de los experimentos.

A partir de las constantes aparentes de velocidad obtenidas a diferentes temperaturas, se calculó la energía de activación, cuyo valor permite también determinar cuál es la etapa limitante de una reacción de lixiviación.

La energía de activación se obtiene gráficamente a partir de la forma linealizada de la Ecuación de Arrhenius [29]:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (12)$$

Donde E_a es la energía de activación, k es la constante aparente de velocidad, A es un factor exponencial, R es la constante universal de los gases y T la temperatura en °K.

Graficando los términos $\ln k$ vs $1/T$, se obtiene la relación $-E_a/R$ a partir de la pendiente de la curva, tal como lo muestra la Figura 9. Con el valor de la constante de los gases R , de $8.314 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se determinó el valor de la energía de activación, siendo este de $36.81 \text{ kJ mol}^{-1}$.

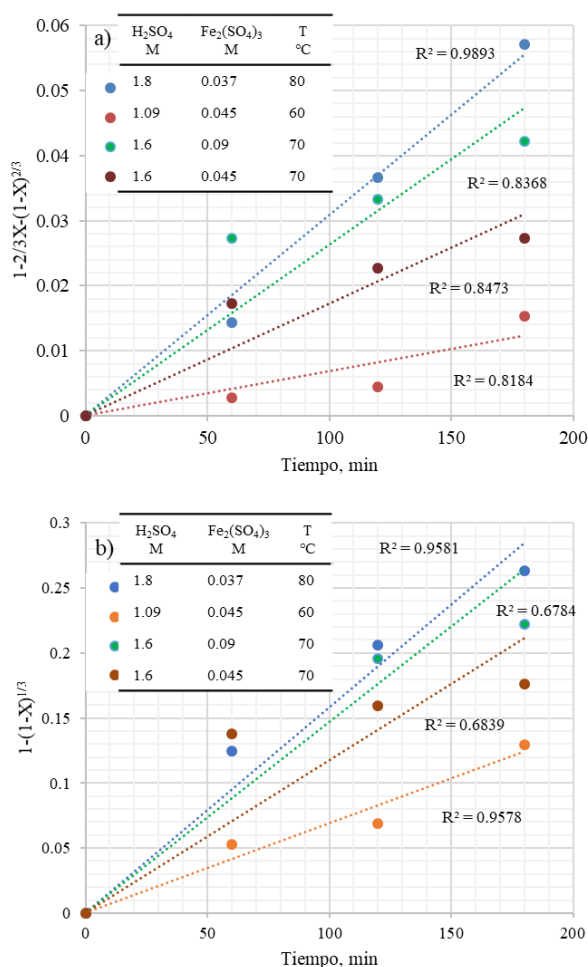


Figura 8. Obtención gráfica de la constante de velocidad de reacción, a partir de los datos de fracción reaccionada vs tiempo, para la reacción gobernada por a) reacción química y b) difusión en la capa de producto.

De acuerdo con Habashi [29], la energía de activación es mayor a 10 kcal mol^{-1} (41.8 kJ mol^{-1}) para reacciones controladas químicamente, mientras que, para reacciones controladas por difusión, la energía de activación tendrá un valor entre $1\text{--}3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($4.18\text{--}12.55 \text{ kJ mol}^{-1}$). Otros investigadores mencionan que la energía de activación para control por difusión oscila entre 2 y 5 kcal mol^{-1} ($8.37\text{--}20.92 \text{ kJ mol}^{-1}$) [30] o 3 a 6 kcal mol^{-1} ($12.55\text{--}25.08 \text{ kJ mol}^{-1}$) [31]. Para reacciones con control intermedio, dicha energía oscila entre las 5 y 8 kcal mol^{-1} ($20.92\text{--}33.44 \text{ kJ mol}^{-1}$) [29].

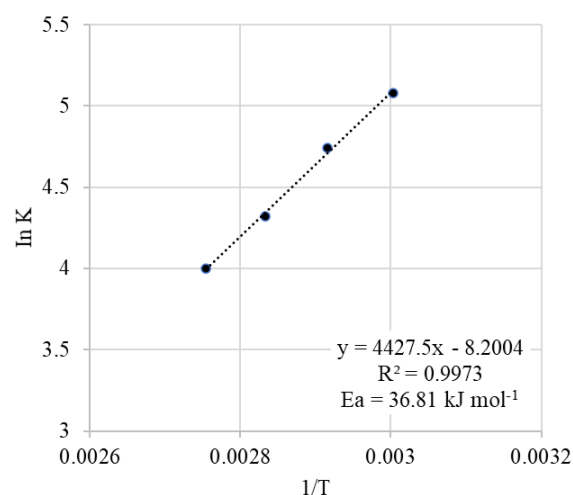


Figura 9. Obtención gráfica de la energía de activación a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius.

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que la sulfatación de la galena, es decir, la conversión de galena a sulfato de plomo (identificado como anglesita) es una reacción química que sigue el modelo de núcleo decreciente controlada tanto por la reacción química como por la difusión de los reactivos a través de la capa de producto formado por el sulfato de plomo. Y que a medida que aumenta la temperatura, esto promueve la difusión y las reacciones químicas, incrementando la velocidad de reacción y la conversión de galena. A partir de los resultados se determinó que las mejores condiciones para obtener una conversión superior al 90% fueron con temperatura de 90 °C , 0.09 M de sulfato férrico y 1.1 M de ácido sulfúrico.

Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos más recientes han estudiado la lixiviación de la galena de manera directa (como se expone en la introducción), por lo que casi no hay trabajos actuales enfocados a la conversión (lixiviación indirecta). Al respecto, se puede mencionar que Dutrizac y Chen [20], al estudiar la conversión de galena en sulfato de plomo en un medio acuoso similar al del presente trabajo (es decir, usando ácido sulfúrico y sulfato férrico), obtuvieron una energía de activación de 61.2 kJ mol^{-1} , concluyendo que la reacción está limitada por la difusión a través de la capa de los productos de reacción sulfato-azufre elemental. Estos autores consideran que la capa de azufre elemental se deposita alrededor de los cristales de galena, atribuyendo dicha formación por la oxidación del H_2S con el ion férrico (de

acuerdo con la ecuación 4). En nuestro trabajo, se tiene un concentrado mixto, donde se tiene la asociación galena-anglesita. Posiblemente dicha asociación coadyuva a que la capa de azufre elemental pueda formarse no solo en la galena si no también en la anglesita (por afinidad química), permitiendo el sulfato de plomo formado durante la conversión sea poroso o no inhiba la difusión de reactivos y productos. Por lo que la etapa limitante encontrada sea la de control químico.

La Tabla 3 muestra las especies mineralógicas identificadas y su composición (en % en peso) de una de las muestras después de la conversión bajo estas condiciones. Las cantidades fueron calculadas a partir de los análisis químicos por FRX, la identificación por DRX y apoyado en los análisis MEB. La tabla muestra un contenido final de galena del 1%, siendo el resto convertido a sulfato de plomo.

Tabla 3. Cuantificación de especies en muestra después de conversión.

Especies identificadas	Composición (% peso)
Anglesita, PbSO ₄	27
Galena, PbS	1
Calcopirita, CuFeS ₂	8
Esfalerita, ZnFeS	16
Pirita, FeS ₂	41
Material no identificado	4

Con la finalidad de corroborar el procesamiento del concentrado por la ruta de conversión a sulfato, y evaluar la factibilidad de que dicho sulfato pueda ser carbonatado, se realizaron las pruebas exploratorias de carbonatación. La conversión del sulfato de plomo también tiene el objetivo de determinar si tanto el sulfato proveniente de la conversión de la galena, como el sulfato presente originalmente en el concentrado (como anglesita) pueden o son susceptibles de reaccionar con el carbonato de sodio. Esto es, si hay diferencia entre un compuesto formado por la reacción y una especie mineralógica de igual composición química.

Para tales objetivos, una de las muestras sulfatadas fue carbonatada, utilizando una relación de sólidos de 10%, una temperatura de 70 °C, agitación mecánica a 400 r.p.m., por una hora, y una relación de 10% en exceso de carbonato de sodio con

respecto al requerido estequiométricamente por el sulfato de plomo, de acuerdo con la siguiente reacción:



La muestra carbonatada fue analizada por DRX para identificar las fases presentes y validar la formación del carbonato (Fig. 10). Con los análisis químicos del sólido por FRX y de la solución resultante, se hizo una reconstrucción mineralógica, mostrada en la Tabla 4, para determinar cuantitativamente las especies y el porcentaje de conversión.

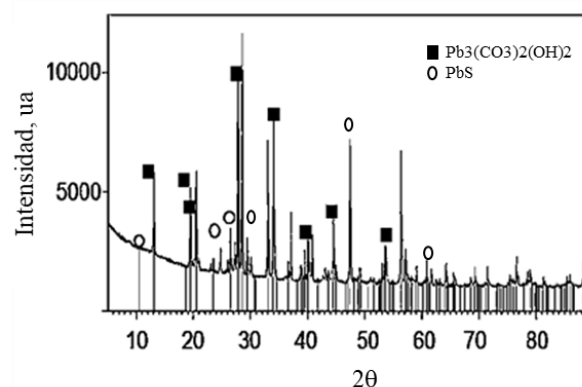


Figura 10. DRX de la muestra carbonatada.

Los datos indican que hubo una conversión total del sulfato a carbonato de plomo, al no detectarse sulfato (ni anglesita) en el sólido ni obtenerse plomo disuelto en la solución líquida. Solo se observa la presencia de galena, misma que no se sulfató en la etapa anterior.

Tabla 4. Principales especies carbonatadas identificadas por DRX y cuantificadas por reconstrucción mineralógica con los análisis de FRX.

Especies identificadas	Composición (% peso)
Hidrocerusita, Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	33
Galena, PbS	1
Calcopirita, CuFeS ₂	7
Esfalerita, ZnFeS	21
Pirita, FeS ₂	35
Material no identificado	4

4. CONCLUSIONES

Este trabajo se enfocó a estudiar la conversión de sulfuro a sulfatos, analizando algunas variables y la cinética de la reacción. A partir de los resultados se determinó que las mejores condiciones para obtener una conversión superior al 90% fueron con temperatura de 90 °C, 0.09 de sulfato férrico y 1.1 M de ácido sulfúrico, en un tiempo mínimo de 1 hora, siendo la variable más importante la temperatura. Se concluye, de acuerdo con los resultados, que la cinética de sulfatación se lleva a cabo siguiendo el modelo de núcleo decreciente, donde el sulfuro se convierte y forma de una capa de producto de reacción (sulfato de plomo) alrededor de la partícula. El valor calculado para la energía de activación fue de 36.81 kJ mol⁻¹, el cual indica que la reacción está gobernada más por la reacción química que por la difusión, indicando que la capa formada es porosa; luego, al crecer la capa, disminuiría la difusión de reactivos en la misma, por lo que, globalmente, la reacción tiene un control mixto. El hecho de que la temperatura sea un factor muy significativo apoya la conclusión de que la conversión está gobernada principalmente por la reacción química.

Los resultados obtenidos en las etapas de carbonatación indican prácticamente una eficiencia de 100%, esto es, todo el sulfato es carbonatado (independientemente si es sulfato producido por la conversión o sulfato original del concentrado). Esto permite deducir, y corroborar, que la capa de producto formada en la conversión de sulfuro a sulfato es porosa, facilitando la difusión de reactivos en las diferentes etapas, por lo cual las reacciones ocurren en un tiempo relativamente corto (1 hora). Finalmente se puede concluir que, dado que la etapa de carbonatación presenta alta eficiencia en los porcentajes de transformación, la etapa inicial de conversión de sulfuro a sulfato pudiera ser la etapa limitante del proceso global. Sin embargo, este estudio muestra que conociendo los factores que afectan dicha conversión, es posible también obtener buenos porcentajes de sulfatación de la galena. Y en tiempos relativamente cortos (3 horas para las 2 etapas), comparado con otros procesos de lixiviación de sulfuros de metales base. Obviamente, faltaría analizar la obtención de plomo en solución (lixiviación) y de esta a plomo metálica (electro-obtención) para así poder comparar todo el procesamiento hidrometalúrgico con el

pirometalúrgico.

5. AGRADECIMIENTOS

Eduardo Cedillo agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México) por la beca proporcionada para la realización de sus estudios de posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1]. Strunnikov SG, Koz'min YA. Chem. Sustainable Dev. 2005; 13: 483-490.
- [2]. Adebayo AO, Ipinmoroti KO, Ajayi O. J. Min. and Mater. Charac. Eng. 2006; 5 (2): 167-177.
- [3]. Golpayegani MH, Abdollahzadeh AA. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017; 27: 2704-2714.
- [4]. Moradi S, Monhemius AJ. Min. Eng. 2011; 24: 1062-1076.
- [5]. Eric RH, Timucint JS. J. S. Afr. Inst. Min. Metal. 1989; 89 (2): 33-39.
- [6]. Fuerstenau MC, Nebo CO, Elango BV, Han KN. Metal. Trans. B. 1987; 18b: 25-30.
- [7]. Zárate-Gutiérrez R, Lapidus GT. Hydrometal. 2014; 144: 124-128.
- [8]. Adebayo AO, Olasehinde, EF. Mineral Proc. Extrac. Metal. 2015; 124 (3) 137-142.
- [9]. Baba AA, Adekola FA. J. Saudi Chem. Soc. 2012; 16: 377-386.
- [10]. Pritzker M. Metal. Mater. Trans. B. 1998; 29b: 953-960.
- [11]. Xie H, Zhang L, Li H, Koppala S, Yin S, Li S, Yang K, Zhu F. Mater. Res. Express. 2019; 6 (7): 1-10.
- [12]. Anugrah RI, Amalia D, Mubaro MZ. Indonesian Min. J. 2018; 21 (2): 89-97.
- [13]. Mahyar S, Ghasemi S, Azizi A. J Mater Res Technol. 2018; 7 (2): 118-125.
- [14]. Greet C, Smart RC. Min. Eng. 2002; 15 (7): 515-522.
- [15]. Aydogan S, Aras A, Uçar G, Erdemoglu M. Hydrometal. 2007; 89: 189-195.
- [16]. Wu Z, Dreisinger DB, Urch H, Fassbender S. Hydrometal. 2014; 142: 23-35.
- [17]. Jin B and Dreisinger DB. Sep Purif. Tech. 2016; 170: 199-207.
- [18]. Ferracin LC, Chácon-Sanhueza AE, Davoglia RA, Rocha LO, Caffeu DJ, Fontanetti AR, Rocha-Filho RC, Biaggio SR, Bocchi N. Hydrometal. 2002; 65:137-144.
- [19]. Wen-qing Q, Hu L, Shuang-hua T, Wei SP. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009; 19: 479-483.

- [20]. Dutrizac JE, Chen TT. Media. Metal. Mater. Trans. B. 1995; 26B:
- [21]. Lu KY, Chen CY. Hydrometal. 1986; 17: 73-83
- [22]. Lee HY. Hydrometal. 2009; 96: 103-107.
- [23]. Gong, Y, Dutrizac JE, Chen TT. Hydrometal. 1992; 28: 399-421.
- [24]. Morachevskii AG, Vaisgant ZI, Rusin AI, Khabachev MN. Russian J. Appl. Chem. 2001; 74 (7): 1103-1105.
- [25]. Onuoha AC. 2002. Process for producing low alpha lead methane sulfonate. US Patent 6,428,676 B1.
- [26]. Habashi F. Hydrometallurgy of lead. Metall. 2005; 59(3): 114-118.
- [27]. Roine A. HSC Chemistry 6. Available online: www.outotec.com/hsc (accessed on 22 March 2019).
- [28]. Puigdomenech I, Medusa software, v. 6, 2010. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
- [29]. Habashi F., 1999. Kinetics of Metallurgical Process. Ed. Quebec (Canada): Métallurgie Extractive, 1999, p.
- [30]. Anand S, Das SC, Das RP, Jena PK. Hydrometal. 1988; 20:155-168.
- [31]. Romankiw LT, De Bruyn PL. Kinetics of dissolution of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid. En: Wadsworth M, Davis FT (Eds.), Unit Processes in Hydrometallurgy: Gordon & Breach Science Publishers, N.Y. 1963.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

EDUARDO J CEDILLO S (ORCID 0000-0002-0362-5079) es egresado del programa de Doctorado en Ciencias y Tecnología de los Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila. Actualmente, profesor de la Universidad Tecnológica de la Región Centro de Coahuila. Sus áreas de investigación e interés profesional son los procesos extractivos y tecnologías ambientales.

FRANCISCO R. CARRILLO P. (ORCID 0000-0002-0413-0676) es Doctor en Ingeniería Metalúrgica por el Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo (México). Actualmente es Profesor Investigador de la Facultad de Metalurgia de la Universidad Autónoma de Coahuila. Sus áreas de interés e investigación son la hidrometalurgia de metales nobles y metales base y el tratamiento de residuos y efluentes metalúrgicos.

CATALINA PÉREZ B. (ORCID 0000-0002-2836-010X) es Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el Institut National Polytechnique de Grenoble (2003). Profesora Investigadora del Depto. de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC. Líneas de investigación: síntesis orgánica y macromolecular, caracterización de materiales.

MA. J. SORIA A. (ORCID 0000-0003-3910-7772) es Doctora en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica por el Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo (México). Actualmente es Profesor Investigador de la Facultad de Metalurgia de la Universidad Autónoma de Coahuila. Sus áreas de interés e investigación son la caracterización de materiales, la metalurgia física y conformado de materiales.

ISAÍAS ALMAGUER G. (ORCID 0000-0003-4076-3697) es Ingeniero Metalúrgico con Maestría en Metalurgia Extractiva del Instituto Politécnico Nacional. Se ha especializado en los procesos extractivos (hidro, piro y/o electrometalúrgicos) del zinc, plomo, cobre, oro y plata, y sus subproductos. Actualmente es Gerente del Área de Procesos Metalúrgicos en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la empresa Peñoles.

ALEJANDRO RESÉNDIZ M (ORCID 0000-0002-6712-1195), Doctor en Ciencias Química con especialidad en Electroquímica, en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Actualmente Especialista en el Departamento de Procesos Metalúrgicos del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de Peñoles. Sus líneas de Investigación son la purificación de solución de zinc (Cu, Co, Sb, Cd), extracción de cadmio a partir de secundarios, lixiviación de plomo mediante métodos alternativos (ácido metanosulfónico, EDTA), electro-beneficio de Cu, Zn, Cd y electro-refinación de Au, Ag, Cu y Pb.

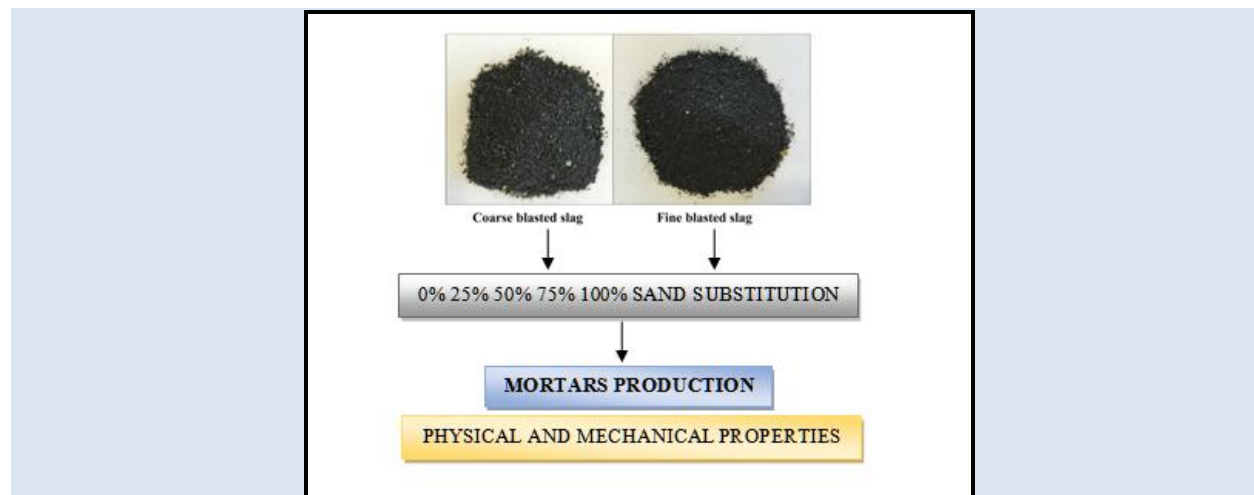
EFFECT OF REPLACEMENT OF NATURAL SAND WITH BLASTED COPPER SLAG ON MORTARS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Rafaela Melo^{1*}, Angela Teresa Sales², Daniel Sales², Rosane Maria Oliveira¹

1: Materials Science and Engineering Postgraduate Program, Federal University of Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brazil

2: Civil Engineering Department, Federal University of Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brazil*

e-mail: rafaela_l@live.com



ABSTRACT

Environmental preservation is a widely discussed topic throughout society, due to heavy reliance on natural resources for survival on the planet. Rational use of raw materials and their proper disposal are on the agenda of the productive sectors' major concerns. This work aimed to evaluate the feasibility of application of copper slag waste, after being used as an abrasive material, coming to be called blasted copper slag. It was intended to replace sand to blasted copper slag in mortars, into two fractions, named fine and coarse blasted slag sand, according to the number of times that were used in the abrasive process. Four mixtures were produced, for each type of blasted slag, with levels of 25%, 50%, 75% and 100% of replacement to natural sand, in addition to the reference mortar. The consistence of fresh mortars was measured by the flow table test and the spreading range was fixed for 270 ± 20 mm. Physical and mechanical tests were performed with produced mortars. Mortars with blasted copper slag, both fine and coarse slag, demanded lower water/binders ratio to achieve the desired spreading, compared to the reference mixture. Mechanical tests showed important performance reductions in compression strength of the mortars with fine blasted slag, both in relation to the reference mortar, and when compared to mortars with same replacement content of natural sand by coarse blasted slag. It could be concluded that, for levels between 25 and 50% of natural aggregate replacement by coarse blasted slag, there is feasibility of most mortar application, since there are not required high levels of strength and stiffness.

Keywords: Mortar, Blasted copper slag, Waste.

EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO DE AREIA NATURAL POR GRANALHA DE COBRE BATIDA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE ARGAMASSAS

RESUMO

O presente artigo tem como objetivo avaliar a viabilidade de aplicação do resíduo de escória de cobre, após ser utilizado como material abrasivo, passando a ser denominado gralha de cobre batida. Buscou-se substituir o agregado fino natural pela escória de cobre batida em argamassas, em duas frações, denominadas escória batida fina e grossa, de acordo com o número de vezes que foram utilizadas no processo abrasivo. Foram produzidas quatro misturas, para cada tipo de escória batida, com teores de 25%, 50%, 75% e 100% de substituição para areia natural, além da argamassa de referência. A consistência das argamassas frescas foi medida pelo ensaio de espalhamento e a faixa foi fixada em 270 ± 20 mm. Ensaio físicos e mecânicos foram realizados com as argamassas produzidas. As argamassas com escória de cobre batida, tanto fina quanto grossa, demandaram menor relação água/aglomerantes para atingir o espalhamento desejado, em comparação com a mistura de referência. Os ensaios mecânicos mostraram reduções de desempenho importantes na resistência à compressão das argamassas com escória batida fina, tanto em relação à argamassa de referência, quanto quando comparadas às argamassas com mesmo teor de substituição de areia natural por escória batida grossa. Pode-se concluir que, para baixos níveis de substituição de agregados naturais por escória batida grossa, há viabilidade de aplicação da maioria das argamassas, uma vez que não são exigidos altos níveis de resistência e rigidez.

Palavras-chave: Argamassa, Gralha de cobre batida, Resíduo.

1. INTRODUCTION

Environmental preservation and sustainable development are widely discussed topics throughout society, due to the heavy reliance on natural resources for their survival. Rapid population growth, with concomitant consumption and waste, has widespread adverse effects on societies and ecosystems in the world [1]. Rational use of raw material, reuse of waste and adequate disposal of unworthy waste become imperative alternatives in the scope of sustainability. The use of finite raw materials and their impact lead to the search for alternatives, as the reused in the construction industry [2].

The Civil Construction industry is considered as one of the main promoters of environmental impacts, both due to the high consumption of natural and energy resources and the volume of waste generated. The construction and demolition waste generated in Brazilian vertical buildings construction is estimate about 0.05 and 0.15 t/m². This number is even bigger in building reforms, reaching 0.470 t/m² [3]. Despite actions to reduce the generation of waste in various production processes, it is impossible to eliminate them. Thus, it becomes a sustainable practice to recycle waste from other productive sectors, incorporating them into construction.

In comparison to concretes, mortars generally do not need to achieve high mechanical performance. Singh et al. [4] studied cement mortars and concluded that Abrams' Law is also applicable to cement mortars, showing that compressive strength and split tensile strength decrease as the water / cement ratio increases. Mortars have a large capacity to incorporate waste of diverse origins, with economic advantages. This incorporation capability may include toxic and hard to discard materials. As an example, the disposal of chromium in the hexavalent oxidation state is a major concern because of its toxicity and carcinogenicity. Husnain et al. [5] studied mortars with titanium oxide nanoparticles after being used to adsorb chromium from industrial effluents. This material was added to the mortar mixes, partially replacing the cement, from 0% to 20%. The mortars presented greater resistance than the mortar without this material. Thus, a safe method was obtained for the disposal of toxic metal waste such as chromium waste.

There were initiatives to incorporate various waste into mortars that achieve improvement of mechanical performance [5-7]. On the other hand, mortars with wastes may be suitable to avoid improper disposal in the environment, without contributing to the improvement of mechanical properties [3;8]. Therefore, both cost and environmental concerns motivated the search for alternative materials to incorporate industrial residues in mortars. Researchers achieved satisfactory results in their work such as incorporating granite residues to substitute sand in coating mortars, adding açai fibre in mortars, replacement of hydrated lime by marble waste in block and wall laying mortars, substitution of hydrated lime with a combination of clay residue and marble waste, replacement of hydrated lime in mortars by a kaolinitic clay [9-13].

Waste of copper production, the copper slag, has been widely studied as a replacement of natural sand in mortars and concretes [6;14-17]. In the mining sector, for each ton of copper produced, about 2.2 tons of copper slag are generated [18]. In Brazil, gross copper production, in the year 2015, was 80,176,949 tons [19].

Copper slag is often used in abrasive blasting processes. The waste from this process is a material of small particle size, containing rust and wastes of old paintings. The presence of these impurities in the blasted copper slag may be the reason why there are not many studies and applications replacing natural aggregates by this waste in cementitious mixtures. In the present study, wastes of copper slag after abrasive blasting were inserted in mortars with different content of substitution in the natural sand. The performance of mortar with two types of blasted copper slag was investigated: one type with a thinner graduation and other with a thicker graduation, depending on the number of times the copper slag was used in the blasting process.

The physical appearance of blasted copper slag is similar to natural sand, with higher hardness and specific gravity, and it can be applied in civil construction industry as substitute of natural sand, although there is a decrease in strength, as the percentage of natural sand replacement is increased by the blasted copper slag [19].

Both the extraction of natural aggregates and the inadequate deposition of industrial waste cause environmental damage. By reusing a metallurgical

industry waste, for example, applying it as replacement of natural aggregate, the amount of raw material that would be extracted is reduced and still provides an appropriate alternative of waste destination.

In Vietnam, with the development of the shipbuilding industry, an environmental concern emerged related to the use of copper slag as abrasive material to remove rust and marine deposits from ships. The copper slag contained a large amount of copper, which was released in significant quantities. Leaching tests showed arsenic and small levels of heavy metals, but the copper content exceeded the EU limit for non-hazardous waste [21].

The present work seeks to evaluate the effects of total and partial sand replacement by blasted copper slag on the physical and mechanical performance of mortars. The incorporation of the wastes from this abrasive process can contribute to avoid contamination of the soil and watercourses.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

For mortar production, this study used High Early Strength Portland cement, with fineness modulus of 0.62%, when sifted through a 75 mm mesh sieve, according to the parameters from Brazilian Standard NBR 11579 [22]. The cement specific gravity was determined in 3.03, according to Brazilian Standard NBR 16605 [23].

The hydrated lime used in mortar production was CH-1 type (ABNT, 2003), with specific gravity of 2.25, according to Brazilian Standard NBR 16605 [23].

The natural aggregate used in this study was ravine sand, characterized by its specific gravity, resulting in 2.65, and by its unit weight, resulting in 1.73 g/cm³, according to Brazilian Standard NBR NM 52 [24]. The fine aggregate granulometric composition resulted in a maximum diameter of 4.8 mm and a fineness modulus of 2.24, according to Brazilian Standard NBR NM 248 [25].

The blasted copper slag, used in this study, was

collected from a construction site, to be used at oil storage tanks in cleaning procedure. During sandblast, the slag was blasted in order to remove all the old painting and rust. This slag is used as abrasive material and, after a certain number of applications, loses its use, being discarded [26]. The adequate disposal of this waste is a serious environmental for its large quantity.

Figure 1 shows the original copper slag, prior to the blasting process (a), the coarse blasted slag (b) and the fine blasted slag (c).

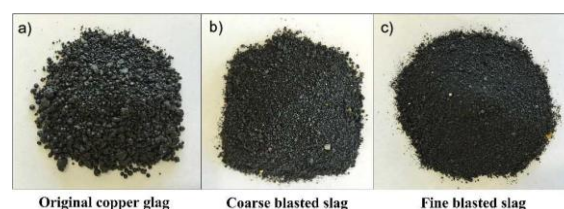


Figure 1. Appearance of original copper slag and the two types of blasted copper slags.

For the two types of blasted copper slag, the specific gravity were determined, resulting in 3.60, for the coarse blasted slag, and 3.81, for the fine one.

The granulometric composition of the two types of blasted copper slag were determined according to Brazilian Standard NBR NM 248 [25], with the coarse blasted slag presenting a maximum diameter of 1.20 mm and a fineness modulus of 1.97, while the fine blasted slag obtained a maximum diameter of 1.20 mm and a fineness of 1.26. Further physical characteristics of blasted copper slag are seen in Table 1. The grain size distribution curves of the two types of waste and that of natural aggregate are shown in Figure 2.

Table 1. Physical parameters of blasted copper slag.

Blasted copper slag	Specific gravity	Water absorption capacity (%)	Maximum diameter (mm)	Fineness modulus
Coarse	3.60	0.16	1.20	1.97
Fine	3.81	0.21	1.20	1.26

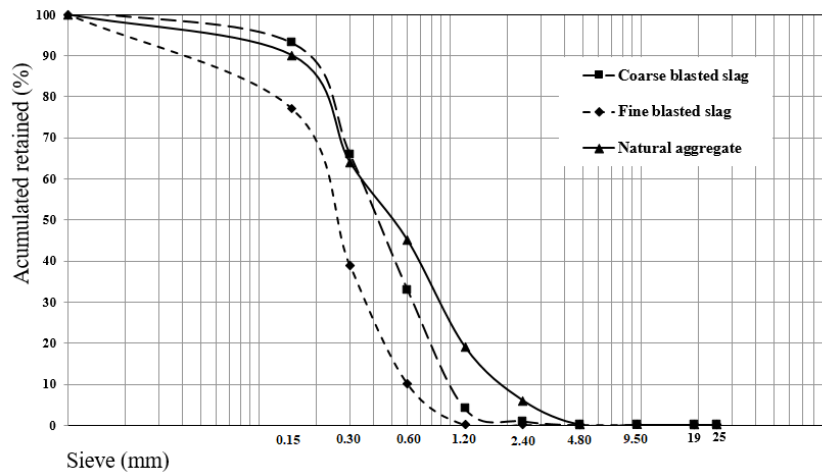


Figure 2. Grain size distribution curves of aggregates.

In order to chemically characterize the original copper slag and the two types of blasted copper slags, such materials were subjected to X-ray fluorescence (XRF) analysis, resulting in the oxide composition seen in Table 2.

Table 2. Composition of slags in terms of oxides.

Oxide	Contents (%)		
	Original copper slag	Coarse blasted copper slag	Fine blasted copper slag
Fe_2O_3	20.84	58.61	62.58
SiO_2	60.32	26.07	23.30
Al_2O_3	5.78	4.56	3.26
MgO	2.07	2.27	1.45
CaO	4.83	2.21	1.06
CuO	4.65	1.29	3.52
SO_3	-	1.22	1.05
ZnO	1.51	1.20	1.80
K_2O	-	0.83	0.61
MoO_3	-	0.57	0.22
TiO_2	-	0.47	0.36
PbO	-	0.10	0.09
Cr_2O_3	-	0.07	0.08

Typical copper ores contain from 0.5% Cu to 1 or 2% Cu. The concentration of these minerals in an ore body is low. Typical copper ores contain from 0.5% Cu to 1 or 2% Cu. Table 2 shows that the copper content in the slag is very small, both in the original slag and in the slag subjected to the

abrasive blasting process [27].

The variation of wastes chemical composition indicates that the sandblasting process changes the slag's oxide contents, probably by the incorporation of corrosion products present on the blasted surfaces.

2.2 Mortar Production

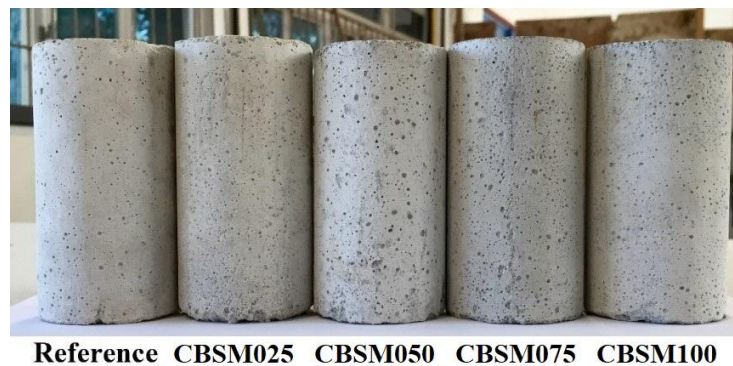
In addition to the reference mixture, with 100% of natural aggregate, two series of mortar specimens were produced, varying the types of blasted copper slags and the percentages of natural aggregate

replacement by the waste. The nomenclature of these mortars are given in Table 3. The materials proportion, in volume, was set at 1: 1: 6 (cement: hydrated lime: fine aggregate). Figure 3 shows specimens of each mixture.

Table 3. Nomenclature and mortars composition.

Nomenclature	Type of slag	Blasted copper slag content (%)
Reference	-	0
CBSM025	Coarse	25
CBSM050	Coarse	50
CBSM075	Coarse	75
CBSM100	Coarse	100
FBSM025	Fine	25
FBSM050	Fine	50
FBSM075	Fine	75
FBSM100	Fine	100

(a)



(b)

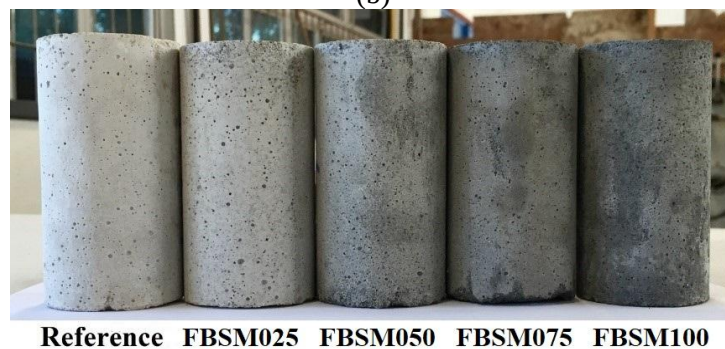


Figure 3. Aspect of reference mortar, coarse blasted slag mixtures (a) and fine blasted slag mixtures (b).

For each mixture, 19 cylindrical specimens were produced, presenting 100 mm of height and 50 mm of diameter, which tests sample plan is shown in Table 4.

Water/binders ratio was determined from each

sample spreading, obtained by flow table test, according to Brazilian Standard NBR 13276 [28]. For this study, a spreading interval of 260 ± 20 mm was set for all mixtures.

Table 4. Sampling plan of dosed mortars.

Test	Number of Samples	Brazilian Standard
Axial compressive Strength	6	NBR 13279 [24]
Modulus of elasticity	2	NBR 8522 [25]
Diametrical compression tensile strength	6	NBR 7222 [26]
Water absorption		
Voids index	2	NBR 9778 [27]
Specific gravity		
Capillarity	3	NBR 9779 [28]

2.3 Testing Procedures

2.3.1 Physical Analysis

Tests were carried out to determine the physical properties related to porosity, such as water absorption, specific gravity and voids index, according to Brazilian Standard NBR 9778 [32].

The determination of water absorption by capillarity of the mortars was carried out following Brazilian Standard NBR 9779 [33]. After the measurements of masses at the times determined by the standard, the specimens were ruptured by diametrical compression, in order to determinate the water distribution in its interior.

2.3.2 Mechanical Analysis

For all mixtures, tests were performed on axial compressive strength, modulus of elasticity and tensile strength by diametrical compression, according to Brazilian Standards NBR 13279 [29], NBR 8522 [25] and NBR 7222 [21], respectively. The mechanical tests were performed on the universal testing machine, model DL 20000, brand EMIC, in the Laboratory of Building Materials and Structures of Civil Engineering Department of Federal University of Sergipe.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Fresh Mortar

Values obtained for spreading of the fresh mortars studied are shown in Table 5.

Table 5. Spreading measures and mixtures water/binders ratio.

Mixture	Spreading (mm)	Water/binders ratio
Reference	260	1.09
CBSM025	280	1.03
CBSM050	280	0.96
CBSM075	280	0.55
CBSM100	270	0.83
FBSM025	270	1.06
FBSM050	270	1.06
FBSM075	280	1.03
FBSM100	280	0.99

For the same spreading range, it was observed that all mixtures, containing both coarse and fine blasted slag, required lower water contents, in relation to the mass of binders, than the reference mixture, especially CBSM075, with a reduction in water/binders ratio at about 71% compared to the reference mortar. This improved workability was attributed to the characteristics of blasted slag particles, which has preferably spherical shape, except for the impurities introduced in the abrasive sandblasting process, glassy texture and low water absorption capacity.

3.2 Physical Indexes of Hardened Mortars

Porosity parameters are shown in Table 6.

Table 6. Mortar physical index.

Mixture	Absorption (%)	Voids (%)	Bulk specific gravity (g/cm ³)	Bulk specific gravity SSD (g/cm ³)	Apparent specific gravity (g/cm ³)
Reference	11.0	17.1	1.6	1.7	1.9
CBSM025	10.4	21.6	2.1	2.3	2.7
CBSM050	10.3	21.3	2.1	2.3	2.6
CBSM075	9.8	21.7	2.2	2.4	2.8
CBSM100	9.6	22.7	2.4	2.6	3.1
FBSM025	10.7	22.5	2.1	2.3	2.7
FBSM050	9.8	22.3	2.3	2.5	2.9
FBSM075	11.0	26.2	2.4	2.6	3.2
FBSM100	10.4	26.6	2.6	2.8	3.5

The results of the mortar porosity measurement, both with coarse and fine blasted slag, showed that water absorption, by the method of Brazilian Standard NBR 9778 [32], did not show significant differences in values, comparing them with each other and with the reference mixture. Contrary to the water absorption results, the void index of the mortars with waste showed values higher than the void index of reference mixture.

Bulk specific gravity of coarse blasted slag mortars had intensifying increments as the natural aggregate replacement levels increased. Regarding the mortars with fine blasted slag, the increments were quite superior to those of reference mortar and mortars with coarse blasted slag. The results obtained in water absorption by capillarity test are seen in Table 7.

Table 7. Evolution of water absorption by capillarity.

Mixture	Capillarity (g/cm ²)				
	3 hours	6 hours	24 hours	48 hours	72 hours
Reference	1.00	1.39	1.89	1.91	1.92
CBSM025	1.01	1.34	1.85	1.89	1.91
CBSM050	0.64	0.88	1.61	1.89	1.90
CBSM075	0.62	0.82	1.40	1.79	1.88
CBSM100	0.76	1.01	1.68	1.96	2.00
FBSM025	1.13	1.57	2.01	2.04	2.06
FBSM050	1.60	1.90	1.97	2.02	2.04
FBSM075	2.03	2.06	2.12	2.16	2.18
FBSM100	2.00	2.13	2.20	2.24	2.27

The results of water absorption by capillarity test of mortars with coarse blasted slag showed that, after 72 hours, the absorbed water content of these mixtures presented values close to 2 g/cm². Concerning to mortars with fine blasted slag, after 72 hours, the maximum absorption slightly increased with the increase of the substitution levels of the natural aggregate.

The humidity stain pattern in the test specimens of all the studied mixtures remained constant, with very close heights and dry edges with practically the same thickness.

3.3 Mechanical Strength of Hardened Mortars

3.3.1 Axial Compressive Strength

Results from axial compression tests on mortar

specimens with different contents of natural aggregate replacement by blasted slag are shown in

Figures 4 and 5.

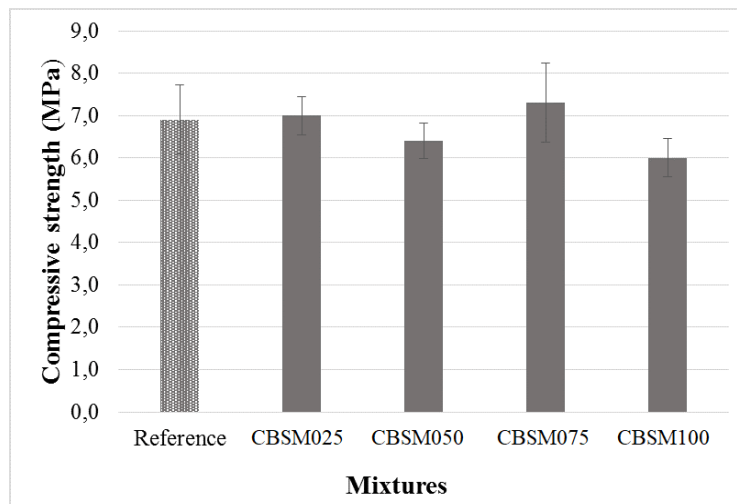


Figure 4. Average values of compressive strength for samples with coarse blasted slag.

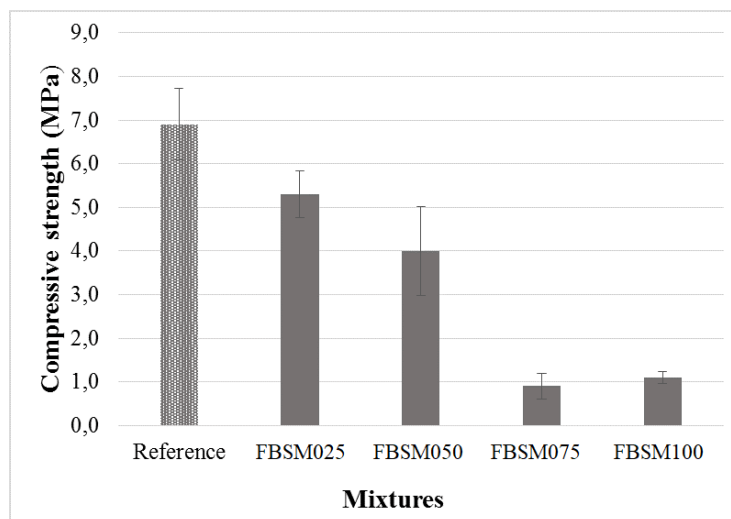


Figure 5. Average values of compressive strength for samples with fine blasted slag.

The axial compression strength tests showed that, for 75% natural aggregate replacement by coarse blasted slag, resistance increased by 5.5%, as compared with reference mixture. The CBSM075 mixture was the one that required a lower water/binders ratio, in order to be framed on the fixed spreading range, among all mixtures studied, which justifies this distinguished mechanical performance. However, according to the analysis of variation, there was a significant difference between the values obtained (ANOVA, $F = 3.80$, $F_{crit} = 2.76$, $p = 0.02$).

Concerning the mortars with substitution of the

natural aggregate for fine blasted slag, the results of axial compression strength tests showed that there was significant reduction for all the replacement contents, in relation to the reference mortar. Analysis of variance showed that there was a significant difference between the values obtained (ANOVA, $F = 97.8$, $F_{crit} = 2.76$, $p = 6.9E-15$).

This performance can be attributed to the fact that the fine blasted slag, since it has been used as abrasive material in a greater number of times, has brought with it higher levels of impurities, some of which are organic in nature, such as old paint particles from surface of blasted tank. It is well known that organic matter, in cementitious

mixtures, tends to reduce mechanical strength.

Resende [20] evaluated the compression strength of mortars with blasted copper slag. For replacements of 25%, 50% and 75% of natural sand, there was a reduction of 11%, 17% and 21.4%, respectively. In the present work, for the same replacement contents, there was a reduction of 23%, 42% and 87%, respectively.

3.3.2 Static Elastic Modulus in Compression

The average values of elastic modulus under compression for the mortar samples studied are shown in Figures 6 and 7.

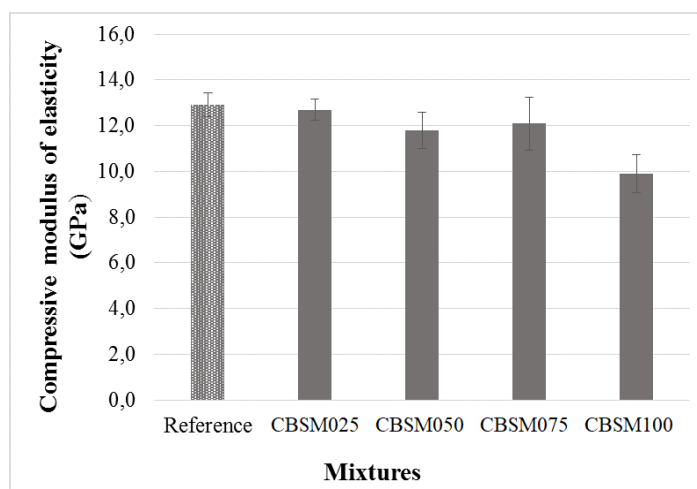


Figure 6. Average values of elastic modulus for samples with coarse blasted slag.

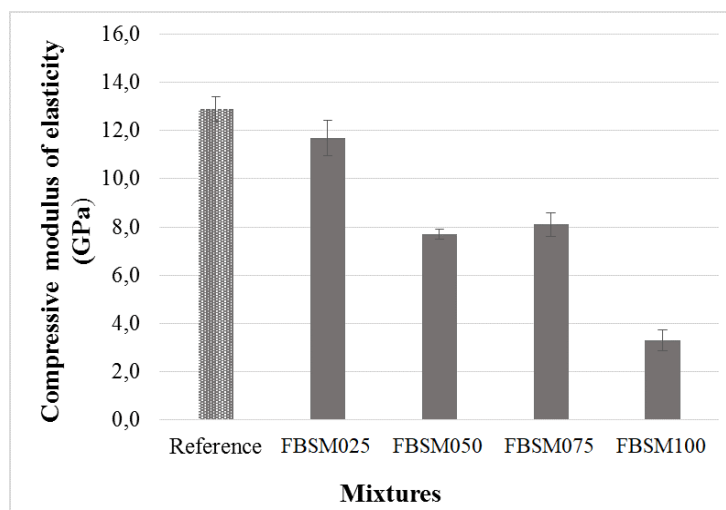


Figure 7. Average values of elastic modulus for samples with fine blasted slag.

The results of elastic modulus tests showed that, for natural aggregate replacement by coarse blasted slag at 25, 50 and 75%, the variations were not significant, as confirmed by the analysis of variance (ANOVA, $F = 4.40$, $F_{crit} = 5.20$, $p = 0.07$). For the mixture with 100% replacement, the elastic modulus was reduced by 22.9%, compared to the reference mixture.

The fine blasted slag mixtures had very strong reductions in the elastic modulus, as ratified by the analysis of variance (ANOVA, $F = 112.47$, $F_{crit} = 5.19$, $p = 4.40E-5$). As for the compressive performance, the presence of organic matter in the fine blasted slag may have caused a decrease in measured performance.

3.3.3 Tensile strength by diametrical compression

The average results for diametrical compression

tensile strength tests are shown in Figures 8 and 9.

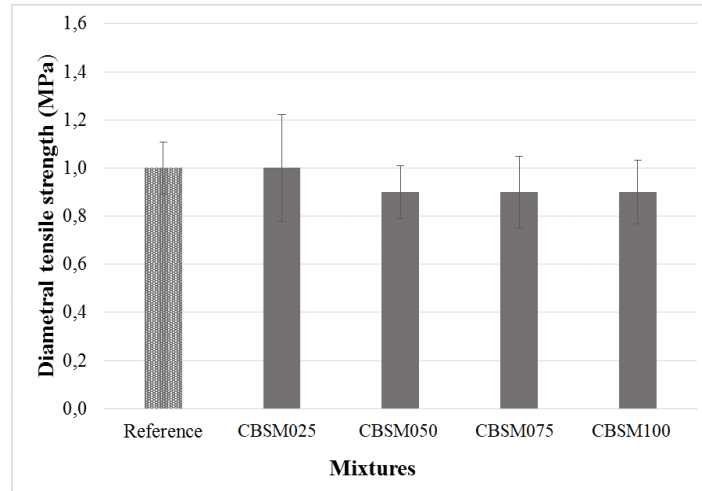


Figure 8. Average values of diametrical tensile strength for samples with coarse blasted slag.

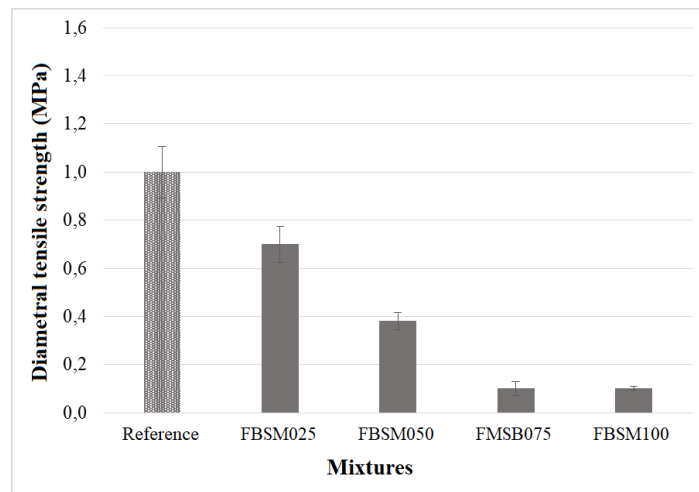


Figure 9. Average values of diametrical tensile strength for samples with fine blasted slag.

There was no significant variation in the diametrical compression tensile comparing the reference mixture with coarse blasted slag mortars (ANOVA, $F = 1.25$, $F_{crit} = 2.76$; $P = 0.31$).

Under diametrical compression tensile, there was practically no significant variation of this property, comparing the mixtures with natural aggregate substituted by coarse blasted slag, in relation to the reference mortar (ANOVA, $F = 1.25$; $F_{crit} = 2.76$; $p = 0.31$).

When natural aggregate was replaced by fine blasted slag, the reductions in tensile strength were significant, reaching a decrease around 90% for the

FBSM100 mixture (ANOVA, $F = 90.46$, $F_{crit} = 2.76$, $p = 1.71E-14$). Contrary to the trend, the FBSM050 mixture showed tensile strength by diametrical compression 50% higher than the reference mortar.

4. CONCLUSIONS

In general, mortars with blasted copper slag, both coarse and fine, required lower water contents, relative to the mass of binders, than the reference mixture. The same occurred with the concretes studied by Anjos [26], whose improvement in the

consistency was attributed to the low water absorption and to the preferentially spherical shape of blasted slag grains.

Porosity measurement tests indicated that the water absorption of mortars with coarse and fine blasted slag had little variation when comparing them with each other and with reference mixture. On the other hand, the void index of mortars with waste showed significantly higher values than the reference mortar.

Bulk specific gravity of coarse blasted slag mortars had intensifying increments and, for fine blasted slag mixtures, the increments were considerable higher. That behavior could be attributed to the greater granular packing, conferred by the presence of finer grains.

Regarding water absorption by capillarity test, coarse blasted slag mortars had very close absorption values and, for mixtures with fine type of slag, maximum absorption increased, as there was an increase in the natural aggregate replacement.

It was verified, by mechanical tests, that the insertion of fine blasted slag caused a considerable decrease in mortars axial compressive strength. This decline was attributed to the fact that, since it has been used as the abrasive material in a superior number of times, there was a great amount of impurities in its composition, such as ink particles, oxides, and hydroxides that formed the corroded layer of the blasted tanks.

In modulus of elasticity tests, it was observed that, for natural aggregate replacement by coarse blasted slag up to 75%, the variations were not significant. However, the modulus of CBSM100 mixture was reduced by 22.9%, compared to reference mortar. Concerning mortars with fine blasted slag, the stiffness reductions were quite intense, a phenomenon that can be explained by the presence of organic matter in the waste, similar to what happened with the compressive strength.

Regarding the tensile strength obtained by the diametrical compression test, it was observed that there was no significant variation of this property in the coarse blasted slags, with only 10% of reduction in the mixtures with 50%, 75% and 100% of natural aggregate replacement by this waste, in relation to the reference mortar. Contrary to what happened with coarse blasted slag mortars, the mixtures with fine blasted slag had significant reductions in tensile

strength, with a maximum reduction of 90% for the FBSM100 mixture.

From the analysis of obtained results, it could be concluded that, for levels between 25 and 50% of natural aggregate replacement by coarse blasted slag, it is possible to indicate the application of mortars studied, considering that, for most mortars, there are not required high levels of resistance and stiffness. Azevedo et al [3] reached a similar result with waste from construction demolition, which results show that it is possible to use it up to 25%, in order to attend standard requirements for mortars.

The use of blasted copper slag in cement mixtures is still incipient in technical literature. However, there are significant recent works where different industrial wastes are used in the production of mortars that are more environmentally friendly and technically acceptable. Amaral et al. [34], using a mathematical model, formulated the best combination of sand and waste from ornamental stone processing to produce mortars. In the same scope, de Azevedo et al [35] also incorporated a valueless material, primary sludgewaste of pulp and paper industry, into mortars, achieving an improvement of their technological, durability and environmental properties.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support of Federal University of Sergipe and FAPITEC/SE (Support Foundation for Research and Innovation of Sergipe).

6. REFERENCES

- [1]. Bongaarts, J. 2016. Slow down population growth. *Nature*, v. 530, p. 409-412.
- [2]. Andrade, J. J. de O. 2018. Performance of rendering mortars containing sludge from water treatment plants as fine recycled aggregate, v. 192, p.159-168.
- [3]. Azevedo, A.R.G.; Cecchin, D.; Carmo, D.F.; Silva, F.C., Campos, C.M.O; Shtrucka, T.G., Marvila, M. T., Monteiro, S.N. 2020. Analysis of the compactness and properties of the hardened state of mortars with recycling of construction and demolition waste (CDW). *Journal of Materials Research and Tecnology*, v. 9, p. 5942-5952.
- [4]. Singh, S.B.; Munjal, P.; Thammishetti, N. 2015. Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar. *Journal of Building Engineering*, v. 4, p. 94-100.

- [5]. Husnain, A.; Qazi, I. A.; Khaliq, W.; Arshad, M. 2016. Immobilization in cement mortar of chromium removed from water using titania nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, v. 172, p. 10-17.
- [6]. Al-Jabri, K. S.; Abdullah, H. A.; Taha, R. 2011. Effect of copper slag as fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete, v. 25, p. 933-938.
- [7]. Khyaliya, R. K.; Kabeer, K. I. S. A.; Vyas, A.K. Evaluation of strength and durability of lean mortar mixes containing marble waste. 2017. *Construction and Building Materials*, v.147. p. 598-607.
- [8]. Martínez, P. S.; Cortina, M. G.; Martínez, F. F.; Sánchez, A. R. 2016. Comparative study of three types of fine recycled aggregates from construction and demolition waste (CDW) and their use in masonry mortar fabrication. *Journal of Cleaner Production*, v.118, p. 162-169.
- [9]. de Azevedo, A. R. G.; Marvila, M. T.; Barroso, L. S.; Zanelato, E. B.; Alexandre, J.; Xavier, G. C.; Monteiro, S. N. 2019. Effect of Granite Residue Incorporation on the Behavior of Mortars. *Materials*, v. 12, p.1449.
- [10]. Marvila, M. T.; de Azevedo, A. R. G.; Alexandre, J.; Colorado, H.; Antunes, P.; Vieira, C. M. F. 2020. Circular economy in cementitious ceramics: Replacement of hydrated lime with a stoichiometric balanced combination of clay and marble waste. *Applied Ceramic Technology*.
- [11]. de Azevedo, A. R. G.; Marvila, M. T.; Tayeh, B. A.; Cecchin, D.; Pereira, A. C.; Monteiro, S. N. 2020. Technological performance of açai natural fibre reinforced cement-based mortars. *Journal of Building Engineering*, v. 33, p. 101675.
- [12]. Marvila, M. T.; Alexandre, J.; de Azevedo, A. R. G.; Zanelato, E. B. 2019. Evaluation of the use of marble waste in hydrated lime cement mortar based. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 21, p. 1250-1261.
- [13]. Marvila, M. T.; Alexandre, J.; Azevedo, A. R. G.; Zanelato, E. B.; Xavier, G. C.; Monteiro, S. N. 2019. Study on the replacement of the hydrated lime by kaolinitic clay in mortars. *Advances in Applied Ceramics*, v. 118, p. 373-380.
- [14]. Madheswaran, C. K.; Ambily, P. S.; Dattatreya, J. K.; Rajamane, N. P. 2014. Studies of use of copper slag as replacement material for river sand in building construction. *Journal of The Institution of Engineers*, v. 95 (3), p. 169-177.
- [15]. Mithun, B. M.; Narasimhan, M. C. 2016. Performance of alkali active slag concrete mixes incorporating copper slag as fine aggregate. *Journal of Cleaner Production*, v.112, p. 837-844.
- [16]. Prem, P. R.; Verma, M.; Ambily, P. S. 2018. Sustainable cleaner production of concrete with high volume copper slag. *Journal of Cleaner Production*, v.193.
- [17]. Nazer, A. S.; Pavez, O.; Rojas, F. 2012. Use of copper slag in cement in cement mortars. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 65(1), p. 87-91.
- [18]. Gorai, B.; Jana, R. K.; Premchand, 2003. Characteristics and utilization of copper slag – a review. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 39, n. 4, p. 299-313.
- [19]. DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Brasileiro (Brazilian Mineral Yearbook). 2016. Brasília-DF. Available in: <http://www.dnpm.gov.br>. Accessed in: 23/07/2018.
- [20]. Resende, C. M. A., 2009. Estudo da viabilidade de incorporação de escória de cobre como agregado fino em produtos de construção (Study of copper slag incorporation viability as fine aggregate for construction products). 134 pp. Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- [21]. Dung, T.T.T.; Cappuyns, V.; Swennen, R.; Vassilieva, E.; Phung, N.K. 2014. Leachability of arsenic and heavy metals from blasted copper slag and contamination of marine sediment and soil in Ninh Hoa District, South Central of Vietnam. *Applied Geochemistry*, v. 44, p.80-92.
- [22]. ABNT. NBR 11579, 2013. Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (Portland cement – Determination of fineness index by means of the 75 µm sieve). Rio de Janeiro.
- [23]. ABNT NBR 16605, 2017. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica (Portland cement and other powdered material – Determination of density). Rio de Janeiro.
- [24]. ABNT NBR NM 52, 2009. Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente (Fine aggregate – Determination of the bulk specific gravity and apparent specific gravity). Rio de Janeiro.
- [25]. ABNT NBR NM 248, 2003. Agregados – Determinação da composição granulométrica (Aggregates – Sieve analysis of fine and coarse aggregates). Rio de Janeiro.
- [26]. Anjos, M.A.G.; Ssales, A.T.C.; Andrade, N. 2017. Blasted copper slag as fine aggregate in Portland

- cement concrete. *Journal of Environmental Management*, v. 196, p. 607-613.
- [27]. Schlesinger, M. E.; King, M. J.; Sole, K.C.; Davenport, W. G. 2011. Chapter 1 – Overview. *Extractive Metallurgy of Copper*, 5 ed., p. 1-12
- [28]. ABNT NBR 13276, 2016. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência (Mortars applied on walls and ceilings – Determination of the consistence index). Rio de Janeiro.
- [29]. ABNT NBR 13279, 2005. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão (Mortars applied on walls and ceilings – Determination of the flexural and the compressive strength in the hardened stage). Rio de Janeiro.
- [30]. ABNT NBR 8522, 2017. Concreto – Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão (Concrete – Determination of the elasticity modulus by compression). Rio de Janeiro.
- [31]. ABNT NBR 7222, 2011. Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos (Concrete and mortar – Determination of the tension strength by diametrical compression of cylindrical test specimens). Rio de Janeiro.
- [32]. ABNT NBR 9778, 2009. Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica (Hardened mortar and concrete – Determination of absorption, voids and specific gravity). Rio de Janeiro.
- [33]. ABNT NBR 9779, 2012. Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade (Mortar and hardened concrete – Determination of water absorption by capillarity). Rio de Janeiro.
- [34]. Amaral, L. F.; Delaqua, G. C. G.; Nicolinte, M.; Marvila, M. T.; de Azevedo, A. R. G.; Alexandre, J.; Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N. 2020. Eco-friendly mortars with addition of ornamental stone waste – A mathematical model approach for granulometric optimization. *Journal of Cleaner Production*, v. 248, p. 119283.
- [35]. de Azevedo, A. R. G.; Alexandre, J.; Marvila, M. T.; Xavier, G. C.; Monteiro, S. N.; Pedroti, L. G. 2020. Technological and environmental comparative of the processing of primary sludge waste from paper industry for mortar. *Journal of Cleaner Production*, v. 10, p. 119336.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

RAFAELA LIMA SANTOS MELO is currently a doctoral student at the Graduate Program in Materials Science and Engineering (P²CEM). Graduated in Civil Engineering from the Federal University of Sergipe (2013). Master in Civil Engineering from the Federal University of Sergipe (2017). Postgraduate degree in Work Safety Engineering from the Sergipe School of Administration and Business (2016). She has experience in Civil Engineering, with emphasis on Construction Materials. Acts as a Judicial Expert at the Regional Labor Court of the 20th Region - Sergipe, carrying out inspections and preparing reports of unhealthy and hazardous labor lawsuits. (ORCID: 0000-0001-8083-1370)

ANGELA TERESA COSTA SALES is Civil Engineer, holds a master's degree in Development and Environment from Federal University of Sergipe (2001) and a doctorate in Civil Engineering from Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (2006). Full Professor at Federal University of Sergipe. Has experience in Civil Engineering, focusing on Construction Materials and Components, acting on the following topics: non-conventional building materials, bamboo pulp, cementitious composites, vegetable fibers, fiber cement, waste utilization.

DANIEL COSTA SALES is Graduated in Civil Engineering from Federal University of Sergipe (2018). He is currently studying for a Master's degree in Structural Engineering at São Carlos School of Engineering at the University of São Paulo EESC/USP (2019-2021), developing research in the field of computational mechanics, with focus on the Generalized Finite Element Method (MEFG) and its stability numerical.

ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA is Graduated in Chemical Engineering (1996) from the Federal University of Rio Grande do Norte, Master's (2008) and Ph.D. (2010) in Materials Science and Engineering from the same institution. She is currently associate Professor II at Federal University of Sergipe. Has experience in Materials and Metallurgical Engineering, with emphasis on non-metallic materials, acting on the following topics: refractory ceramics, cement matrix composites, synthesis of functional ceramics and reuse of industrial waste in ceramic matrix. (ORCID: 0000-0002-2726-1863).

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de tres (3) meses, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su

versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión final de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 15 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/about/payment>

El sometimiento para evaluación de un trabajo tendrá un costo de US\$ 5 que deberán ser cancelados al enviar el manuscrito por medio de Pay Pal. Tal contribución no garantizará de ninguna manera la aceptación del trabajo, que estará dada posteriormente por los méritos del mismo. No obstante, si el artículo es aceptado este monto sería considerado en el pago final total del artículo, pero en ningún caso reembolsable si el resultado es de rechazo.

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Los autores deben asegurarse de disponer de esos fondos en el momento de enviar el manuscrito, por lo que deberán hacer entrega de una carta compromiso de pago al momento de introducir un artículo.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en *itálicas* tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pto, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pto una vez definido el tamaño definitivo.

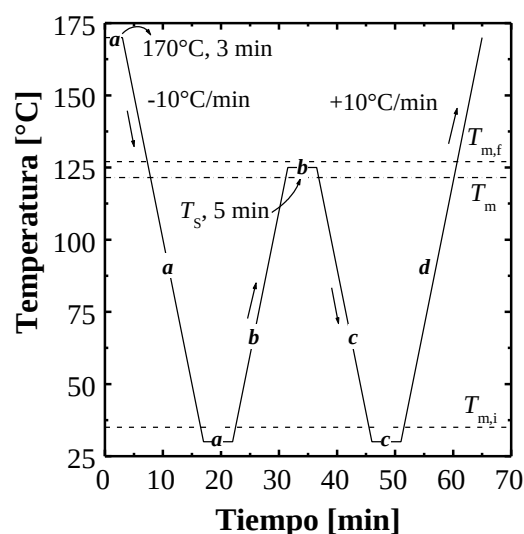


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en *itálica* y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin *itálica* (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

<i>Propiedades</i>	<i>PET-1</i>	<i>PET-2</i>	<i>PET-3</i>
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

Para agregar después de las referencias Bibliográficas los autores deberán enviar una breve reseña curricular de cada uno, en el mismo idioma del trabajo. La mini biografía debe especificar en menos de 80 palabras lo siguiente: **ORCID (obligatorio)**, grados académicos, institución donde los obtuvo, actual afiliación institucional y líneas de investigación. La misma podrá ir acompañada de una Foto (opcional según decidan los autores).

6.- REFERENCIAS

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

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

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

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

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

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

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

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.

- [6]. Norma ASTM D 790-02, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES (Foto opcional según decidan los autores)

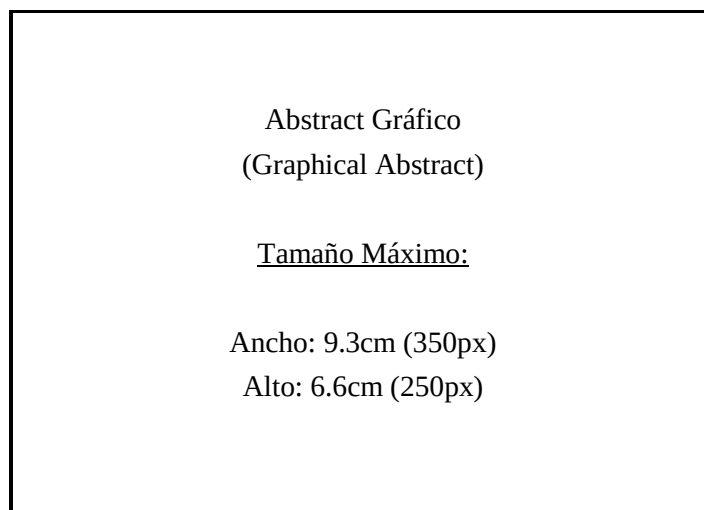
Ejemplo:



FLORENCE CROISIER recibió su MSc en Ciencias Químicas por la University of Liège (ULg, Belgium) en 2007. Ella está finalizando su Ph.D. bajo la supervisión del Profesor C. Jérôme en el Center for Education and Research on Macromolecules (ULg, Belgium). Su investigación se enfoca en la preparación de Quitosano en forma de nanofibras con estructura multicapa, utilizando una combinación de electrospinning y otras técnicas de deposición. (ORCID: 0000-0003-4255-6106)

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

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



ENVÍO DEL MANUSCRITO

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

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; si el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de tres (3) meses, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en el volumen final de la revista.

3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REDIB: Forma parte de la Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico.
- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.

4. PERIODICIDAD

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

5. CODIGO DE ETICA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. TRANSFERENCIA DE DERECHOS DE AUTOR

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

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

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

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